13,07

# Особенности кристаллической структуры Са-замещенных ферритов $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$

© В.Д. Седых<sup>1</sup>, В.С. Русаков<sup>2</sup>, О.Г. Рыбченко<sup>1</sup>, А.М. Гапочка<sup>2</sup>, М.Е. Мацнев<sup>2</sup>, А.А. Топоркова<sup>1</sup>, А.И. Иванов<sup>1</sup>, В.И. Кулаков<sup>1</sup>

Москва, Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2025 г. В окончательной редакции 28 августа 2025 г. Принята к публикации 29 августа 2025 г.

Методами рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии исследованы в зависимости от содержания Са  $(x=0.0,\ 0.3,\ 0.5,\ 0.7,\ 1.0)$  особенности кристаллической структуры Са-замещенного феррита лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ . Изучены как исходно синтезированные образцы, так и после вакуумного отжига при 650°C, когда происходит полный переход ионов  $\text{Fe}^{4+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . При концентрациях Са x<0.5 формируется ромбическая фаза Pbnm, при больших концентрациях (x>0.5) — упорядоченные фазы Гренье ( $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ ) и браунмиллерит ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ). Из низкотемпературных мёссбауэровских данных для всех исследуемых образцов определены доля каждого валентного состояния Fe, количество кислородных вакансий и содержание кислорода. Исходный образец с x=0.5 имеет максимальное количество ионов  $\text{Fe}^{4+}$ . В крайних состояниях, x=0 ( $\text{LaFeO}_3$ ) и x=1 ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ), ионы Fe находятся только в трехвалентном состоянии. Показано, что в исходных образцах с ростом концентрации Са меняется соотношение вкладов в мёссбауэровский спектр от различных структурных состояний ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в сторону кислородных окружений, характерных для вакансионно-упорядоченных фаз. Вакуумный отжиг (когда нет ионов  $\text{Fe}^{4+}$ ) приводит к формированию менее дефектного локального окружения ионов Fe.

**Ключевые слова:** ортоферриты, валентные состояния железа, кислородные вакансии, мёссбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61631.139-25

#### 1. Введение

Перовскитоподобные соединения с гетеровалентным замещением типа  $R_{1-x}A_xBO_{3-\gamma}$ , где R — редкоземельный элемент, A — щелочноземельный элемент (Ва, Са или Sr), B — переходный металл (Fe, Mn, Со или Ni), благодаря своим необычным электрическим, магнитным и каталитическим свойствам являются перспективными материалами в широкой области их применения: в качестве электродов топливных элементов, катализаторов, газовых сенсоров, оптоэлектронных приборов и приборов магнитной памяти [1–6]. Благодаря наличию кислородных вакансий эти соединения также обладают антибактериальными свойствами [7].

В системах  $R_{1-x}A_xBO_{3-\gamma}$  ионы переходных металлов (B) имеют смешанные валентные состояния, что обеспечивает высокую электронную проводимость при комнатной температуре [8]. Смешанное валентное состояние образуется для компенсации зарядового дисбаланса, оно может появляться как при замещении трехвалентного элемента (R) двухвалентным (A), так и при наличии кислородных вакансий. Кислородная нестехиометрия обуславливает высокую ионную проводимость по кислороду.

Антиферромагнетизм в феррите лантана LaFeO<sub>3</sub> является результатом сверхобменного взаимодействия между катионами  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  [9], которое сильнее, чем между ионами  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{4+}$ , а также  $Fe^{4+}$  и  $Fe^{4+}$  [10]. Поэтому наличие Fe<sup>4+</sup> в замещенных ортоферритах приводит к ослаблению антиферромагнитного взаимодействия и, соответственно, к понижению температуры Нееля [11]. Таким образом, большинство особых свойств ортоферритов связано с наличием четырехвалентного железа и кислородных вакансий, содержание и однородность распределения которых, в свою очередь, зависят от ряда факторов: типа и доли замещающего лантан элемента, условий синтеза и последующих термических обработок. Использование вакуумного отжига как инструмента варьирования содержания вакансий позволяет управлять соотношением валентных состояний  $Fe^{3+}$ :  $Fe^{4+}$  вплоть до полного перехода в  $Fe^{3+}$ , когда в решетке остается только кислород, количество которого определяется исключительно долей замещающего элемента [12].

Важную роль в формировании той или иной кристаллической решетки замещенного ортоферрита лантана может играть разница в ионных радиусах La и замещающего элемента. Замещение La приводит к изменению

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,

Черноголовка, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

объема элементарной ячейки в фазах перовскитного типа, может вызывать заметные искажения кристаллической решетки, а также приводить к формированию слоистых упорядоченных фаз. Все эти факторы также влияют на свойства ферритов.

Два крайних состава исследуемой системы — LaFeO<sub>3</sub> и СаFeO<sub>2.5</sub> — содержат ионы железа только в трехвалентном состоянии; при этом в LaFeO<sub>3</sub> все они находятся в октаэдрическом кислородном окружении (координационное число K = 6) тогда как в CaFeO<sub>2.5</sub> существует два кислородных окружения: октаэдрическое (K = 6) и тетраэдрическое (K = 4). Достаточно хорошо изучена структура незамещенных ортоферритов: LaFeO<sub>3</sub> [13,14] и браунмиллеритной фазы CaFeO<sub>2.5</sub> с упорядоченным расположением кислородных вакансий [15,16], а также структура Са-замещенной фазы Гренье LaCa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [17,18]. Замещенные ортоферриты  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$  исследованы в меньшей степени (например, [19]). В особенности это касается систематических исследований — изучения влияния доли замещающего элемента, а также связанного с ней количественного соотношения валентных состояний Fe<sup>3+</sup>: Fe<sup>4+</sup> и содержания кислорода, на структуру и физические свойства.

В наших предыдущих работах [12,20–22] были изучены особенности структуры, в том числе на локальном уровне, а также магнитные свойства ортоферритов системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\gamma}$ , в которой ионный радиус замещающего элемента больше, чем у лантана (1.44 Å для  $\text{Sr}^{2+}$ , 1.36 Å для  $\text{La}^{3+}$  [23]). В настоящей работе в качестве замещающего иона использовался  $\text{Ca}^{2+}$  с меньшим, чем у La, ионным радиусом (1.34 Å), и исследована зависимость кристаллической структуры  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\gamma}$ , содержания кислорода, а также валентных состояний и локального окружения ионов Fe от доли  $\text{Ca}\ x$ ; изучены их изменения после вакуумного отжига.

