

05,06

Кристаллическая и электронная структура композитного соединения $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$ по данным рентгеновской дифракции и рентгеноэлектронной спектроскопии

© К.А. Гуглев¹, А.Т. Козаков², А.Г. Кочур¹, А.В. Никольский², А.Г. Рудская³

¹ ФГБОУ ВО «Ростовский Государственный Университет Путей Сообщения»,
Ростов-на-Дону, Россия

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

³ Южный Федеральный Университет,
Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: googlev@rambler.ru, kozakov_a@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2024 г.

Принята к публикации 31 декабря 2024 г.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено отношение долей трехвалентного и четырехвалентного марганца $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в керамическом композитном соединении $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$. Профили рентгеновских фотоэлектронных $\text{La}3d$ -, $\text{La}4d$ -, $\text{Fe}2p$ - и $\text{Mn}2p$ -спектров рассчитаны в приближении изолированного иона с учетом мультиплетного расщепления в конечном состоянии фотоионизации. Получено хорошее согласие с экспериментом

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, валентное состояние, мультиплетное расщепление, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59984.348

1. Введение

Мультиферроиками принято называть материалы, одновременно обладающие магнитным, сегнетоэлектрическим и сегнетоэластическим параметрами порядка, между которыми имеется взаимосвязь [1]. Интерес к мультиферроикам вызван, в первую очередь, возможностью их практического применения. В случае, например, сосуществования сегнетоэлектрического и магнитного порядков в таких материалах имеется возможность изменять магнитные свойства, при воздействии на поляризацию электрическим полем и, наоборот. Данное свойство открывает широкие перспективы применения подобных материалов в электронике. Поэтому исследование особенностей электрической и магнитных систем в мультиферроиках и их проявления в различных важных для практического приложения эффектах является важной фундаментальной научной задачей.

Наиболее широко исследуемыми мультиферроиками являются оксиды со структурой перовскита с общей формулой ABO_3 . Одними из наиболее хорошо изученных разными методами соединений этого типа являются феррит висмута BiFeO_3 и манганит лантана LaMnO_3 .

Феррит висмута BiFeO_3 (BFO) относится к ромбоэдрически искаженным перовскитам (группа симметрии $R3c$); он обладает электрическим дипольным дальнедействующим упорядочением при комнатной температуре [2–5]. Его сегнетоэлектрические свойства сохраняются при температурах, по разным данным, до $T_c \approx 1103 \text{ K}$ [6], или $T_c \approx 1123 \text{ K}$ [7]. Однако спи-

ральное магнитное упорядочение ионов Fe^{3+} в направлении $[111]$ сохраняется при значительно более низких температурах, $T_N \approx 640 \text{ K}$ [8].

Валентное состояние ионов железа в BFO и соединений на его основе, полученных легированием двухвалентными ионами бария, кальция или стронция являлось предметом дискуссий [9–11], пока в [12] не было достаточно строго показано, что BFO содержит только трехвалентное железо при условии, что в кристаллической структуре материала нет кислородных вакансий. В случае же, когда в кристаллической структуре BFO появлялись кислородные вакансии, в образцах появлялись ионы Fe^{2+} , что было зафиксировано по характерному изменению рентгеноэлектронного $\text{Fe}2p$ -спектра [9].

Манганит лантана LaMnO_3 (LMO), в зависимости от вида и концентрации дефектов, при комнатной температуре характеризуется либо орторомбическими фазами ($Pnma$ или $Pbnm$), либо ромбоэдрической фазой $R3c$. LaMnO_3 является одновременно изолятором и антиферромагнетиком [13] благодаря сверхобменной связи между ионами Mn^{3+} , а его значение температуры T_N составляет $\approx 480 \text{ K}$ [14–16].

Вместе с тем, многочисленные твердые растворы на основе LaMnO_3 не только проявляют свойства, характерные для мультиферроиков, но и обладают колоссальной магниторезистивностью. Валентное состояние ионов марганца в LMO и соединениях, полученных на его основе путем частичного замещения трехвалентного иона лантана трехвалентным ионом висмута $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ или двухвалентным ионом $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$

($B = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) также является предметом многочисленных обсуждений [11,17]. В работе [18] на примере соединения YMnO_3 было установлено влияние температуры на валентное состояние марганца: термическая обработка образца, первоначально содержащего только ионы Mn^{3+} , приводила к появлению в решетке кристалла дополнительно ионов Mn^{4+} .

