УДК 573.2.539.1.87

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ Fe В ЗАМЕЩЕННОМ ФЕРРИТЕ СТРОНЦИЯ $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$

© 2021 г. В. Д. Седых[a], *, О. Г. Рыбченко[a], Н. В. Барковский[a], А. И. Иванов[a], В. И. Кулаков[a]

[a] Институт физики твердого тела РАН им. Ю.А. Осипьяна, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: sedykh@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.
После доработки 21.05.2021 г.
Принята к публикации 25.05.2021 г.

Методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии проведено исследование структурных особенностей и валентных состояний железа в замещенном феррите стронция $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ после ряда отжигов в вакууме при разных температурах (от 400 до 650°C). Рентгеновские данные показывают, что два образца с крайними по содержанию кислорода составами ($Sr_2LaFe_3O_9$ и $Sr_2LaFe_3O_8$) – однофазные и имеют ромбоэдрическую и ромбическую структуру соответственно. При появлении вакансий происходит изменение структурного состояния, появляется многофазность, образуется промежуточная ромбическая фаза, близкая по структуре к фазе $Sr_4Fe_4O_{11}$ чистого феррита стронция. Соотношение количества фаз в смеси меняется по мере уменьшения содержания кислорода. При достижении концентрации кислородных вакансий, равной одной вакансии на три перовскитные ячейки, образуется конечная ромбическая фаза $Sr_2LaFe_3O_8$. Согласно полученным мессбауэровским данным, в образце с ромбоэдрической структурой $Sr_2LaFe_3O_9$ ионы железа имеют два валентных состояния: Fe^{4+} с октаэдрическим симметричным кислородным окружением и усредненное валентное состояние $Fe^{3.5+}$. Образец с ромбической структурой $Sr_2LaFe_3O_8$, исходя из мессбауэровских данных, магнитный, железо имеет валентное состояние Fe^{3+} с двумя кислородными окружениями, октаэдрическим и тетраэдрическим, как и в браунмиллеритной фазе незамещенного $Sr_2Fe_2O_5$. Анализ полного набора валентных состояний железа, их перераспределения по мере уменьшения содержания кислорода, а также переходов из парамагнитного состояния в магнитно-упорядоченное позволил соотнести информацию о локальном окружении катионов железа со структурными данными.

Ключевые слова: замещенные перовскитоподобные оксиды, фазовые переходы, валентные состояния железа, рентгеновская дифракция, мессбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021110170

ВВЕДЕНИЕ

Замещенные перовскитоподобные оксиды имеют широкую область применения: от возможности их использования в качестве катодных материалов в топливной энергетике до спинтроники, опто- и микроэлектроники [1–3]. Недавно появились публикации о сильных антибактериальных свойствах этих соединений [4]. Как с научной, так и с прикладной точки зрения важно знать влияние содержания кислорода (появление вакансий) на структуру и свойства этих оксидов.

Частичное замещение Sr^{2+} на La^{3+} в базовом незамещенном оксиде $SrFeO_{3-\delta}$ ($Sr_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$) изменяет содержание кислорода, приводит к повышению температуры Нееля [5]. Введение кислородных вакансий в решетку в ходе вакуумных отжигов может вызывать фазовые превращения, появление разнообразных магнитных структур. Магнитные свойства этих соединений являются результатом суперобменного механизма, включающего 3*d*- электроны ионов переходного металла и *p*-орбитали кислорода [6], т.е. кислород играет здесь очень важную роль.

Согласно [7], в $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ в зависимости от x существует три области фаз: ромбическая ($0 < x < 0.2$), ромбоэдрическая ($0.3 < x < 0.5$) и кубическая ($0.6 < x < 1.0$). В других работах [5, 8–11] указывается, что при $x = 2/3$ соединение имеет ромбоэдрическую структуру, т.е. единой точки зрения на структурное состояние этих соединений в литературе пока не существует. Это объясняется тем, что в ромбоэдрической модификации имеется небольшое сжатие вдоль одной из пространственных диагоналей кубической ячейки. Близость к кубической решетке (малость искажения), вероятнее всего, и есть причина неоднозначности в определении структуры.