# 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы сложных оксидов  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$  были получены глицин-нитратным способом с использованием  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (химической чистоты, XЧ),  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (XЧ),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Асгоѕ Organics, 99+%) и глицина (> 99.5%) в качестве исходных компонентов. В необходимом количестве нитраты металлов и глицин растворялись в дистиллированной воде при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. После выпаривания и тления реакционной смеси происходило образование рыхлой массы, которую отжигали на воздухе при  $900 \,^{\circ}C$  2 h для удаления углеродосодержащих остатков. Далее проводился финальный отжиг на воздухе при  $1200 \,^{\circ}C$  с изотермической выдержкой 25 h. После синтеза образцы отжигались в вакууме  $10^{-3}$  Torr при температуре  $650 \,^{\circ}C$ .

Структурная аттестация поликристаллических образцов проводилась при комнатной температуре на ди-

фрактометре Rigaku SmartLab SE с  $CuK\alpha$ -излучением. Для проведения фазового анализа и определения структурных параметров использовались программы Powder Cell 2.4 и Match3.

Мёссбауэровские измерения поликристаллических образцов выполнены при  $85\,\mathrm{K}$  на спектрометре CM 1101, работающем в режиме постоянного ускорения. В эксперименте использовался радиоактивный источник  $^{57}\mathrm{Co}(\mathrm{Rh})$ . Обработка и анализ спектров проводились методом модельной расшифровки спектров с помощью программы SpectrRelax [24].

## 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Рентгеноструктурный анализ

Исходные образцы  $LaFeO_3$  и  $La_{0.7}Ca_{0.3}FeO_{3-\gamma}$  имеют ромбическую структуру (пространственная группа Pbnm). Частичная замена лантана на Ca приводит к изменению параметров элементарной ячейки и, как следствие, уменьшению (приблизительно на 2%) объема кристаллической решетки, приходящегося на одну формульную единицу — так называемый объем перовскитной ячейки ( $V_{\rm cell}$ ). Связано это с разницей в ионных радиусах  $Ca^{2+}$  и  $La^{3+}$  (1.34 и 1.36 Å [23]), а также изменением валентного состояния части ионов Fe c Fe<sup>3+</sup> на Fe $^{4+}$ , которые тоже имеют разные ионные радиусы ( $Fe^{3+}$  — 0.645 Å,  $Fe^{4+}$  — 0.585 Å).

Вакуумный отжиг не изменяет структуру LaFeO $_3$ ; замещенный феррит лантана La $_{0.7}$ Ca $_{0.3}$ FeO $_{3-\gamma}$  также остается ромбическим, однако увеличивается объем перовскитной ячейки  $V_{\rm cell}$  с 59.08 до 59.77 Å $^3$ .

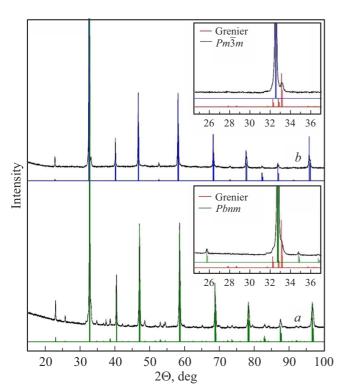
С увеличением доли Са заметно уширяются линии на дифрактограммах исходных образцов. Как показали наши предыдущие исследования [25], образцы ферритов, синтезированные золь-гель-методом, имеют малый размер зерна (порядка нескольких десятков нанометров), что приводит к уширению дифракционных линий. При этом, как следует из литературы [26], средний размер зерна уменьшается с ростом концентрации кальция в  $La_{1-r}Ca_rFeO_{3-\nu}$ . Вторая возможная причина изменения ширины линий — растущие вместе с концентрацией замещающего Са микроискажения решетки [27]. Они, по-видимому, связаны с разницей атомных радиусов  $Ca^{2+}$  и  $La^{3+}$ , а также неравномерным распределением возникающих кислородных вакансий, которое коррелирует, в соответствии с необходимостью локальной компенсации заряда, с распределением ионов Са<sup>2+</sup> и La<sup>3+</sup>. Следствием этих искажений является образование микроблочной структуры.

Основная фаза в исходном образце  $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$  также имеет ромбическую структуру (пр. гр. Pbnm),  $V_{cell}$  отличается от величины для незамещенного феррита лантана  $LaFeO_3$  приблизительно на 4%. Вторая фаза — предположительно, ромбическая фаза Гренье состава  $Ca_2LaFe_3O_8$  (пр. гр.  $P2_1$ ma, PDF-2 #01-082-3103) [17].

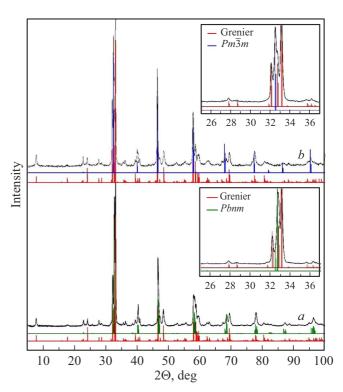
Ее доля мала, некоторые линии ее спектра накладываются на линии *Pbnm*, а остальные имеют очень малую интенсивность, что затрудняет ее идентификацию.

Образец  $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\nu}$  после вакуумного отжига также имеет в своем составе две фазы: основная из них — с кубической решеткой  $(Pm\overline{3}m)$ , примесная, в количестве не более 10% — фаза Гренье. На дифрактограмме линии этой фазы, кроме одной, имеют малую интенсивность, однако полученные данные и сравнении с результатами для исходного образца позволяют нам с достаточной уверенностью идентифицировать эту фазу как фазу Гренье. Превращение ромбической фазы в кубическую сопровождается увеличением объема кристаллической решетки, приходящегося на одну формульную единицу  $V_{\rm cell}$  с 58.12 до 59.24 ų. На рис. 1 приведены дифрактораммы образца La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>FeO<sub>3-2</sub> до и после вакуумного отжига; на вставке показан угловой интервал, содержащий наиболее интенсивные линии фазы Гренье, а также обозначены малоинтенсивные линии Pbnm, которые отсутствуют в спектре фазы с кубической решеткой  $Pm\overline{3}m$ .

Образец La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>FeO<sub>3- $\gamma$ </sub>, как исходный, так и отожженный в вакууме, состоит из двух фаз, преобладающей из которых является фаза Гренье (рис. 2). Ее содержание в исходном образце —  $\sim$  60%, в отожженном увеличивается незначительно. Вторая фаза в исходном образце — ромбическая *Pbnm*, структура которой в



**Рис. 1.** Дифрактограммы образца  $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$  a) до и b) после вакуумного отжига. На вставках приведены соответствующие фрагменты дифракционных спектров в ограниченном угловом интервале.