Еще одним уникальным соединением, является гетероструктура BFO/LMO [19,20]. В работе [19] авторы показали, что композитные соединения BFO/LMO содержат в составе фазорасслоенные соединения BiFeO_3 и LaMnO_3 . Фаза BiFeO_3 имеет ромбоэдрическую структуру $R\bar{3}c$, а фаза LaMnO_3 ромбическую структуру $Pnma$. При этом в композитных материалах BFO/LMO, структура $Pnma$ показывает небольшое уменьшение размера элементарной ячейки. В [19,20] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии также исследовано и валентное состояние ионов Fe и Mn в композитных соединениях BFO/LMO. Авторы оспорили возможность появления избыточного магнитного момента, обусловленного сосуществованием зарядовых состояний $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ или $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ за счет образования кислородных вакансий. По их мнению, ионы Mn и Fe в соединении BFO/LMO находятся только в $3+$ зарядовом состоянии [19,20].

Принято считать, что уникальные свойства мультиферроиков со структурой перовскита, в состав которых входит редкоземельный элемент и переходной металл, обусловлены полностью или частично локальными магнитными моментами ионов с $3d$ - (переходные металлы), $4f$ - и $5f$ - (редкоземельные элементы) оболочек и их взаимодействием с коллективизированными электронами внешних оболочек. С этим пониманием связан тот интерес, который проявляется в работах, обсуждающих природу этого явления, к вопросу о валентности марганца или железа и ее роли в уникальности свойств этих материалов. Учитывая отсутствие единой теории для описания свойств таких материалов, важным и актуальным является вопрос об определении валентности ионов марганца и железа в соединениях BFO и LMO и различных соединениях, полученных на их основе. Наши предыдущие исследования железосодержащих [10,12] и марганецсодержащих [11,17,21] мультиферроиков продемонстрировали возможность определения валентного состояния ионов переходных металлов по $\text{Fe}2p$ - и $\text{Mn}2p$ -рентгеновским фотоэлектронным спектрам.

Целью настоящей работы является изучение кристаллической структуры, элементного состава и валентного состояния катионов композитного соединения $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$ методами рентгеноэлектронной спектроскопии и рентгеновской дифракции.

2. Экспериментальная часть

2.1. Подготовка образца

Образец $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$ приготовлен методом двухступенчатого твердофазного синтеза из стехио-

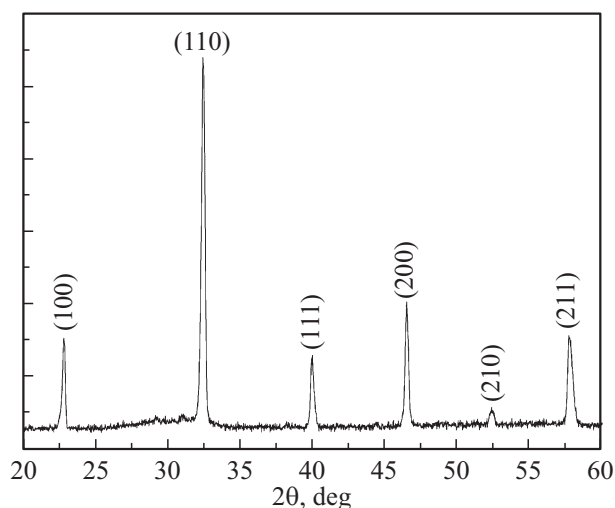


Рис. 1. Фрагмент рентгенодифракционного профиля керамического образца $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$ при комнатной температуре. Индексы Миллера приведены для кубической фазы $Pn\bar{3}m$.

метрической смеси оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 (химическая чистота всех оксидов не менее 99,9%) при температурах $T_1 = 750^\circ\text{C}$ ($\tau = 4\text{ h}$) и $T_2 = 950^\circ\text{C}$ ($\tau = 4\text{ h}$).

2.2. Данные рентгеновской дифракции

Рентгенодифракционные данные получены на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием отфильтрованного $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения с θ - 2θ -сканированием в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Уточнение структуры выполнено при помощи полнопрофильного метода Ритвелда с использованием программы FullProf с применением функции псевдофойгта для подгонки рефлексов.

Проведен анализ рентгенодифракционного профиля керамического образца $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$ при комнатной температуре. По форме и расщеплению рентгенодифракционных отражений видно (рис. 1), что образец $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$ можно характеризовать кубической фазой с пространственной группой симметрии $Pm\bar{3}m$ (№ 221). Все отражения являются одиночными, и соответствуют кубической перовскитовой фазе, характерной для высокотемпературной фазы манганита лантана.