Таблица 1. Структура $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ после различных термообработок

Образец	Фазы, пространственная группа					
	R-3*c*		*Cmmm*, близкая к $Sr_4Fe_4O_{11}$		$Sr_2LaFe_3O_8$, *Pmma*	
	параметры ячеек, Å	доли фаз, %	параметры ячеек, Å	доли фаз, %	параметры ячеек, Å	доли фаз, %
1300SC	$a = 5.483$ $c = 13.408$	100	–	–	–	–
400AV	$a = 5.489$ $c = 13.463$	64	$a = 11.048$ $b = 7.728$ $c = 5.510$	36	–	–
450AV	$a = 5.497$ $c = 13.567$	16	$a = 11.050$ $b = 7.729$ $c = 5.534$	52	$a = 5.519$ $b = 11.899$ $c = 5.605$	32
500AV	$a = 5.529$ $c = 13.509$	10	$a = 11.056$ $b = 7.728$ $c = 5.520$	36	$a = 5.516$ $b = 11.895$ $c = 5.605$	54
650AV	–	–	–	–	$a = 5.516$ $b = 11.894$ $c = 5.603$	100

Анализ литературных данных показывает, что методы приготовления образцов, как правило, отличаются [5, 8, 10–13], поэтому очень трудно сопоставлять результаты.

В настоящей работе методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии проведено исследование структурных особенностей и валентных состояний железа в замещенном феррите стронция $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ после разных условий термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллический образец $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ получен золь-гель методом на воздухе. В качестве исходных реагентов использовались нитраты стронция, железа и лантана в стехиометрическом соотношении и глицин. Детали синтеза описаны в работе [14]. После синтеза на воздухе при температуре 1300°C образец медленно охлаждался вместе с печью (slow cooling, SC) до комнатной температуры. Затем проводился отжиг в вакууме (AV) 10^{-3} Торр при температурах 400, 450, 500 и 650°C. Обозначения: 1300SC – образец, синтезированный при 1300°C, 400AV – образец, отожженный в вакууме при 400°C.

Структурная аттестация образцов проводилась на дифрактометре Siemens-D500 с использованием FeK_α- и CoK_α-излучения. Фазовый анализ, расчет рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек выполнены с помощью программ Powder Cell 2.4 и Match3.

Мессбауэровские измерения выполнены на спектрометре СМ 1101, работающем в режиме постоянного ускорения, с использованием радиоактивного источника ^{57}Co(Rh). Мессбауэровские спектры обрабатывались с помощью программ MossFit (версия 3.1) и SpectrRelax [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный образец $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$, синтезированный с медленным охлаждением (1300SC), имеет, согласно рентгеновским данным, ромбоэдрическую структуру (пространственная группа *R*-3*c*) с параметрами ячейки $a = 5.483$ Å, $c = 13.408$ Å в гексагональной установке (табл. 1) или, $a = 5.475$ Å, $\alpha = 60.07°$ в ромбоэдрической установке, дифракционная картина приведена на рис. 1. Близость угла α к 60° свидетельствует о том, что ячейка является результатом очень слабого искажения кубической структуры.

Мессбауэровский спектр образца $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ 1300SC, измеренный при комнатной температуре, показан на рис. 2а. Разложение спектра на два синглета, а не представление его одним синглетом, как может показаться на первый взгляд, дает наименьшую погрешность. Изомерный сдвиг одного синглета типичен для Fe^{4+} в симметричной октаэдрической координации. Второй подспектр соответствует усредненному валентному состоянию железа $Fe^{3.5+}$, или его можно рассматривать как степень окисления, которая может быть дробной. Его значение изомерного сдвига находится между значениями соответствующих сдвигов Fe^{3+} и Fe^{4+}. Согласно работам [5, 12] такое усредненное валентное состояние Fe обусловлено быстрой передачей электрона (временная

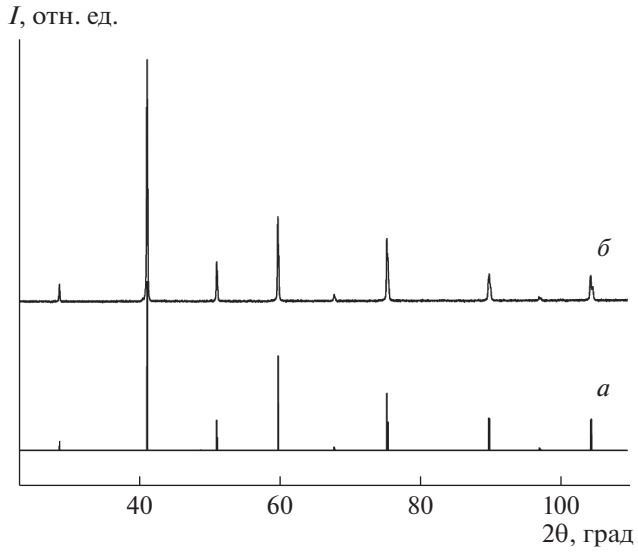

Рис. 1. Расчетная дифракционная картина *R*-3*c* (*а*), дифрактограмма образца $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$, 1300SC (*б*).