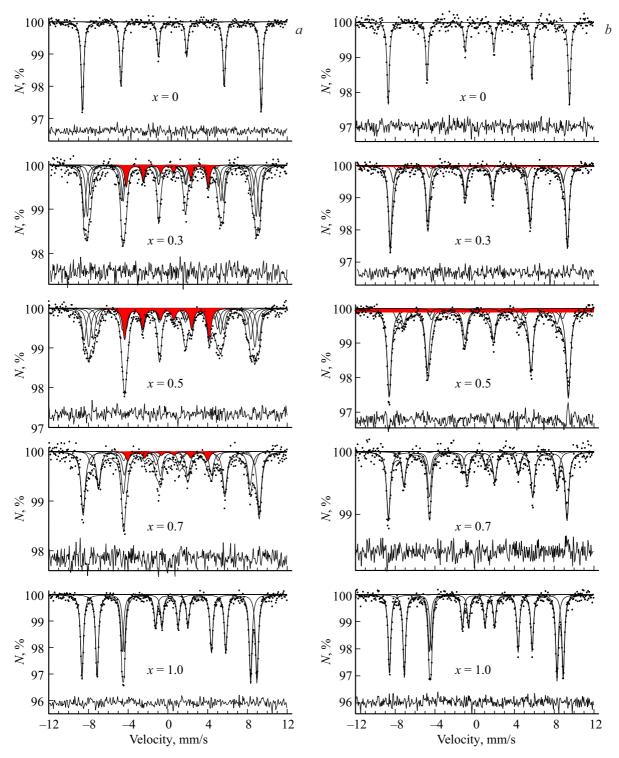


**Рис. 2.** Дифрактограммы образца  $La_{0.3}Ca_{0.7}FeO_{3-y}$  *а)* до и *b)* после вакуумного отжига. На вставках приведены соответствующие фрагменты дифракционных спектров в ограниченном угловом интервале.

результате отжига меняется на кубическую, как и в  $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\nu}$ .

Природа кубической фазы, наблюдаемой нами в отожженных образцах  $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$  и  $La_{0.3}Ca_{0.7}FeO_{3-\gamma}$ , обсуждалась в ряде исследований, выполненных с помощью электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции [28-31]. Как показали эти эксперименты, в Са-замещенных ферритах лантана характерно образование микродоменной структуры, которая состоит из разориентированных доменов с размерами порядка десятков нанометров и дает на рентгеновской дифракции картину перовскитного куба. Тип структуры доменов зависит от соотношения Са: La, и возможно срастание доменов с разной структурой, например, фазы Гренье и браунмиллерита. Наблюдаемая нами в ходе вакуумного отжига трансформация из Pbnm в перовскитный куб, вероятно, связана с образованием микродоменов со структурой фазы Гренье. В случае состава  $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$  такие микроблоки, возможно, сосуществуют с доменами со структурой Рвпт (локальная структура определяется распределением Са и La), а в образце  $La_{0.3}Ca_{0.7}FeO_{3-\nu}$  они могут иметь фазу Гренье практически полностью.

Образец, не содержащий La, имеет структуру браунмиллерита (CaFeO $_{2.5}$ ), как в исходном, так и в отожженном состоянии.



**Рис. 3.** Результаты модельной расшифровки измеренных при  $85\,\mathrm{K}$  мёссбауэровских спектров образцов  $\mathrm{La}_{1-x}\mathrm{Ca}_x\mathrm{FeO}_{3-y}$ : a) исходных и b) отожженных в вакууме при  $650\,^{\circ}\mathrm{C}$ . Красным цветом выделен парциальный спектр ионов  $\mathrm{Fe}^{4+}$ . Разностный спектр приводится внизу каждого экспериментального спектра.

## 3.2. Мёссбауэровские данные

Мёссбауэровские спектры синтезированных и отожженных в вакууме при  $650\,^{\circ}$ C Са-замещенных ортоферритов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\gamma}$  ( $x=0,\ 0.3,\ 0.5,\ 0.7,\ 1$ ) были

измерены при 85 К и приведены на рис. 3. Мёссбауэровский спектр магнитоупорядоченного ортоферрита лантана LaFeO<sub>3</sub> (x=0) представляет собой типичный зеемановский секстет с узкими линиями (рис. 3). Значения сверхтонких параметров спектра: изомерный сдвиг  $\delta$ ,

Образец	δ, mm/s	ε, mm/s	H <sub>hf</sub> , kOe	I, %	Позиция атома Fe
LaFeO <sub>3</sub>	0.433(2)	-0.037(2)	556.4(6)	100	Октаэдрическая
CaFeO <sub>2.5</sub>	0.432(2)	-0.275(2)	540.1(5)	49.9(4)	Октаэдрическая
	0.245(2)	0.354(2)	473.2(5)	50.1(4)	Тетраэдрическая

**Таблица 1.** Результаты модельной расшифровки мёссбауэровских спектров ортоферритов лантана LaFeO<sub>3</sub> и кальция CaFeO<sub>2.5</sub>

квадрупольное смещение  $\varepsilon$  и сверхтонкое магнитное поле  $H_{\rm hf}$  (таблица 1) хорошо согласуются с известными литературными данными [32] и соответствуют трехвалентным атомам железа  ${\rm Fe^{3+}}$  в высокоспиновом состоянии, которые находятся в октаэдрическом кислородном окружении.

Мёссбауэровский спектр магнитоупорядоченного ортоферрита кальция  $CaFeO_{2.5}$  (x=1) представляет собой совокупность двух секстетов (рис. 3). Сверхтонкие параметры спектра соответствуют трехвалентным атомам железа  $Fe^{3+}$ , находящимся в высокоспиновом состоянии в двух кислородных окружениях: октаэдрическом (с бо́льшими сверхтонким магнитным полем и изомерным сдвигом) и тетраэдрическом (таблица 1).

Отношение интенсивностей двух парциальных спектров, соответствующих этим состояниям атомов железа, составляет 1:1. Спектр соответствует хорошо известной в литературе браунмиллеритной фазе  $Ca_2Fe_2O_5$  [15], в которой существует чередование октаэдрических и тетраэдрических слоев.

Таким образом, особенность Са-замещенных ортоферритов заключается в том, что в двух крайних синтезированных образцах с x=0 (LaFeO $_3$ ) и x=1 (CaFeO $_2.5$ ) ионы Fe находятся только в трехвалентном состоянии. Но при x=0 в образце нет кислородных вакансий, и ионы Fe находятся в одном кислородном окружении, а при x=1 количество вакансий максимально, и ионы Fe находятся в двух кислородных окружениях.