Параметры кубической ячейки $a = 3.910 \text{ \AA}$ ($\Delta a = 0.001 \text{ \AA}$), $V = 59.75 \text{ \AA}^3$ ($\Delta V = 0.02 \text{ \AA}^3$). Позиции атомов (в долях ячейки): Bi/La ($1a: 0, 0, 0$); Fe/Mn ($1b: 0.5, 0.5, 0.5$); O ($3c: 0.5, 0.5, 0$).

Так как экспериментальный объем ячейки $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$ меньше объем ячейки для чистого BiFeO_3 , но больше объема чистого LaMnO_3 , $62.45 > 59.75 > 58.57 \text{ \AA}^3$, можно утверждать, что ионы La^{3+} и Mn^{3+} встраиваются в катионные А и В подрешетки феррита висмута, замещая ионы Bi^{3+} и Fe^{3+} .

2.3. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Подготовка поверхности исследуемого образца $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$ для рентгеноэлектронных исследований проводилась механическим соскабливанием алмазным скребком при давлении 10^{-6} Па в камере подготовки анализатора. Спектры внутренних уровней $\text{Fe}2p$ -, $\text{Mn}2p$ -, $\text{La}4d$ -, $\text{La}3d$ -, $\text{Bi}4f$ -, $\text{O}1s$ - и $\text{C}1s$ - были получены с использованием монохроматизированного рентгеновского излучения $\text{AlK}\alpha$ с энергией 1486.6 eV на системе анализа поверхности с рентгеновским микрозондом ESCALAB 250. Размер рентгеновского пятна на образце составлял $500\text{ }\mu\text{m}$. Спектры были получены с шагом 0.1 eV. Положительная зарядка образца во время спектральных измерений корректировалась дополнительным облучением поверхности образца пучками медленных электронов. Калибровка шкал энергий связи спектров РФЭС проводилась по линии $\text{C}1s$ углерода, энергия связи которой была принята равной 285 eV.

Элементный состав образцов определен по интенсивностям $\text{Mn}2p$ -, $\text{Fe}2p$ -, $\text{La}4d$ -, $\text{Bi}4f$ - и $\text{O}1s$ -рентгеновских фотоэлектронных линий с использованием программного обеспечения системы ESCALAB 250. Учитывая наличие нескольких компонент в интенсивности аналитической линии $\text{O}1s$, для определения атомных концентраций была использована следующая процедура. Для каждого образца выполнена серия определений концентраций элементов с фиксированными входными интенсивностями линий $\text{Mn}2p$, $\text{Fe}2p$, $\text{La}4d$, $\text{Bi}4f$ и различными интенсивностями основной компоненты линии $\text{O}1s$, относящейся к кислороду, встроенному в кристаллическую решетку образца.

Концентрации элементов были рассчитаны в рамках стандартного подхода [22,23] с помощью соотношения:

$$C_i(\text{at. \%}) = \frac{I_i / (I_i^\infty T(E_i))}{\sum_j I_j / (I_j^\infty T(E_j))} \times 100\%. \quad (1)$$

Здесь I_i — интегральные интенсивности аналитических линий РФЭС, а I_i^∞ — эмпирически полученные коэффициенты атомной чувствительности для РФЭС [24], $T \sim E_{\text{kin}}^{-1/2}$ это аппаратный коэффициент, который учитывает зависимость коэффициента пропускания анализатора энергии от кинетической энергии электрона [23,24]. Фон был отсечен по методу Ширли [22].

Профили $\text{Mn}2p_{3/2,1/2}$ рентгеновских фотоэлектронных спектров показывают, что исследуемые образцы содержат ионы марганца разного заряда: Mn^{3+} и Mn^{4+} [11,21,25]. По профилям $\text{Mn}2p_{3/2,1/2}$ спектров в соответствии с методикой [26,27] были определены относительные доли ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в исследуемых образцах. Метод определения относительных долей ионов описан в следующем разделе. Знание атомных концентраций и зарядов ионов позволило определить баланс зарядов Δ_{el} , т.е. сумму зарядов всех катионов (Bi^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Mn^{3+} и Mn^{4+}) и анионов (O^{2-}) в структурной единице образца. На рис. 2, *a*, *b*, *c* показаны