константа $<10^{-8}$ с). Параметры полученных подспектров приведены в табл. 2. Оценка количества кислорода в синтезированном соединении из мессбауэровских данных дает состав $Sr_2LaFe_3O_{9.04}$, т.е. в пределах ошибки имеем практически стехиометрическое соотношение по кислороду (табл. 2).

Мессбауэровский спектр синтезированного образца, измеренный при 90 K (рис. 2б), показывает переход в магнитно-упорядоченное состояние при понижении температуры: спектр обрабатывался двумя магнитными подспектрами (табл. 2). Сравнение значений изомерного сдвига подспектров при 300 и 90 K (табл. 2) показывает, что подспектр с большей величиной эффективного магнитного поля можно приписать ионам Fe^{3+}, а подспектр с меньшей величиной ионам Fe^{4+}. Переход $Fe^{3.5+}$ в Fe^{3+} при понижении температуры можно объяснить "замораживанием" процесса быстрой передачи электрона.

Отжиг образцов в вакууме 400AV приводит к уширению некоторых линий на дифрактограмме со стороны малых углов и появлению слабых дополнительных линий (рис. 3*г*). Обработка данных показывает, что помимо ромбоэдрической фазы проявляется дополнительная ромбическая фаза, близкая к ромбической фазе $Sr_4Fe_4O_{11}$ базового соединения. Такая же дополнительная фаза наблюдалась ранее в работе [5], которую авторы условно назвали "тетрагональной" (a = 3.910 Å, c = 3.867 Å). Однако в нашем случае описание этой дополнительной фазы моделью, близкой к $Sr_4Fe_4O_{11}$, дает хорошее согласие с экспериментом. Параметры решетки этой фазы и ее доля в двухфазной смеси приведены в табл. 1. При увеличении температуры отжига в вакууме 450AV и 500AV дифракционная картина показывает появление третьей фазы, ромбической фазы $Sr_2LaFe_3O_8$, известной в литературе [16], количество которой растет с температурой (табл. 1, рис. 3*д*, *е*).

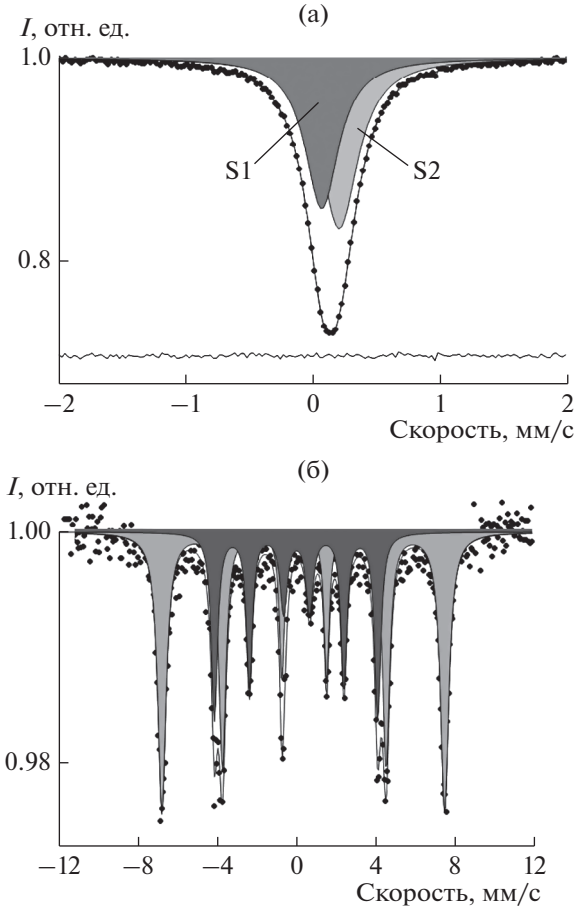

Рис. 2. Мессбауэровские спектры образца $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ 1300SC, измеренные при 300 (а) и 90 K (б).