Спектры образцов  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$  (x = 0.3, 0.5, 0.7), измеренные при 85 К, состоят из совокупности нескольких парциальных спектров; сверхтонкие параметры одного из них, с меньшим сдвигом и сверхтонким полем, соответствуют ионам  $Fe^{4+}$ , а остальные — ионам  $Fe^{3+}$ (рис. 3). При замещении  $La^{3+}$  на  $Ca^{2+}$  в  $LaFeO_3$  или Ca<sup>2+</sup> на La<sup>3+</sup> в CaFeO<sub>2.5</sub> наличие в спектрах нескольких зеемановских секстетов, относящихся к ионам Fe<sup>3+</sup>, связано с появлением кислородных вакансий и ионов  $Fe^{4+}$  в ближайшем ионном окружении ионов  $Fe^{3+}$ , т.е. при замещении появляются атомы Fe со смешанной валентностью. При вакуумном отжиге исходного синтезированного образца меняется число кислородных вакансий и ионов Fe<sup>4+</sup>, что приводит к соответствующему изменению сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров. Кристаллохимическую формулу замещенного феррита  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$  в соответствии с условием

электронейтральности можно представить в виде

$$\begin{split} La_{1-x}^{3+}Ca_{x}^{2+}Fe_{1-y}^{3+}Fe_{y}^{4+}O_{3-y}^{2-} &\Rightarrow \\ &\Rightarrow (La_{1-x}^{3+}Ca_{x}^{2+})(Fe_{1-x+2y}^{3+}Fe_{x-2y}^{4+})(O_{3-y}^{2-}\Box_{y}), \quad (1) \end{split}$$

где x,  $y = x - 2\gamma$  и  $\gamma = (x - y)/2$  — среднее число ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{4+}$  и кислородных вакансий ( $\square$ ) на формульную единицу феррита соответственно. Как видим, отсюда следует взаимосвязь между числами x, y и  $\gamma$ .

При модельной расшифровке мёссбауэровских спектров число ионов  ${\rm Ca}^{2+}$  (x) задается, а число ионов  ${\rm Fe}^{4+}$  (y) и кислородных вакансий (y) вычисляются. Если предположить, что вероятности эффекта Мёссбауэра для ядер  $^{57}$  Fe, принадлежащих ионам  ${\rm Fe}^{3+}$  и  ${\rm Fe}^{4+}$ , практически одинаковы, то относительные интенсивности их парциальных спектров позволяют определить для каждого образца не только число ионов  ${\rm Fe}^{4+}$  (y), но и число кислородных вакансий (y) и анионов  ${\rm O}^{2-}$  (3-y) на формульную единицу для заданного замещения ионов  ${\rm La}^{3+}$  ионами  ${\rm Ca}^{2+}$  (x):

$$y = \frac{I(Fe^{4+})}{I(Fe^{4+}) + I(Fe^{3+})}, \quad \gamma = (x - y)/2.$$
 (2)

Здесь  $I(\mathrm{Fe^{4+}})$  и  $I(\mathrm{Fe^{3+}})$  — относительные интенсивности парциальных мёссбауэровских спектров ионов  $\mathrm{Fe^{4+}}$  и  $\mathrm{Fe^{3+}}$  соответственно. При этом легко посчитать среднее число n катионов  $\mathrm{Fe^{4+}}$ , кислородных вакансий  $\square$  и ионов кислорода  $\mathrm{O^{2-}}$  в ближайших катионном и анионном окружениях атома  $\mathrm{Fe}$ :

$$n(\text{Fe}^{4+}) = 6y, \quad n(\square) = 2y = x - y,$$
  
$$n(\text{O}^{2-}) = 6 - 2y = 6 - (x - y). \tag{3}$$

Учитывая возможные значения числа кислородных вакансий (y) и числа ионов  $\mathrm{Fe^{4+}}\ (y)$ , экспериментальные спектры расшифровывались в предположении о наличии до пяти парциальных спектров  $\mathrm{Fe^{3+}}\$ и одного парциального спектра  $\mathrm{Fe^{4+}}\$ (см. рис. 3). Появление кислородной вакансии в ближайшем окружении иона  $\mathrm{Fe^{3+}}\$ обрывает обменную связь  $\mathrm{Fe^{3+}}\$ О $\mathrm{C^{2-}}\$ Fe, что приводит к уменьшению сверхтонкого магнитного поля  $H_{\mathrm{hf}}$  и изменению изомерного сдвига спектра [33,34]. Появление иона  $\mathrm{Fe^{4+}}\$ в ближайшем катионном окружении иона  $\mathrm{Fe^{3+}}\$ приводит к ослаблению обменной связи и соответственно к уменьшению поля  $H_{\mathrm{hf}}$ . Введем в рассмотрение число оборванных и ослабленных связей ти предположим,

что изменения сверхтонкого поля, изомерного сдвига и квадрупольного смещения для парциальных спектров ионов  $\mathrm{Fe^{3+}}$  в образцах практически одинаковы при увеличении числа m или обрывов, или ослаблений обменных связей, вызванных появлением или кислородных вакансий, или ионов  $\mathrm{Fe^{4+}}$ :

$$H_{\rm hf}({\rm Fe^{3+}}; m) = H_{\rm hf}({\rm Fe^{3+}}; 0) + m\Delta H_{\rm hf}({\rm Fe^{3+}}),$$
 (4)

$$\delta(\text{Fe}^{3+}; m) = \delta(\text{Fe}^{3+}; 0) + m\Delta\delta(\text{Fe}^{3+}),$$
 (5)

$$\varepsilon(\text{Fe}^{3+}; m) = \varepsilon(\text{Fe}^{3+}; 0) + m\Delta\varepsilon(\text{Fe}^{3+}).$$
 (6)

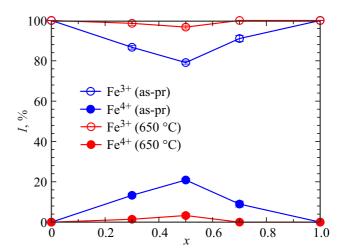
Здесь  $H_{\rm hf}({\rm Fe^{3+}}; 0), \, \varepsilon({\rm Fe^{3+}}; 0)$  и  $\delta({\rm Fe^{3+}}; 0)$  — значения сверхтонкого поля, изомерного сдвига и квадрупольного смещения для парциального спектра ионов  $Fe^{3+}$  с m=0, т.е. со всеми 6 обменными связями  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ при отсутствии в ближайшем окружении кислородных вакансий и ионов  $Fe^{4+}$ ;  $\Delta H_{hf}(Fe^{3+})$ ,  $\Delta \delta(Fe^{3+})$  и  $\Delta \varepsilon (\text{Fe}^{3+})$  — изменения сверхтонкого поля, изомерного сдвига и квадрупольного смещения при или обрыве, или ослаблении одной обменной связи. Использование описанной выше модели позволило адекватно описать мёссбауэровские спектры замещенных ферритов лантана  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\nu}$ , полученных при температуре 85 К: в результате расшифровки спектров значения нормированного функционала  $\chi^2$  лежали в интервале 0.93-1.16, при этом, как видим на рис. 3, отсутствовали систематические отклонения в разностных спектрах.

На рис. 4 представлены зависимости от концентрации Са относительных интенсивностей парциальных спектров всех ионов  $Fe^{3+}$  и ионов  $Fe^{4+}$  для исходных и отожженных в вакууме образцов, полученные в результате модельной расшифровки экспериментальных мёссбауэровских спектров.