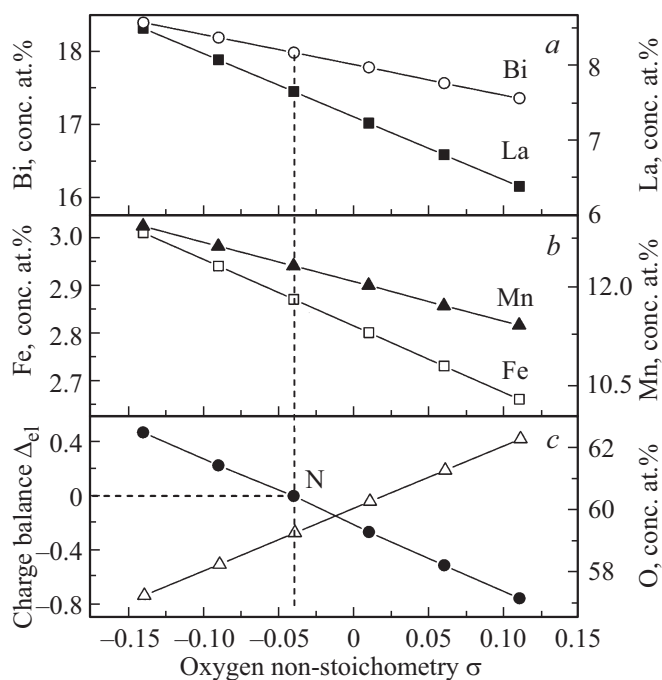


Рис. 2. Концентрации элементов, рассчитанные для образца $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$ и суммарный заряд Δ_{el} всех ионов в структурной единице соединения при различных значениях параметра нестехиометрии σ . Концентрации элементов в образце определены при $\Delta_{\text{el}} = 0$. Соответствующий параметр нестехиометрии $\sigma = -0.04$.

рассчитанные зависимости концентраций элементов от параметра нестехиометрии кислорода σ для образца $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$. На рис. 2, *c* показана зависимость баланса заряда Δ_{el} от σ .

Согласно методике, предложенной в работах [26,27], элементный состав образца определяется для такого значения σ , при котором структурная единица образца электрически нейтральна. Требование электронейтральности образца удовлетворяется, если на рис. 2, *c* выбрать значение σ , которое соответствует $\Delta_{\text{el}} = 0$ (точка N на рис. 2, *c*). Вертикальная прямая линия, проходящая через точку N, пересечется с графиками концентраций Mn, Fe и Bi; эти точки пересечения дают искомые концентрации элементов. Концентрации ионов, рассчитанные таким образом для исследуемых в настоящей работе образцов, приведены в таблице.

Концентрации ионов и формульный состав образца $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$ полученный из условия электронейтральности образца (РФЭС)

Образец	$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3+\sigma}$				
	La	Bi	Mn	Fe	O
Концентрация, at. %	8.16	17.43	12.31	2.87	59.23
Формульный состав	$\text{Bi}_{17.43}\text{La}_{8.16}\text{Fe}_{2.87}\text{Mn}_{12.31}\text{O}_{59.23}$				

3. Обсуждение результатов

На рис. 3 показаны рентгеновские фотоэлектронные спектры уровней $O1s$ и $Bi4f$ в образце $Bi_{17.43}La_{8.16}Fe_{2.87}Mn_{12.31}O_{59.23}$ после вычитания фона. Видно, что спектр $1s$ -уровня кислорода имеет две компоненты, обозначенные А-529.4 еВ и В-531 еВ. Компоненту с энергией связи 529.4 еВ мы относим к кислороду, входящему в кристаллическую решетку исследуемого соединения. Компонента с энергией связи 531 еВ относятся к адсорбированному кислороду или ОН группам [28–31].

Спектр $Bi4f$ представляет собой дублет, состоящий из двух пиков $Bi4f_{7/2}$ и $Bi4f_{5/2}$ разделенных энергетическим интервалом в 5.2 еВ за счет спин-орбитального расщепления $4f$ -уровня. Более интенсивная линия $Bi4f_{7/2}$ имеет энергию связи 158.8 еВ, а менее интенсивный пик $Bi4f_{5/2}$ имеет энергию связи 164 еВ. Такие значения энергии связи характерны для висмута, связанного с кислородом в кристаллической решетке, и соответствуют Bi в трехвалентном состоянии [23].

На рис. 4, *a, b* представлены $La4d$ и $La3d$ спектры образца $Bi_{17.43}La_{8.16}Fe_{2.87}Mn_{12.31}O_{59.23}$ и на панели *c* $La3d$ спектр для соединения La_2O_3 [21].