Мессбауэровский спектр образца 400AV показан на рис. 4а. Кроме парамагнитной части появляется магнитный секстет с эффективным магнитным полем H_n = 42.3 T, который, согласно изомерному сдвигу, соответствует Fe^{3+}, т.е. происходит частичный переход в магнитное состояние, температура Нееля повышается. Спектр также был получен на малых скоростях, чтобы выявить тонкую структуру парамагнитной части. Наименьшую погрешность показало разложение спектра на пять подспектров: синглет *S*1 и дублет *D*1, соответствующие Fe^{4+}, и дублеты *D*2 и *D*2', соответствующие $Fe^{3.5+}$ с разными степенями искажения окружения, дублет *D*3, соответствующий Fe^{3+}, и незначительный вклад (3%) *D*4 от двух внутренних линий секстета. Параметры подспектров приведены в табл. 2. Учитывая полученные рентгеновские данные, подспектры, соответству-

Таблица 2. Мессбауэровские параметры подспектров при температуре 300 и 90 K образцов $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$

Образец	Валентность Fe	$T = 300$ K				Содержание кислорода, $9-\delta$
		IS	Δ	H_n	A	
1300SC	4 + (*S*1)	0.04	–	–	46	9.04(2)
	3.5 + (*S*2)	0.18	–	–	54	
400AV	4 + (*S*1)	0.07	–	–	15	8.73(2)
	4 + (*D*1)	0.05	0.23	–	23	
	3.5 + (*D*2)	0.16	0.77	–	16	
	3.5 + (*D*2')	0.17	1.18	–	6	
	3 + (*D*3)	0.32	0.17	–	18	
	3 + (*Sx*1)	0.34	0.77	423	22	
450AV	4 + (*D*1)	–0.02	0.53	–	30	8.46(2)
	3 + (*Sx*1)	0.30	0.82	424	35	
	3 + (O) (*Sx*2)	0.34	0.37	508	24	
	3+ (T) (*Sx*3)	0.26	–0.84	388	11	
500AV	4 + (*D*1)	–0.01	0.65	–	15	8.33(2)
	3 + (*Sx*1)	0.27	0.81	424	31	
	3 + (O) (*Sx*2)	0.31	0.38	510	36	
	3 + (T) (*Sx*3)	0.14	–0.71	376	18	
650AV	4 + (*D*1)	0.09	0.35	–	3	8.00(2)
	3 + (O) (*Sx*2)	0.33	0.39	510	65	
	3 + (T) (*Sx*3)	0.15	–0.71	375	32	
		90 K				
1300SC	4+	0	0.03	255	36	–
	3+	0.37	0.05	442	64	–

IS – изомерный сдвиг (относительно ОЦК Fe при 300 K), мм/с; Δ – квадрупольное расщепление, мм/с; *Hn* – эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe, кЭ; A – вклад данного подспектра, *%*. *S*, *D*, *Sx* – синглет, дублет, секстет соответственно, (O) – октаэдрическое окружение, (T) – тетраэдрическое окружение.

ющие Fe^{3+}, можно отнести к ромбической фазе, близкой к $Sr_4Fe_4O_{11}$. С повышением температуры количество парамагнитной фазы в образцах значительно уменьшается (рис. 4б). Магнитная часть состоит из трех подспектров: магнитного секстета с $H_n = 42.4$ T, соответствующего Fe^{3+}, и двух секстетов, похожих на соответствующие спектры браунмиллеритной фазы незамещенного $Sr_2Fe_2O_5$, в которой Fe^{3+} имеет два локальных кислородных окружения: октаэдрическое и тетраэдрическое [14] (табл. 2). Учитывая рентгеновские данные, эти два секстета можно отнести к ромбической фазе $Sr_2LaFe_3O_8$, количество которой сильно растет с температурой. Исходя из мессбауэровских данных, оценка количества кислорода в образцах 400AV, 450AV и 500AV дает $Sr_2LaFe_3O_{8.73}$, $Sr_2LaFe_3O_{8.46}$ и $Sr_2LaFe_3O_{8.33}$ соответственно представлена в табл. 2.