Как видно на рисунке, с повышением концентрации Са в исходных образцах интенсивность парциального спектра, соответствующего  ${\rm Fe}^{4+}$ , растет, а для  $x \ge 0.5$  падает, доходя до нуля при x=1 (CaFeO<sub>2.5</sub>).

Используя данные, полученные в результате модельной расшифровки, для синтезированных и отожженных в вакууме при  $650\,^{\circ}\mathrm{C}$  образцов можно получить зависимости относительных интенсивностей  $I(\mathrm{Fe}^{3+};m)$  парциальных спектров ионов  $\mathrm{Fe}^{3+}$  от числа m или оборванных, или ослабленных обменных связей, вызванных появлением или кислородных вакансий, или ионов  $\mathrm{Fe}^{4+}$  в ближайшем окружении ионов  $\mathrm{Fe}^{3+}$ , которые изображены на рис. 5. В то же время, если предположить случайное распределение кислородных вакансий и ионов  $\mathrm{Fe}^{4+}$  по своим кристаллографическим позициям, то можно посчитать вероятности p наличия в ближайших катионном и анионном окружениях атома  $\mathrm{Fe}$  катиона  $\mathrm{Fe}^{4+}$ , кислородной вакансии  $\square$  и иона кислорода  $\mathrm{O}^{2-}$ :

$$p(\text{Fe}^{4+}) = y$$
,  $p(\Box) = \gamma/3 = (x - y)/6$ ,  
 $p(O^{2-}) = (3 - \gamma)/3 = 1 - (x - y)/6$ , (7)



**Рис. 4.** Зависимости относительных интенсивностей I спектров ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{4+}$  от содержания Ca(x) в исходных (as-pr) образцах и в образцах, отожженных при 650 °C в вакууме.

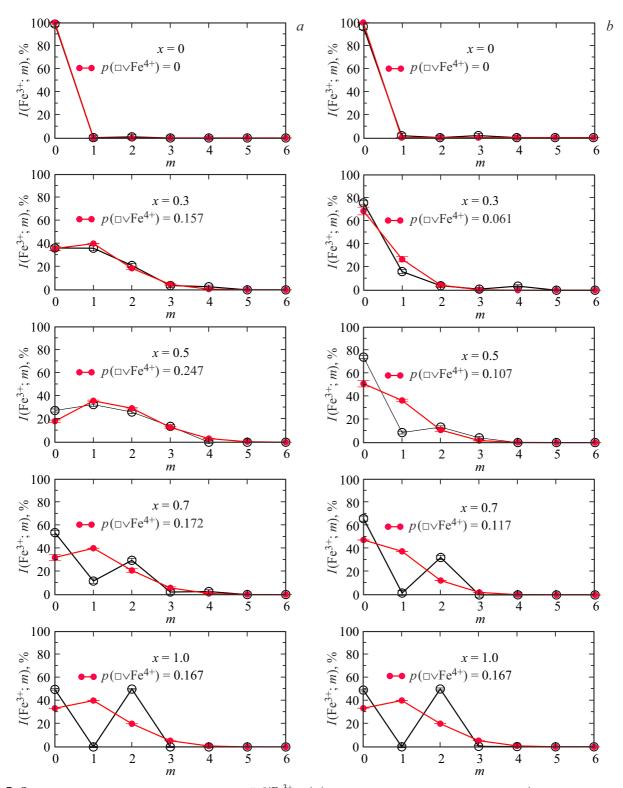
а также вероятность появления или кислородной вакансии, или иона  $\mathrm{Fe}^{4+}$ , т.е. или обрыва, или ослабления обменных связей  $p(\Box\vee\mathrm{Fe}^{4+})$ :

$$p(\Box \lor Fe^{4+}) = p(\Box) + p(Fe^{4+}) - p(\Box)p(Fe^{4+})$$
$$= x/6 + y5/6 - xy/6 + y^2/6.$$
(8)

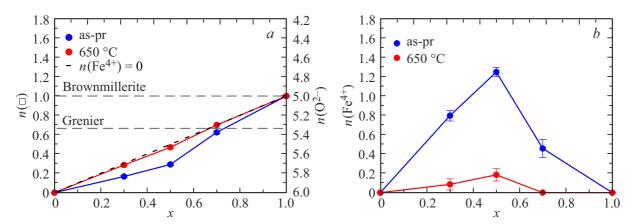
На рис. 5 для сравнения в соответствии с (8) изображены также биномиальные распределения числа m обрывов или ослаблений обменных связей. Как видим, предположение о случайном распределении кислородных вакансий и ионов  $\mathrm{Fe^{4+}}$  применимо только при  $x \leq 0.5$  для исходных и при  $x \leq 0.3$  для отожженных образцов. С увеличением x, когда начинают формироваться упорядоченные фазы (с кислородно-вакансионным упорядочением), это предположение перестает работать.

С ростом концентрации Са происходит перераспределение вкладов в мёссбауэровский спектр от различных структурных состояний  ${\rm Fe}^{3+}$ .

После вакуумного отжига, когда ионы  $Fe^{4+}$  переходят в  $Fe^{3+}$ , картина заметно меняется (рис. 5, b). Особенно сильно это проявляется для парциальных спектров  $I(\text{Fe}^{3+}; m = 0)$  и  $I(\text{Fe}^{3+}; m = 2)$ . В итоге с ростом концентрации Са их соотношение для x = 1составляет 1:1, что соответствует браунмиллеритной фазе Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с отношением слоев с октаэдрическим и тетраэдрическим кислородным окружением ионов  $Fe^{3+}$ , равным 1:1. Для x = 0.7 в отожженных образцах соотношение интенсивностей парциальных спектров  $I({\rm Fe^{3+}};\,m=0)/I({\rm Fe^{3+}};\,m=2)$  составляет  $\sim 2$ :1. Оно соответствует фазе Гренье, в которой отношение слоев с октаэдрическим и тетраэдрическим кислородным окружением равно 2:1 [17,28,35]. Вклады остальных парциальных спектров с ростом концентрации Са стремятся к нулю. Можно заключить, что в отожженных



**Рис. 5.** Зависимости относительных интенсивностей  $I(\mathrm{Fe^{3+}};m)$  (черные кружки, соединенные линиями) парциальных спектров атомов  $\mathrm{Fe^{3+}}$  от числа m обрывов или ослаблений обменных связей, вызванных появлением или кислородных вакансий, или ионов  $\mathrm{Fe^{4+}}$ , для образцов  $\mathrm{La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}}$ : a) исходных и b) отожженных в вакууме при  $650\,^{\circ}\mathrm{C}$ . Красным цветом изображены биномиальные распределения числа m обрывов или ослаблений обменных связей.



**Рис. 6.** Зависимости от концентрации Са среднего числа a) кислородных вакансий  $n\square$  и ионов кислорода  $n(O^{2-})$ , и b) катионов Fe<sup>4+</sup> nFe<sup>4+</sup>, в ближайших анионном и катионном окружениях атома Fe в исходных (as-pr) и отожженных в вакууме ортоферритах La<sub>1-x</sub> Ca<sub>x</sub> FeO<sub>3- $\gamma$ </sub>.