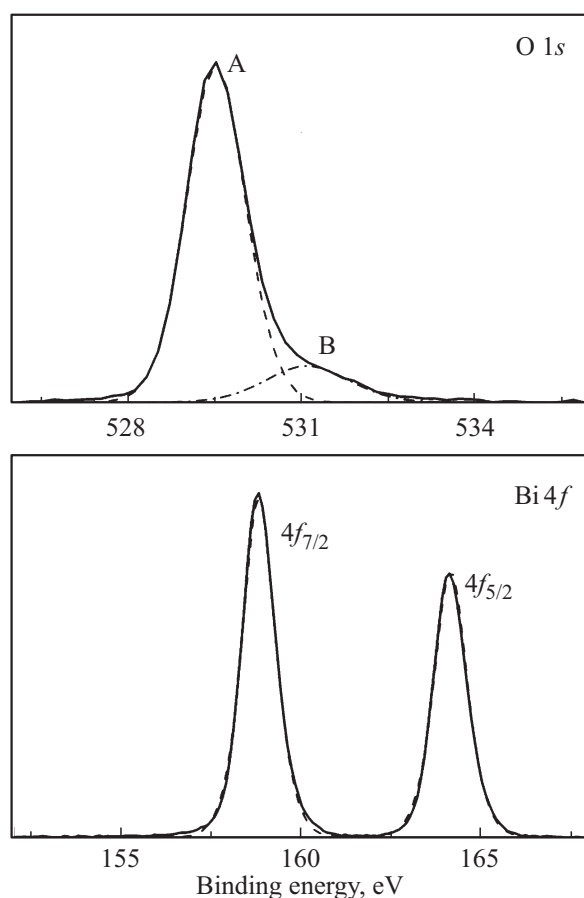


Рис. 3. $Bi4f$ - и $O1s$ — рентгеновские фотоэлектронные спектры композитного образца $Bi_{17.43}La_{8.16}Fe_{2.87}Mn_{12.31}O_{59.23}$.

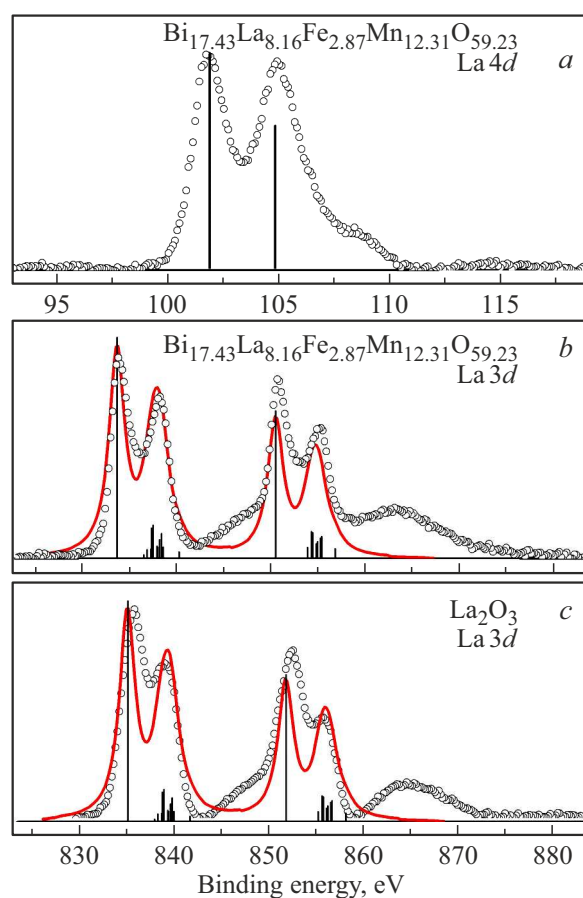


Рис. 4. Спектры $La3d$ -, $La4d$ -уровней для композитного соединения $Bi_{17.43}La_{8.16}Fe_{2.87}Mn_{12.31}O_{59.23}$ и спектр $La3d$ -уровня для соединения La_2O_3 [21]. Круги — эксперимент, столбики и сплошная линия — расчет.

$La4d$ — рентгеновский фотоэлектронный спектр, представленный на рис. 4, *a*, представляет собой спин-дублет. Более интенсивная линия $La4d_{5/2}$ имеет энергию связи 102 еВ, а менее интенсивная линия $La4d_{3/2}$ — 104.9 еВ. Вертикальные столбики представляют результаты расчета для иона La^{3+} .