Дифрактограмма образца, отожженного в вакууме 650AV (рис. 5), показывает образование чистой ромбической фазы $Sr_2LaFe_3O_8$ с параметрами решетки $a = 5.516$ Å, $b = 11.894$ Å, $c = 5.603$ Å.

Мессбауэровский спектр образца 650AV приведен на рис. 6. Спектр состоит из двух магнитных подспектров и небольшой (4%) парамагнитной добавки, параметры которых приведены в табл. 2, т.е. при отжиге в вакууме 650AV происходит переход в магнитно-упорядоченную фазу, в которой трехвалентное железо Fe^{3+} имеет два кислородных окружения: октаэдрическое и тетраэдрическое, как и в $Sr_2Fe_2O_5$ (табл. 2). Оценка количества кислорода в образце 650AV дает $Sr_2LaFe_3O_8$.

Таким образом, из полученных данных следует, что два образца с крайними составами по содержанию кислорода $Sr_2LaFe_3O_9$ и $Sr_2LaFe_3O_8$ однофазные, т.е. когда появляется одна вакансия на три перовскитные ячейки, образуется фаза $Sr_2LaFe_3O_8$. Остальные образцы с промежуточными кислородными состояниями являются не однофазными и представляют собой смесь фаз. Количество дополнительной ромбической фазы, близкой к фазе $Sr_4Fe_4O_{11}$, достигает максимума в области состава $Sr_2LaFe_3O_{8.5}$, затем начинает па-

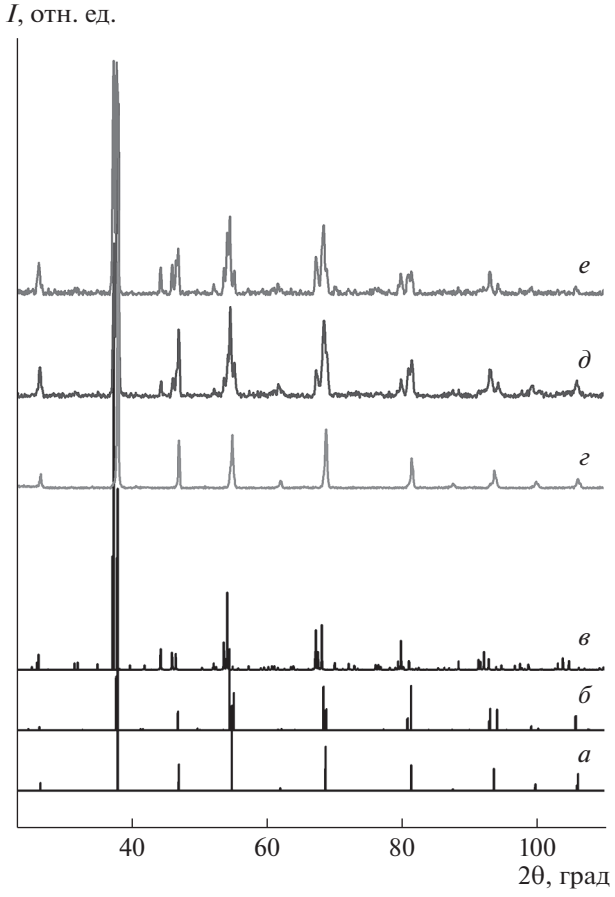

Рис. 3. Расчетные дифрактограммы: *а* – *R*-3*c*, *б* – *Cmmm*, близкая к $Sr_4Fe_4O_{11}$, *в* – $Sr_2LaFe_3O_8$; дифрактограммы образца, отожженного в вакууме: *г* – 400AV, *д* – 450AV, *е* – 500AV.