образцах, начиная с x = 0.5, кислород и вакансии начинают перестраиваться для формирования вакансионноупорядоченных фаз.

На рис. 6 для сравнения представлены зависимости от концентрации Са среднего числа кислородных вакансий  $n(\Box)$  и ионов кислорода  $n(\mathrm{O}^{2-})$  (a), а также катионов  $\mathrm{Fe}^{4+}$   $n(\mathrm{Fe}^{4+})$  (b), в ближайших анионном и катионном окружениях атома Fe для исходных и отожженных в вакууме ортоферритов  $\mathrm{La}_{1-x}\mathrm{Ca}_x\mathrm{FeO}_{3-y}$ , рассчитанных в соответствии с (3).

Как видим, в исходных (as-prepared — as-pr) образцах в области x=0.5 существует характерная особенность, которая практически не проявляется в отожженных образцах. Эта особенность связана с наличием в ближайшем катионном окружении атома Fe ионов Fe<sup>4+</sup> (рис. 6,b). В отожженных образцах, в которых очень мало ионов Fe<sup>4+</sup>, зависимость числа вакансий (и соответственно ионов  $O^{2-}$ ) от концентрации Ca становится практически линейной (рис. 6,a).

В результате расшифровки мёссбауэровских спектров в рамках выбранной модели для исходных и отожженных в вакууме при 650 °C (650AV) образцов определены сверхтонкие параметры  $H_{\rm hf}$ ,  $\delta$  и  $\varepsilon$  для всех парциальных спектров. В таблице 2 приведены значения этих параметров для парциальных спектров ионов  ${\rm Fe}^{3+}$  с шестью ( $H_{\rm hf}({\rm Fe}^{3+};\,0),\,\delta({\rm Fe}^{3+};\,0),\,\varepsilon({\rm Fe}^{3+};\,0)$ ) и четырьмя ( $H_{\rm hf}({\rm Fe}^{3+};\,2),\,\delta({\rm Fe}^{3+};\,2),\,\varepsilon({\rm Fe}^{3+};\,2)$ ) обменными связями  ${\rm Fe}^{3+}-{\rm O}^{2-}-{\rm Fe}^{3+},\,$  характерными для крайних составов исследуемой системы — LaFeO3 и CaFeO2.5, а также для парциального спектра ионов  ${\rm Fe}^{4+}$  ( $H_{\rm hf}({\rm Fe}^{4+}),\,\delta({\rm Fe}^{4+}),\,\varepsilon({\rm Fe}^{4+})$ ).

После значений сверхтонких параметров в скобках приводятся стандартные отклонения их статистических погрешностей, которые в случае фиксации параметров равнялись нулю.

Как следует из таблицы 2, для сверхтонких магнитных полей  $H_{\rm hf}({\rm Fe^{3+}};0)$  при замещении ионов  ${\rm La^{3+}}$  на ионы  ${\rm Ca^{2+}}$  наблюдается их уменьшение на  $\sim 20\,{\rm kOe},$ 

вызванное изменением температуры магнитного упорядочения из-за уменьшения среднего числа обменных связей  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ . Сдвиги  $\delta(Fe^{3+};0)$  с увеличением концентрации Са<sup>2+</sup> практически не меняются, поскольку они определяются в первую очередь наличием ближайшего октаэдрического кислородного окружения. При этом значения  $\delta(\mathrm{Fe^{3+}};0)$  близки к соответствующим значениям сдвига  $\delta$  для незамещенного феррита LaFeO<sub>3</sub>, в котором все ионы Fe<sup>3+</sup> участвуют во всех шести обменных связях  $Fe^{3+}$   $-O^{2-}$   $-Fe^{3+}$ . Наиболее заметные изменения с увеличением концентрации ионов Са<sup>2+</sup> наблюдаются для квадрупольных смещений  $\varepsilon(\text{Fe}^{3+}; 0)$ , обусловленные гетеровалентным замещением La<sup>3+</sup> на Са<sup>2+</sup> и, как результат, увеличением степени неоднородности (модуля градиента) электрического поля в области расположения ионов  $Fe^{3+}$  и их ядер  $Fe^{57}$ .

Для сверхтонких параметров парциальных спектров ионов  $Fe^{3+}$  с четырьмя обменными связями  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ , которые возникают в процессе замещения  $La^{3+}$  на  $Ca^{2+}$ , с ростом концентрации Ca наблюдается уменьшение сверхтонкого магнитного поля  $H_{\rm hf}(Fe^{3+};\,2)$  и сдвига  $\delta(Fe^{3+};\,2)$ , а также увеличение квадрупольного смещения  $\varepsilon(Fe^{3+};\,2)$ , значения которых приближаются к значениям сверхтонких параметров иона  $Fe^{3+}$  в тетраэдрической позиции ортоферрита кальция  $CaFeO_{2.5}$  (табл. 1).

Анализ полученных в результате модельной расшифровки мёссбауэровских спектров концентрационных зависимостей параметров  $\Delta H_{\rm hf}({\rm Fe^{3+}})$ ,  $\Delta \delta({\rm Fe^{3+}})$  и  $\Delta \varepsilon({\rm Fe^{3+}})$  показывает, что при или обрыве, или ослаблении одной обменной связи  ${\rm Fe^{3+}}-{\rm O^{2-}}-{\rm Fe^{3+}}$  сверхтонкое поле  $H_{\rm hf}({\rm Fe^{3+}})$  и изомерный сдвиг  $\delta({\rm Fe^{3+}})$  уменьшаются — поле на  $20-40\,{\rm kOe}$ , сдвиг на  $0.03-0.1\,{\rm mm/s}$ , а квадрупольное смещение  $\varepsilon({\rm Fe^{3+}})$  увеличивается на  $0-0.3\,{\rm mm/s}$ . При этом изменения поля, сдвига и квадрупольного смещения возрастают с увеличением концентрации  ${\rm Ca^{2+}}$  для исходных образцов, начиная с x=0.5, а для отожженных образцов — с x=0.3.

**Таблица 2.** Значения сверхтонких (СТ) параметров парциальных спектров ионов  $Fe^{3+}$  с шестью ( $H_{hf}(Fe^{3+}; 0)$ ,  $\delta(Fe^{3+}; 0)$ ,  $\epsilon(Fe^{3+}; 0)$ ) и четырьмя ( $H_{hf}(Fe^{3+}; 2)$ ,  $\delta(Fe^{3+}; 2)$ ,  $\epsilon(Fe^{3+}; 2)$ ) обменными связями  $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ , а также парциального спектра ионов  $Fe^{4+}$  ( $H_{hf}(Fe^{4+})$ ,  $\delta(Fe^{4+})$ ,  $\epsilon(Fe^{4+})$ |bf), для исходных и отожженных в вакууме при 650 °C (650AV) образцов ортоферритов  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\gamma}$ 

		Исходный о	бразец		
СТ-параметры	x = 0.0	x = 0.3	x = 0.5	x = 0.7	x = 1.0
$H_{\rm hf}({\rm Fe}^{3+};0),{\rm kOe}$	556.6(6)	546.9(1.5)	544.7(1.8)	545.0(2.2)	540.1(6)
$\delta(\text{Fe}^{3+}; 0), \text{ mm/s}$	0.433(2)	0.432(7)	0.440(10)	0.477(8)	0.432(3)
$\varepsilon(\mathrm{Fe^{3+}};0),\mathrm{mm/s}$	-0.037(2)	-0.027(7)	-0.071(9)	-0.146(8)	-0.275(2)
$H_{\rm hf}({\rm Fe}^{3+}; 2),  {\rm kOe}$	_	506.0(1.9)	491.5(2.0)	467.9(2.4)	473.2(6)
$\delta(\text{Fe}^{3+}; 2), \text{ mm/s}$	_	0.369(11)	0.411(9)	0.317(16)	0.245(3)
$\varepsilon(\text{Fe}^{3+}; 2), \text{ mm/s}$	_	0.002(11)	0.008(9)	0.326(15)	0.354(2)
$H_{\rm hf}({\rm Fe}^{4+})$ , kOe	_	256(2)	264(1)	250(4)	_
$\delta(\mathrm{Fe}^{4+})$ , mm/s	_	-0.07(2)	-0.08(2)	-0.02(6)	_
$\varepsilon(\mathrm{Fe}^{4+})$ , mm/s	_	0.00(2)	-0.01(2)	0.00(0)	_
		650AV	7		
СТ-параметры	x = 0.0	x = 0.3	x = 0.5	x = 0.7	x = 1.0
$H_{\rm hf}({\rm Fe}^{3+};0),{\rm kOe}$	566.8(1.1)	552.3(1.0)	560.2(1.2)	554.1(2.0)	537.5(6)
$\delta(\text{Fe}^{3+}; 0), \text{ mm/s}$	0.463(3)	0.440(3)	0.448(4)	0.483(8)	0.445(3)
$\varepsilon(\mathrm{Fe^{3+}};0),\mathrm{mm/s}$	-0.033(3)	-0.010(3)	-0.025(4)	-0.169(8)	-0.265(3)
$H_{\rm hf}({\rm Fe}^{3+}; 2),  {\rm kOe}$	_	505.4(2.5)	479.4(2.1)	475.2(2.2)	471.5(6)
$\delta(\text{Fe}^{3+}; 2), \text{ mm/s}$	_	0.318(25)	0.354(21)	0.273(17)	0.265(3)
$\varepsilon(\mathrm{Fe}^{3+}; 2),  \mathrm{mm/s}$	_	-0.010(3)	0.232(21)	0.328(16)	0.348(3)
$H_{\rm hf}({ m Fe}^{4+})$ , kOe	_	253(13)	273(7)	_	_
$\delta(\mathrm{Fe}^{4+})$ , mm/s	_	-0.06(0)	-0.06(0)	_	-
$\varepsilon(\mathrm{Fe^{4+}})$ , mm/s	_	0.01(0)	0.00(0)	_	_

Описанное выше поведение сверхтонких параметров парциальных мёссбауэровских спектров ионов Fe<sup>3+</sup> связано как с формированием вакансионно-упорядоченных фаз, которое приводит к существенному изменению локальной структуры ортоферритов, так и с заметными искажениями кристаллической решетки из-за разницы в ионных радиусах La и Ca.

## 4. Заключение

С помощью рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии проведены исследования особенностей структуры замещенного феррита лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\gamma}$ , как в синтезированном состоянии, так и после вакуумного отжига при 650 °C, в зависимости от содержания Са (x=0-1.0). На основании полученных

результатов проанализировано количественное соотношение разных ближайших окружений ионов  $Fe^{3+}$  в зависимости от концентрации Са и их перераспределение в ходе вакуумного отжига. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы.

- ullet С ростом концентрации Са уменьшается объем кристаллической решетки, приходящийся на одну формульную единицу  $V_{\rm cell}$ ; вакуумный отжиг приводит к его увеличению.
- Образец с малым содержанием кальция  $La_{0.7}Ca_{0.3}FeO_{3-\gamma}$ , как и чистый феррит лантана  $LaFeO_3$ , имеет ромбическую структуру, которая не изменяется и после вакуумного отжига. Замещенные ферриты с большим содержанием кальция (x=0.5 и 0.7) являются двухфазными, причем в исходном состоянии они содержат фазы Pbnm и  $\Gamma$ ренье,

- а отожженном Гренье и  $Pm\overline{3}m$ . Превращение  $Pbnm \to Pm\overline{3}m$  в образцах с  $x \ge 0.5$  связано, повидимому, с образованием микродоменной структуры, которая состоит из разориентированных доменов с размерами в несколько десятков нанометров и дает рентгеновскую картину перовскитного куба. Этот факт подробно описан в литературе [28–31,36].
- Из низкотемпературных мёссбауэровских данных определено количество каждого валентного состояния Fe, число кислородных вакансий и содержание кислорода для всех исследуемых образцов. В исходных образцах максимальное количество ионов  $Fe^{4+}$  имеет образец с x=0.5.
- Показано, что с ростом концентрации Са происходит перераспределение вкладов в мёссбауэровский спектр от различных структурных состояний  $\mathrm{Fe^{3+}}$ ; кроме того, соотношение вкладов изменяется в процессе вакуумного отжига. Исходя из сравнения с моделью случайного распределения вкладов, показано, что как в исходных, так и в отожженных образцах ферритов с  $x \geq 0.7$  кислород и вакансии перестраиваются для формирования вакансионно-упорядоченных фаз, такое перестроение наблюдается и в образце с x = 0.5 после вакуумного отжига.
- $\bullet$  Вакуумный отжиг приводит к уменьшению числа различных локальных окружений ионов  $\mathrm{Fe}^{3+}$ , то есть делает структуру менее дефектной.

#### Благодарности

Авторы благодарны Центру коллективного пользования научным оборудованием ИФТТ РАН за предоставленные экспериментальные возможности для проведения структурных исследований.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Госзадания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН (075-00370-24-04).

## Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- M. High, C.F. Patzschke, L. Zheng, D. Zeng, O. Gavalda-Diaz, N. Ding, K.H.H. Chien, Z. Zhang, G.E. Wilson, A.V. Berenov, S.J. Skinner, K.L. Sedransk Campbell, R. Xiao, P.S. Fennell, Q. Song. Nature Commun. 13, 1, 5109 (2022).
- [2] S. Hu, L. Zhang, H. Liu, Z. Cao, W. Yu, X. Zhu, W. Yang. J. Power Sources 443, 227268 (2019).
- [3] D. Mishra, J. Nanda, S. Parida, K.J. Sankaran, S. Ghadei. J. Sol-Gel Sci. Technol. 111, 2, 381 (2024). https://doi.org/10.1007/s10971-024-06452-3

- [4] N. Suresh Kumar, K. Chandra Babu Naidu. J. Materiomics 7, 5, 940 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.04.002
- [5] X. Su, H. Shan, Y. Tian, W. Guo, P. Zhao, L. Xue, Y. Zhang. J. Environ. Chem. Eng. 13, 3, 116517 (2025)
- [6] P. Goel, S. Sundriyal, V. Shrivastav, S. Mishra, D.P. Dubal, K.-H. Kim, A. Deep. Nano Energy 80, 105552 (2021). https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105552
- [7] E.K. Abdel-Khalek, D.A. Rayan, A.A. Askar, M.I.A. Abdel Maksoud, H.H. El-Bahnasawy. J. Sol-Gel Sci. Technol, 97, 1, 27 (2021).
- Y. Shin, K.-Y. Doh, S.H. Kim, J.H. Lee, H. Bae, S.-J. Song,
   D. Lee, J. Mater. Chem. A 8, 9, 4784 (2020).
   https://doi.org/10.1039/c9ta12734h
- [9] J.B. Goodenough. In: Progress in Solid State Chemistry, v. 5 / Ed. H. Reiss. Pergamon, London (1971). P. 145.
- [10] J.B. Goodenough. In: Magnetism and the Chemical Bond, v. 1 / Ed. F. Albert Cotton. Interscience, London (1963). P. 154
- [11] P.D. Battle, N.C. Gibb, S. Nixon. J. Solid State Chem. 79, 1, 75 (1989).
- [12] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, А.И. Дмитриев, В.И. Кулаков, А.М. Гапочка, В.С. Русаков. ФТТ 66, 11, 1973 (2024).
   [V.D. Sedykh, O.G. Rybchenko, A.I. Dmitriev, V.I. Kulakov, A.M. Gapochka, V.S. Rusakov. Phys. Solid State 66, 11, 1189 (2024).]
- [13] M. Romero, R.W. Gómez, V. Marquina, J.L. Pérez-Mazariego, R. Escamilla. Physica B 443, 90 (2014).
- [14] S. Palimar, S.D. Kaushik, V. Siruguri, D. Swain, A.E. Viegas, C. Narayana, N.G. Sundaram. Dalton Trans. 45, 34, 13547 (2016).
- [15] J.E. Auckett, G.J. McIntyre, M. Avdeev, H. De Bruyn, T.T. Tan, S. Li, C.D. Ling. J. Appl. Cryst. 48, 1, 273 (2015).
- [16] R. Ghani, M.S. Mahboub, S. Zeroual, M. Mimouni, O. Ben Ali, B. Hani, M. Ghougali. Phys. Chem. Solid State 23, 2, 249 (2022).
- [17] J. Grenier, N. Ea, M. Pouchard, M.M. Abou-Sekkina. Mater. Res. Bull. 19, 10, 1301 (1984).
- [18] D.J. Goossens, L.S.F. Henderson, S. Trevena, J.M. Hudspeth, M. Avdeev, J.R. Hester. J. Solid State Chem. 196, 238 (2012). http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.029
- [19] V.A. Kolotygin, E.V. Tsipis, M.V. Patrakeev, J.C. Waerenborgh, V.V. Kharton. Mater. Lett. 239, 167 (2019). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.180
- [20] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, Н.В. Барковский, А.И. Иванов, В.И. Кулаков. ФТТ 63, 10, 1648 (2021).
  https://doi.org/10.21883/FTT.2021.10.51418.128
  [V.D. Sedykh, O.G. Rybchenko, N.V. Barkovskii, A.I. Ivanov, V.I. Kulakov. Phys. Solid State 63, 10, 1775 (2021).]
- [21] V. Sedykh, O. Rybchenko, V. Rusakov, S. Zaitsev, O. Barkalov, E. Postnova, T. Gubaidulina, D. Pchelina, V. Kulakov. J. Phys. Chem. Solids 171, 111001 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111001
- [22] V. Sedykh, V. Rusakov, O. Rybchenko, A. Gapochka, K. Gavrilicheva, O. Barkalov, S. Zaitsev, V. Kulakov. Ceram. Int. 49, 15, 25640 (2023). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.105
- [23] R.D. Shannon. Acta Cryst. A 32, 5, 751 (1976).
- [24] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proceed. **1489**, *1*, 178 (2012). https://doi.org/10.1063/1.4759488
- [25] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, В.С. Русаков, А.М. Гапочка, А.И. Дмитриев, Е.А. Першина, С.В. Зайцев, К.П. Мелетов, В.И. Кулаков, А.И. Иванов. ФТТ **67**, *1*, 206 (2025).

- [26] K. Zhou, H. Cao, K. Gao, J. Shen, Z. Lu, Z. Wu, M. Liu. Modern Phys. Lett. B 37, 35, 2350188 (2023).
- [27] A.N. Nadeev, S.V. Tsybulya, E.Yu. Gerasimov, N.A. Kulikovskaya, L.A. Isupova. J. Structural Chem. 51, 5, 891 (2010).
- [28] P.M. Price, N.D. Browning, D.P. Butt. J. Am. Ceram. Soc. 98, 7, 2248 (2015). https://doi.org/10.1111/jace.13474
- [29] M. Vallet-Regí, J. González-Calbet, M.A. Alario-Franco, J.-C. Grenier, P. Hagenmuller. J. Solid State Chem. 55, 3, 251 (1984).
- [30] M.A. Alario-Franco, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regí, J.-C. Grenier. J. Solid State Chem. 49, 2, 219 (1983).
- [31] M.A. Alario-Franco, M.J.R. Henche, M. Vallet, J.M.G. Calbet, J.-C. Grenier, A. Wattiaux, P. Hagenmuller. J. Solid State Chem. 46, 1, 23 (1983).
- [32] J.C. Grenier, L. Fournès, M. Pouchard, P. Hagenmuller,
   S. Komornicki. Mater. Res. Bull. 17, 1, 55 (1982).
   https://doi.org/10.1016/0025-5408(82)90183-0
- [33] G.A. Sawatzky, F. van der Woude. J. Physique Colloq. 35, C6, 47 (1974).
- [34] В.И. Николаев, В.С. Русаков. Мёссбауэровские исследования ферритов. Изд-во Моск. Ун-та, М. (1985). 224 с.
- [35] Y. Shin, G. Galli. npj Comput. Mater. 9, 1, 218 (2023). https://doi.org/10.1038/s41524-023-01175-5
- [36] T.C. Gibb. J. Solid State Chem. 74, 1, 176 (1988).

Редактор Е.В. Толстякова