Представленный на рис. 4, *b* экспериментальный спектр $La3d$ исследуемого соединения $Bi_{17.43}La_{8.16}Fe_{2.87}Mn_{12.31}O_{59.23}$ (круги) сопоставлен со спектром иона La^{3+} , рассчитанным в [21] с учетом сателлитов переноса заряда. Видно, что расчетный $La3d$ -спектр хорошо воспроизводит основные особенности экспериментального спектра. Отметим также, что $La3d$ -спектр для $Bi_{17.43}La_{8.16}Fe_{2.87}Mn_{12.31}O_{59}$, полученный в настоящей работе, хорошо согласуется со спектрами соединений La_2O_3 и $Bi_{0.17}La_{0.54}Mn_{0.88}O_{3.40}$, полученными ранее в [21], в которых лантан находится в трехвалентном состоянии. Спектр La_2O_3 воспроизведен на рис. 4, *c*.

Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что лантан в соединении $Bi_{17.43}La_{8.16}Fe_{2.87}Mn_{12.31}O_{59.23}$ находится в зарядовом состоянии $3+$.

На рис. 5, *a* представлен экспериментальный рентгеноэлектронный Fe2*p*-спектр, полученный с поверхности композитного соединения $\text{Bi}_{17.43}\text{La}_{8.16}\text{Fe}_{2.87}\text{Mn}_{12.31}\text{O}_{59.23}$. Из рис. 5, *a* видно, что экспериментально полученный рентгеновский фотоэлектронный спектр 2*p*-уровня железа для образца $\text{Bi}_{17.43}\text{La}_{8.16}\text{Fe}_{2.87}\text{Mn}_{12.31}\text{O}_{59.23}$ имеет два максимума А и С отвечающие Fe2*p*_{3/2} и Fe2*p*_{1/2}, спин-дублетным уровням, а также сателлиты переноса заряда, обозначенные В и D. Главный максимум А-Fe2*p*_{3/2} спектра для соединения $\text{Bi}_{17.43}\text{La}_{8.16}\text{Fe}_{2.87}\text{Mn}_{12.31}\text{O}_{59.23}$ имеет энергию 710.5 eV. Такое значение энергии связи, а главное, наличие характерного сателлита переноса заряда В на расстоянии 8.3 eV от основной линии А соответствуют иону железа в трехвалентном состоянии.

На рис. 5, *b* представлен экспериментальный рентгеноэлектронный 2*p*-спектр монокристалла $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, в котором ионы железа находятся в трехвалентном состоянии. На рис. 5 2*p*-спектры $\text{Bi}_{17.43}\text{La}_{8.16}\text{Fe}_{2.87}\text{Mn}_{12.31}\text{O}_{59.23}$ и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ сопоставлены с рассчитанным в работе [12] Fe2*p*-спектром иона Fe^{3+} . В расчете [12] учтены спин-орбитальное расщепление 2*p*-уровня, мультиплетное расщепление за счет взаимодействия электронов 3*d*-подоболочки с 2*p*-вакансией, сателлиты переноса заряда и расщепление уровней за счет кристаллического поля атомов окружения в октаэдрической координации. Хорошее соответствие полученного 2*p*-спектра расчету и согласие с формой Fe2*p*-спектра трехвалентного железа для монокристалла $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ подтверждают вывод о том, что ионы железа в соединении $\text{Bi}_{17.43}\text{La}_{8.16}\text{Fe}_{2.87}\text{Mn}_{12.31}\text{O}_{59.23}$ находятся в состоянии Fe^{3+} .

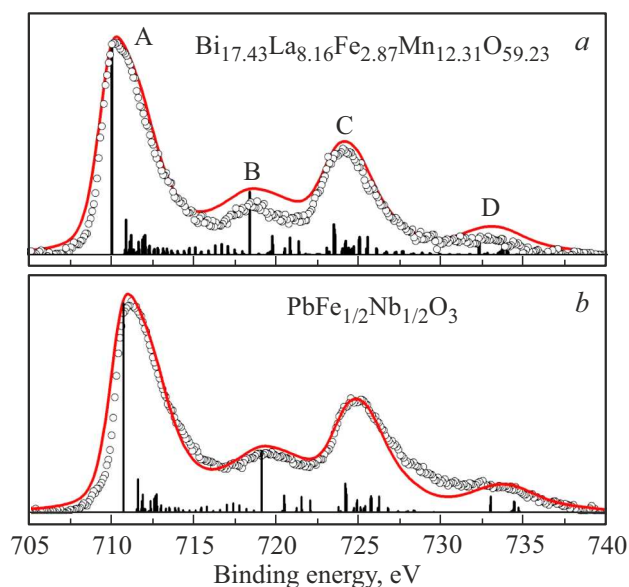


Рис. 5. Спектры Fe2*p*-уровня для композитного соединения $\text{Bi}_{17.43}\text{La}_{8.16}\text{Fe}_{2.87}\text{Mn}_{12.31}\text{O}_{59.23}$ и монокристалла $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. Кружки — эксперимент, столбики и сплошная линия — расчет для иона Fe^{3+} [12].

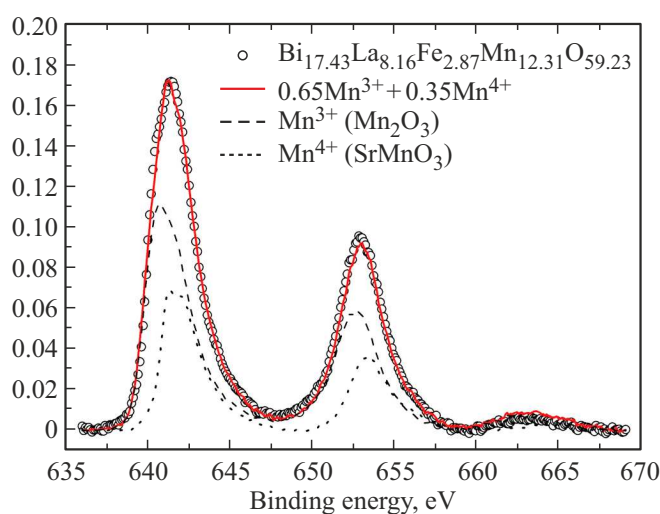


Рис. 6. Экспериментальный Mn2*p*-спектр образца $\text{Bi}_{17.43}\text{La}_{8.16}\text{Fe}_{2.87}\text{Mn}_{12.31}\text{O}_{59.23}$ (кружки) и суперпозиция 2*p*-спектров Mn^{3+}O_3 и $\text{SrMn}^{4+}\text{O}_3$ (сплошная линия). Штриховая и пунктирная линии показывают вклады компонентов Mn^{3+} и Mn^{4+} соответственно.

На рис. 6 приведен экспериментальный Mn2*p*-спектр соединения $\text{Bi}_{17.43}\text{La}_{8.16}\text{Fe}_{2.87}\text{Mn}_{12.31}\text{O}_{59.23}$ и результаты его разложения на компоненты, соответствующие 2*p*-спектрам Mn^{3+} и Mn^{4+} ионов. В качестве базисных спектров разложения взяты спектры Mn_2O_3 (Mn^{3+}) и SrMnO_3 (Mn^{4+}), нормированные на одинаковую интегральную интенсивность. Экспериментальные профили Mn2*p*-спектров в соединениях Mn_2O_3 с трехвалентным ионом марганца и SrMnO_3 с четырехвалентным ионом марганца были получены в работах [11,21,25].

Подгонка спектра проводилась на спектральном участке, захватывающем только Mn2*p*_{3/2} пик, тем не менее получено хорошее соответствие синтезированного спектра экспериментальному на всем спектральном интервале. Отметим также, что при оптимизации вкладов спектров трех- и четырехвалентного ионов Mn на оптимизируемые вклады не накладывалось никаких ограничений. При этом сумма оптимальных вкладов спектров Mn^{3+} и Mn^{4+} оказалась равной 1, что говорит о достаточной надежности использованной процедуры.

Доли трехвалентного и четырехвалентного ионов марганца для соединения $\text{Bi}_{17.43}\text{La}_{8.16}\text{Fe}_{2.87}\text{Mn}_{12.31}\text{O}_{59.23}$, полученные в результате разложения спектра, составили 0.65 и 0.35, соответственно.

4. Заключение

Синтезировано соединение $\text{Bi}_{17.43}\text{La}_{8.16}\text{Fe}_{2.87}\text{Mn}_{12.31}\text{O}_{59.23}$. Методом рентгеновской дифракции исследованы параметры элементарной ячейки. Элементный состав, определенный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показывает наличие в образце $\text{Bi}_{17.43}\text{La}_{8.16}\text{Fe}_{2.87}\text{Mn}_{12.31}\text{O}_{59.23}$ небольшого дефицита по

кислороду $\sigma = -0.04$. Анализ профиля Fe2p-спектра показал наличие в образце только трехвалентного железа. При этом анализ профиля Mn2p спектра показал наличие в образце как трех-, так и четырехвалентных ионов. Доли ионов Mn³⁺ и Mn⁴⁺ составляют 0.65 и 0.35.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г. № FENW-2023-0014).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature*. **442** (17), 759–765 (2006).
- [2] J. Li, Y. Duan, H. He, D. Song. *J. Alloys Compd.* **315**, 259–264 (2001).
- [3] В.И. Торгашев, А.А. Волков, А.А. Буш, Е.С. Жукова, С.Н. Мигунов, А.Н. Лобанов, Б.П. Горшун. *ФТТ* **49**, 1576 (2007). [V.I. Torgashev, A.A. Volkov, A.A. Bush, E.S. Zhukova, S.N. Migunov, A.N. Lobanov, B.P. Gorshunov. *Phys. Solid State* **49**, 1652 (2007)].
- [4] A.J. Jacobson, B.E.F. Fender. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, 844 (1975).
- [5] P. Fisher, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 1931 (1980).
- [6] C. Michel, J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James. *Solid State Commun.* **7**, 701–7 (1969).
- [7] I. Sosnowska, R. Przenioslo, P. Fischer, V.A. Murashov. *J. Magn. Magn. Mater.* **160**, 384–385 (1996).
- [8] A. Biran, P.A. Montano, U. Shimony. *J. Phys. Chem. Sol.* **32**, 327 (1971).
- [9] A. Kania, E. Talik, M. Kruczek. *Ferroelectrics* **391**, 114 (2009).
- [10] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, V.I. Torgashev, A.A. Bush, V.Ya. Shkuratov, S.P. Kubrin, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **189**, 106 (2013).
- [11] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, K.A. Googlev, A.V. Nikolskii, V.I. Torgashev, V.G. Trotsenko, A.A. Bush. *J. Alloys Compd.* **647**, 947 (2015).
- [12] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, K.A. Googlev, A.V. Nikolskii, I.P. Raevski, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **184**, 16–23 (2011).
- [13] Y.D. Zhao, J. Park, R.-J. Jung, H.-J. Noh, S.-J. Oh. *J. Magn. Magn. Mater.* **280**, 404 (2004).
- [14] B.R.K. Nanda, S. Satpathy. *Phys. Rev. B* **79**, 054428 (2009).
- [15] S. Dong, R. Yu, S. Yunoki, G. Alvarez, J.-M. Liu, E. Dagotto. *Phys. Rev. B* **78**, 201102(R) (2008).
- [16] S. Smadici, P. Abbamonte, A. Bhattacharya, X. Zhai, B. Jiang, A. Rusydi, J.N. Eckstein, S.D. Bader, J.-M. Zuo. *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007).
- [17] A.G. Kochur, A.T. Kozakov, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, T.I. Krasnenko. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **185**, 175 (2012).
- [18] A.G. Kochur, A.T. Kozakov, K.A. Googlev, A.V. Nikolskii. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **195**, 1–7 (2014).
- [19] Abdelilah Lahmar, Salah Habouti. Claus-Henning Solterbeck, Mohammed Es-Souni, Brahim Elouadi. *J. Appl. Phys.* **105**, 014111 (2009).
- [20] Shreeja Pillai, Deepika Tripathi, Touseef Ahmad Para, Amitabh Das, T. Shripathi, Vilas Shelke. *J. Appl. Phys.* **120**, 164103 (2016).
- [21] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, V.G. Smotrakov. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **186**, 14 (2013).
- [22] D. Briggsand, M.P. Seach (Eds.), *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, (1983). 533 p.
- [23] В.И. Нефедов. *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия химических соединений*, Химия, Москва, (1984), с. 256.
- [24] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder (Eds.). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation (1979). 190 p.
- [25] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, V.G. Trotsenko, A.V. Nikolskii, M. El Marssi, B.P. Gorshunov, V.I. Torgashev. *J. Alloys Compd.* **740**, 132 (2018).
- [26] N.A. Liedienov, Z. Wei, V.M. Kalita, A.V. Pashchenko, Q. Li, I.V. Fesych, V.A. Turchenko, C. Hou, X. Wei, B. Liu, A.T. Kozakov, G.G. Levchenko. *Appl. Mater. Today* **26**, 101340 (2022).
- [27] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, A.V. Nikolskii, I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, A.A. Gusev, V.P. Isupov, G. Lid, I.N. Zakharchenko. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **239**, 146918 (2020).
- [28] A. Fujimori, M. Sacki, N. Kimizuka, M. Taniguchi, S. Suga. *Phys. Rev. B* **34**, N10, 7318–7328 (1986).
- [29] E. Begreuther, S. Grafström, L.M. Eng, C. Thiele, K. Dörr. *Phys. Rev. B* **73**, 155425 (2006).
- [30] A.E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda, M. Takano. *Phys. Rev. B* **45**, 1561 (1992).
- [31] T. Yamashita, P. Hayes. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2441–2449 (2008).

Редактор Ю.Э. Кумаев