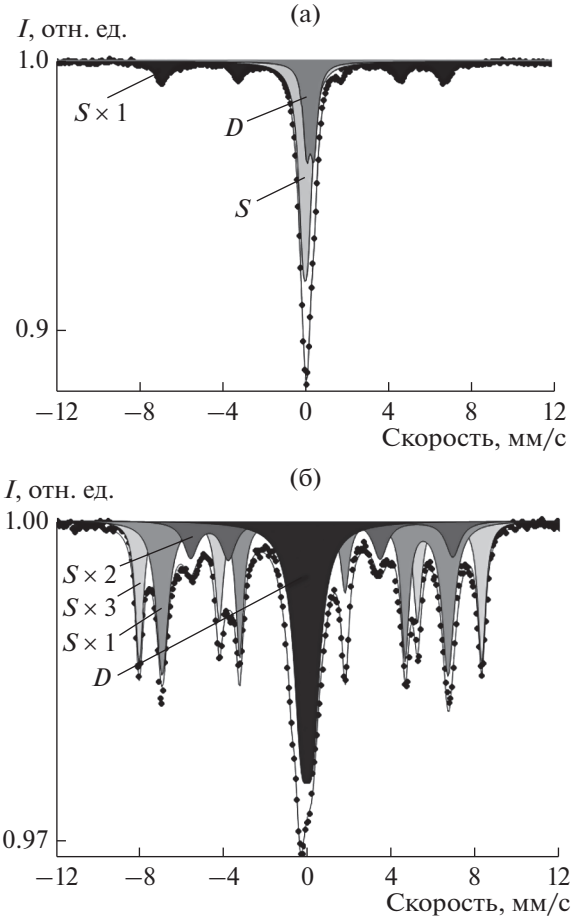

Рис. 4. Мессбауэровские спектры образцов: а – 400AV, б – 450AV.

дать. В этой же области состава появляется ромбическая фаза $Sr_2LaFe_3O_8$.

С помощью мессбауэровских данных можно достаточно точно идентифицировать только фазу $Sr_2LaFe_3O_8$, в которой валентности железа, его окружение и сверхтонкие поля на ядрах железа отличаются от всех других фаз. Трудности в идентификации других фаз возникают из-за того, что в разных фазах могут быть одинаковые валентные состояния железа, и ошибка при идентификации фазового состава возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии исследованы структурные особенности и валентные состояния железа в замещенном феррите стронция $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ в зависимости от условий термообработки (отжиг в вакууме 10^{-3} Торр) при температурах 400–650°C. Замещение 33% Sr на La приводит к росту количества кислорода в синтезированном образце до

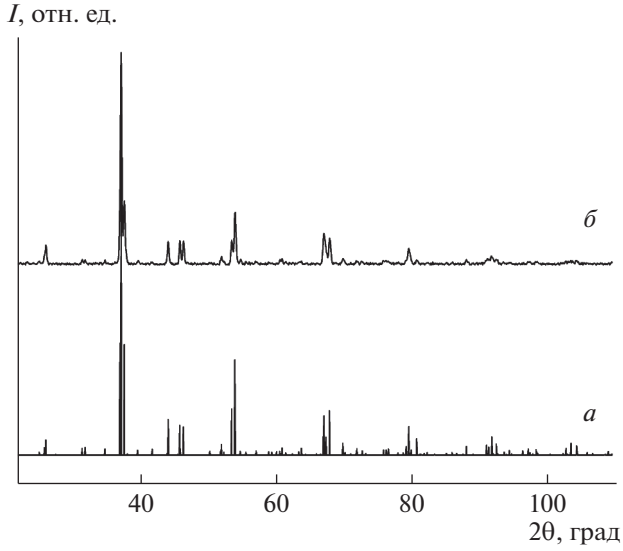

Рис. 5. Расчетная дифрактограмма $Sr_2LaFe_3O_8$, *Pmma* (*а*), дифрактограмма образца 650AV (*б*).

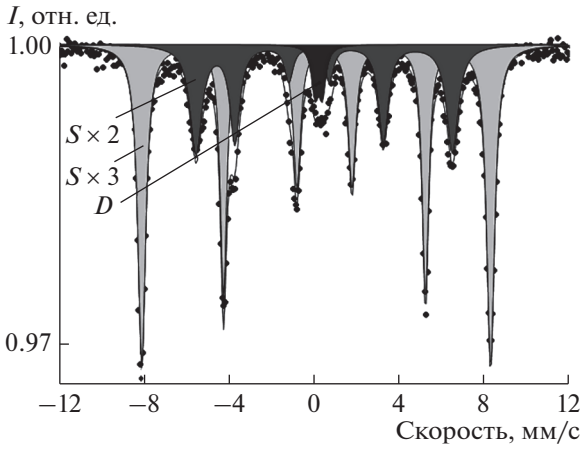

Рис. 6. Мессбауэровский спектр образца 650AV.

стехиометрического состава и, следовательно, к уменьшению искажения окружения атомов железа.

Серия отжигов в вакууме при разных температурах позволила проследить характер перехода из одной однофазной структуры $Sr_2LaFe_3O_9$ в другую $Sr_2LaFe_3O_8$ с изменением содержания кислорода, изучить перераспределение валентных состояний железа, магнитные переходы из парамагнитного состояния в магнитно-упорядоченное.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lan A., Mukasyan A.S.* // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 9573.
2. *Wang Y., Chen J., Wu X.* // Mater. Lett. 2001. V. 49. P. 361.
3. *Yin C., Liu Q., Decourt R., Pollet M. et al.* // J. Solid State. Chem. 2011. V. 184. P. 3228.
4. *Abdel-Khalek E.K., Rayan D.A., Askar Ahmed. A., Abdel Maksoud M.I.A., El-Bahnasawy H.H.* // J. Sol-Gel Sci. and Technology. Online 10 November 2020, https://doi.org/10.1007/s10971-020-05431-8
5. *Battle P.D., Gibb N.C., Nixon S.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 79. P. 75.
6. *Goodenough J.B.* In Progress in Solid State Chemistry, ed. by *H. Reiss*. London: Pergamon, 1971. V. 5. P. 145.
7. *Gallagher P.K., MacChesney J.B.* // Symp. Faraday Soc. 1967. V. 1. P. 40.
8. *Battle P.D., Gibb T.C., Lightfoot P.* // J. Solid State Chem. 1990. V. 84. P. 271.
9. *Takano M., Kawachi J., Nakanishi N., Takeda Y.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. P. 75.
10. *Yang J.B., Yelon W.B., James W.J.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 184415.
11. *Saha-Dasgupta T., Popovic Z.S., Satpathy S.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 045143.
12. *Battle P. D., Gibb T. C., Nixon S.* // J. Solid State Chem. 1988. V. 77. P. 124.
13. *Da Silva R.B., Soares J.M., da Costa José. A.P., de Araújo J.H., Rodrigues A.R., Machado F.L.A.* // JMMM. 2018. V. 466. P. 306.
14. *Седых В.Д., Рыбченко О.Г., Некрасов А.Н., Конева И.Е., Кулаков В.И.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 6. С. 1162.
15. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* // AIP Conf. Proceed. 2012. V. 1489. P. 178.
16. *Battle P.D., Gibb T.C., Lightfoot P.* // J. Solid State Chem. 1990. V. 84. P. 237.

Structural Transformations and Fe Valence States in Substituted Strontium Ferrite $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$

V. D. Sedykh[1, *], O. G. Rybchenko[1], N. V. Barkovskii[1], A. I. Ivanov[1], and V. I. Kulakov[1]

[1]*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: sedykh@issp.ac.ru*

Structural features and Fe valence states in substituted strontium ferrite $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ after a series of annealing in vacuum at different temperatures from 400 to 650°C have been studied by XRD and Mössbauer spectroscopy. According to X-ray data, two samples with extreme (on oxygen content) compositions ($Sr_2LaFe_3O_9$ и $Sr_2LaFe_3O_8$) are single phase and have rhombohedral and orthorhombic structure, respectively. When a vacancy appears the structural state changes, multiphase states are formed, the intermediate orthorhombic phase close to the structure of non-substituted $Sr_4Fe_4O_{11}$ arises. Relation of phase contents in a mixture changes as oxygen content decreases. When an oxygen vacancy concentration reaches one vacancy per three perovskite unit cell the final orthorhombic phase $Sr_2LaFe_3O_8$ is formed. According to the obtained Mössbauer data, Fe ions in the sample $Sr_2LaFe_3O_9$ with a rhombohedral structure have two valence states: Fe^{4+} with an octahedral symmetric oxygen environment and an averaged-valence state $Fe^{3.5+}$. The sample $Sr_2LaFe_3O_8$ with an orthorhombic structure, according to Mossbauer data, is magnetic one; an iron ion has the Fe^{3+} valence state with two oxygen environments, octahedral and tetrahedral like in a brownmillerite phase of non-substituted $Sr_2Fe_2O_5$. Analysis of a total data set of Fe valence states, of their redistribution as an oxygen concentration decreases, and of transitions from paramagnetic state to magnetic-ordering one allows us to correlate the information on a local environment of Fe cations with the structural data.

Keywords: substituted perovskite-like oxides, phase transitions, Fe valence states, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy.