

10,11

Влияние содержания кислорода на локальное окружение атомов Fe в анион-дефицитном $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

© В.Д. Седых¹, О.Г. Рыбченко¹, А.Н. Некрасов², И.Е. Конева¹, В.И. Кулаков¹

¹ Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

² Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 23 января 2019 г.

В окончательной редакции 23 января 2019 г.

Принята к публикации 5 февраля 2019 г.

Методами мёссбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии исследованы особенности структуры в поликристаллическом анион-дефицитном стронциевом феррите $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ при разном содержании кислорода. В зависимости от условий термообработки получены три соединения с разным составом. В пределах каждой структуры существует несколько неэквивалентных позиций Fe, соответствующих разным валентным состояниям Fe и разным локальным кислородным окружениям, соотношение и степень искажения которых меняются в зависимости от количества кислорода. На основании мёссбауэровских данных сделана оценка содержания кислорода в каждой структуре. Кроме известных в литературе, предложена еще одна идеальная композиция $\text{Sr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{O}_{45}$ соединения $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ для промежуточного состава.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ.

DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47694.372

1. Введение

Перовскиты на основе феррита представляют большой интерес из-за возможности их использования в качестве катодного материала для твердопливных оксидных элементов, а также из-за необычно высокого валентного состояния Fe^{4+} [1–3]. Кроме того, они являются перспективными материалами для приборов микроэлектроники, оптоэлектроники, спинтроники [4,5]. Оксид $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, входящий в это семейство материалов, является соединением с анион-дефицитной структурой перовскитного типа, в которой катионы Fe могут иметь смешанное валентное состояние: Fe^{4+} , Fe^{3+} и среднее валентное состояние $\text{Fe}^{3.5+}$ [6–11].

Физические свойства этих оксидов чрезвычайно чувствительны к малейшим вариациям содержания кислорода, которое зависит от условий синтеза и термообработки. Колебания состава по кислороду приводят, соответственно, к изменению соотношения валентных состояний железа, структуры соединения и его свойств: магнитной структуры, электропроводности и пр. [10].

Согласно литературным данным [8,9], в феррите стронция SrFeO_x можно получать четыре фазы с составами SrFeO_3 , $\text{SrFeO}_{2.86}$, $\text{SrFeO}_{2.73}$ и $\text{SrFeO}_{2.50}$: SrFeO_3 имеет кубическую структуру, $\text{SrFeO}_{2.86}$ — тетрагональную, $\text{SrFeO}_{2.73}$ и $\text{SrFeO}_{2.50}$ — ромбическую структуру. Две фазы с промежуточным составом, $\text{SrFeO}_{2.86}$ и $\text{SrFeO}_{2.73}$, а также $\text{SrFeO}_{2.50}$, являются вакансионно-упорядоченными, что было показано с помощью комбинации методов рентгеновской и электронной дифракции

в [8]. В этой работе также предлагается общая формула для четырех номинальных однофазных композиций, близких по составу к экспериментально полученным фазам — $\text{SrFeO}_{3-1/n}$, где $n = \infty, 8, 4, 2$ (SrFeO_3 , $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ (или $\text{SrFeO}_{2.875}$), $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ (или $\text{SrFeO}_{2.75}$), $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (или $\text{SrFeO}_{2.50}$)). При $x = 3$ соединение имеет стехиометрический состав по кислороду (без вакансий) и содержит только катионы Fe^{4+} [8,9]. Три остальных соединения имеют одну вакансию на восемь, четыре и две базовые перовскитные ячейки соответственно. Позже структуры этих соединений исследовались методом нейтронной порошковой дифракции, и были предложены модели упорядочения кислород–вакансия для этих фаз [12]. При $x = 2.5$ соединение содержит только катионы Fe^{3+} . Промежуточные состояния имеют смешанную валентность железа. Из литературных данных следует, что часть атомов Fe имеет октаэдрическое кислородное окружение FeO_6 , другая часть — квадратно-пирамидальное FeO_5 [12,13,14]. Однако до сих пор нет определенного согласия относительно того, атомы Fe какой валентности имеют то или иное кислородное окружение.

Согласно работам [8,9], при повышении температуры все фазы переходят в кубическую, причем с ростом x температура перехода значительно понижается: от 830°C при $x = 2.5$ до 250°C при $x = 2.86$.

Данные по структуре, приводимые разными авторами, отличаются друг от друга [8,10,12,15–17], что в первую очередь может быть связано с разными условиями

синтеза, а также с трудностями определения фаз только рентгенодифракционными методами, поскольку структуры фаз очень близки между собой.

Исследование магнитных свойств [18,19] показало, что при низких температурах материал антиферромагнитный с магнитным моментом $2.7 \mu_B$ на Fe при 77 K, теоретическое значение [20] $2.56 \mu_B$ на Fe.

В настоящей работе методами мёссбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии проведено структурное исследование перовскитного феррита стронция SrFeO_{3-δ} после различных термообработок, приводящих к изменению количества кислорода и, соответственно, соотношения валентных состояний Fe. Мёссбауэровская спектроскопия позволяет выявить изменения локального окружения катионов железа в пределах кристаллической решетки, а также установить соотношение его валентных состояний.

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы (AP, as-prepared) получены методом золь-гель на воздухе. Для синтеза нитрат-глициновым методом в качестве исходных материалов использовали нитраты Sr(NO₃)₂ и Fe(NO₃)₃ · 9H₂O в стехиометрическом соотношении. Глицин брался в удвоенном количестве. Соли и глицин растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор выпаривался при температуре 250°C. Далее прекурсор размалывался в агатовой ступке, затем отжигался при температуре 800°C в течение 5 h. Отожжённый порошок измельчался в циркониевом контейнере планетарной шаровой мельницы с добавлением этилового спирта в течение 3 h. Финальный отжиг порошков проводился при температуре 1350°C в течение 10 h с последующим быстрым охлаждением (на воздухе) или медленным (вместе с печью). Для варьирования содержания кислорода образец отжигался в вакууме (AV, annealing in vacuum) при температуре $T = 450^\circ\text{C}$ и в кислороде (AO, annealing in oxygen) при $T = 360^\circ\text{C}$ в течение 240 h.

Мёссбауэровские измерения выполнены на поликристаллических образцах на спектрометре CM 1101, работающем в режиме постоянного ускорения. При анализе мёссбауэровских спектров поглощения использовалась программа MossFit (версия 3.1) для разложения спектров на отдельные компоненты путем их аппроксимации суммой аналитических функций. Алгоритмы программы соответствуют приближению тонкого поглотителя. Обработка и анализ спектра образца, отожженного в вакууме, проводились методом модельной расшифровки парциальных спектров и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра с помощью программы SpectrRelax [21].

Структурная аттестация синтезированных поликристаллических порошков проводилась при комнатной

температуре на дифрактометре Siemens с использованием CoK_α-излучения. При проведении структурной аттестации использовались программы Match! и Powder Cell 2.4.

Электронно-микроскопические исследования были выполнены на цифровом сканирующем микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 450 с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA x-sight и волнодисперсионным (волновым) спектрометром (ВДС) INCA Wave 700.

Изображения образцов (с предварительно нанесенным золотым покрытием, толщина слоя 5 nm) в отраженных (обратно рассеянных) (BSE) и вторичных (SE) электронах получены при ускоряющем напряжении 20 kV и токе электронного зонда 10 nA (расчетный размер электронного зонда — 24.6 nm).

Рентгеноспектральный микроанализ исследованных образцов был выполнен с помощью ВДС в режиме Energy+ (т.е. использовались одновременно ЭДС и ВДС) при ускоряющем напряжении 15 kV и токе электронного зонда 10.6 nA (расчетный размер электронного зонда — 1 μm). В качестве образцов для сравнения химического состава с целью определения содержания кислорода O и железа Fe использовались Fe₂O₃ (ОЧС), а для стронция Sr — SrSO₄ (ОЧС). Интенсивность характеристического рентгеновского излучения линии K_α кислорода определялась с помощью кристалла-анализатора LSM60, линии K_α железа — с помощью кристалла-анализатора LiF, линии L_α стронция — с помощью кристалла-анализатора PET.

Расчеты химического состава проводились с помощью программы INCA Suite ver. 4.15 пакета программ The Microanalysis Suite Issue 18 + SP3.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Сканирующая электронная микроскопия

На рис. 1 приведены СЭМ изображения трех полученных образцов: синтезированного (AP), отожженного в вакууме (AV) и кислороде (AO), в отраженных (обратно рассеянных) и вторичных электронах. Как следует из рисунка, образцы представляют собой конгломерат оплавленных частиц размером от долей микрона до

Таблица 1. Результаты определения доли x железа Fe⁴⁺ в соединении SrFe_{1-x}³⁺, Fe_x⁴⁺O_{2.5+x/2} по результатам рентгеноспектрального анализа (приведены средневзвешенные значения при уровне доверия $P = 99.73\%$)

Образец	Значение x	Погрешность определения x	O _{2.5+x/2}
AO	0.856	±0.048	O _{2.93}
AP	0.603	±0.055	O _{2.80}
AV	0.545	±0.045	O _{2.77}

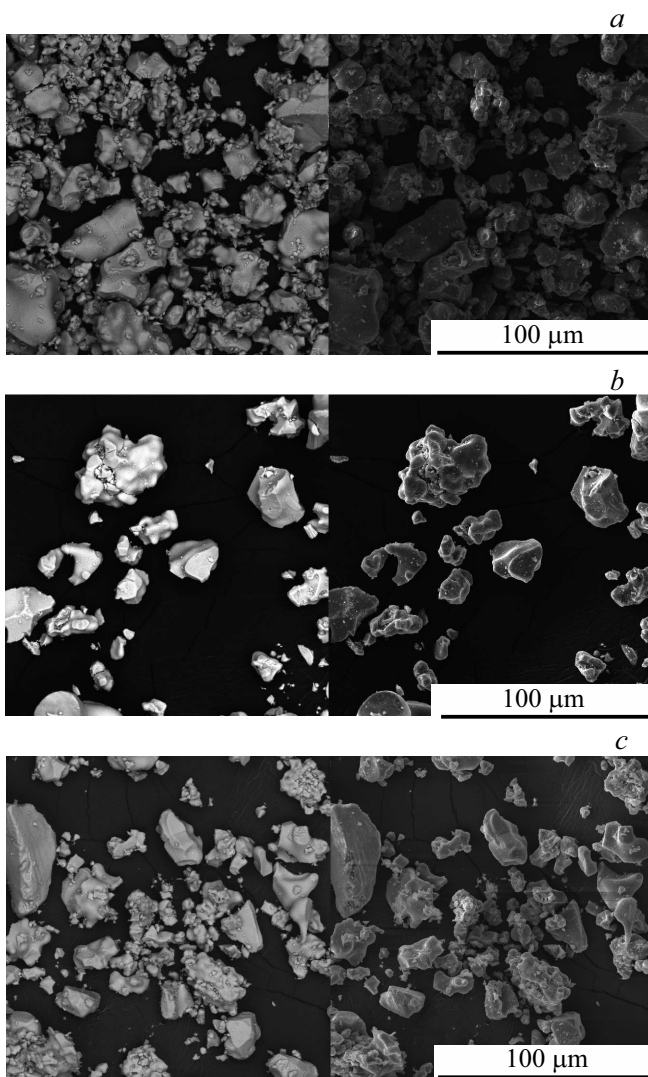


Рис. 1. СЭМ-изображения: синтезированный образец (а), образец, отожженный в вакууме (b), образец, отожженный в кислороде (с). Левые части рисунков — отраженные (обратно рассеянные) электроны, правые части рисунков — вторичные электроны.

десятков микрон. Термообработка, по всей вероятности, не влияет на изменение размера частиц и их вид.

3.2. Микроанализ

Проведен микроанализ образцов для оценки соотношения атомов Fe разной валентности. Для определения содержания кислорода и железа использовался Fe_2O_3 . Доля x железа Fe^{4+} в соединении $\text{SrFe}_{1-x}^{3+}\text{Fe}_x^{4+}\text{O}_{2.5+x/2}$ определялась по избытку содержания кислорода. Результаты расчета приведены в табл. 1. Погрешность приводится по сканированию одной частицы. Сканировалось по 10–12 частиц на образец. При анализе нескольких частиц минимальный разброс значений x в пределах одного образца составляет ± 0.11 , поэтому об-

щая погрешность определения концентрации кислорода в образце достаточно велика.

3.3. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ был выполнен для серии образцов, включающей как исходно синтезированные, так и прошедшие последующую термообработку (отжиг в кислороде и вакууме). Дифракционные картины исходных и отожженных образцов различаются незначительно.

Рентгенограмма исходного стронциевого феррита SrFeO_x ($x < 3$) приведена на рис. 2, с. Ее можно описать тетрагональной решеткой с пространственной группой $I4/mmm$, соединение $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ (карточка Match! № 96-152-1171) с параметрами кристаллической ячейки $a = 10.942 \text{ \AA}$; $c = 7.702 \text{ \AA}$, отличающимися от литературных данных в большую сторону. Объем элементарной ячейки, приходящийся на структурную единицу SrFeO_x , равен $V_{\text{яч/ед}} = 57.63 \text{ \AA}^3$. В литературе описаны две фазы стронциевого феррита SrFeO_x , близкие по составу к исследуемому соединению: помимо $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ (пр. гр. $I4/mmm$; $a = 10.929 \text{ \AA}$; $c = 7.698 \text{ \AA}$) существует

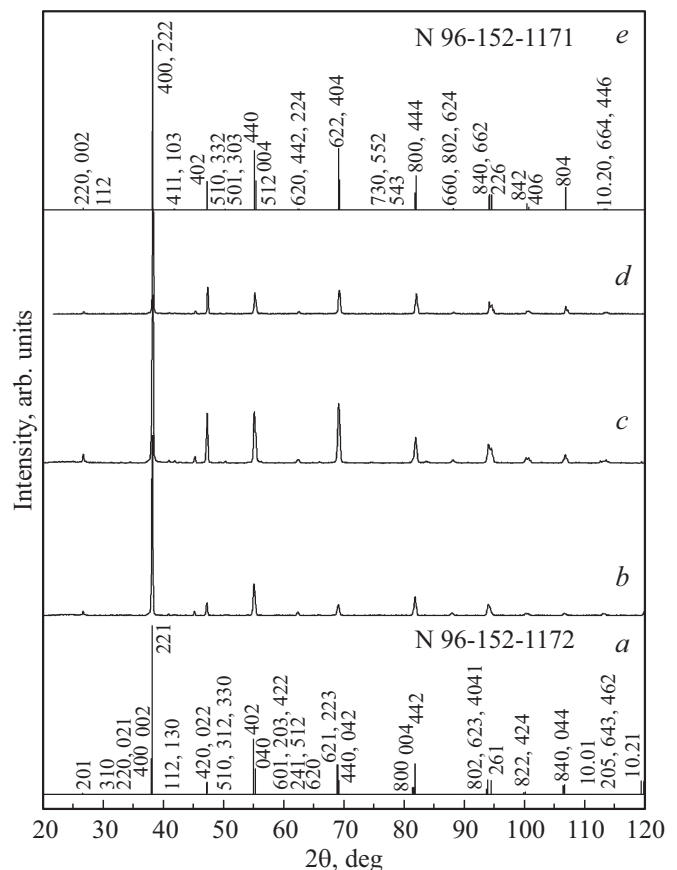


Рис. 2. Дифрактограммы образца SrFeO_x ($x < 3$): b — отожженного в вакууме, c — исходного, d — отожженного в кислороде; a — $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ (Match! № 96-152-1172), e — $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ (Match! № 96-152-1171).

фаза с меньшим содержанием кислорода, $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$: (пр. гр. *Cmcm*, $a = 10.974 \text{ \AA}$; $b = 7.702 \text{ \AA}$; $c = 5.473 \text{ \AA}$). Объемы элементарных ячеек, приходящиеся на структурную единицу V_{cell} для $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ и $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ равны, соответственно 57.47 и 57.82 \AA^3 . Решетки $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ и $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ очень близки между собой, различие заключается, в основном, в количестве и положении атомов кислорода. По-видимому, в синтезированном соединении реализуется промежуточный вариант структуры, потому что реальное содержание кислорода отличается от стехиометрических значений для $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$. Попытка описать дифрактограмму двухфазной смеси ($\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23} + \text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$), как предложено в [22], дает худшее совпадение с экспериментом, чем описание одной фазой.

Образец SrFeO_x , отожженный в вакууме, имеет ромбическую решетку (карточка Match! № 96-152-1172) с параметрами кристаллической решетки $a = 10.970 \text{ \AA}$, $b = 7.719 \text{ \AA}$, $c = 5.474 \text{ \AA}$, близкими к литературным данным для $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ и с объемом элементарной ячейки, приходящимся на структурную единицу SrFeO_x , 57.94 \AA^3 (рис. 2, b).

Рентгенограмма образца SrFeO_x , отожженного в кислороде (рис. 2, d), хорошо описывается тетрагональной решеткой (карточка Match! № 96-152-1171) с параметрами $a = 10.931 \text{ \AA}$, $b = 7.697 \text{ \AA}$, $V_{\text{cell}} = 57.48 \text{ \AA}^3$, близкими к литературным значениям для $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами структурных исследований, проведенных на соединениях, близких к нашим образцам по составу [13,14].

3.4. Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровские спектры феррита стронция, измеренные при 300 К, соответствуют парамагнитному состоянию, имеют сложную форму и описываются суперпозицией нескольких парциальных спектров. Для корректной обработки парамагнитные спектры в настоящей работе регистрировались в малом диапазоне скоростей ($-2 \text{ mm/s} \div +2 \text{ mm/s}$) с большой статистикой, отслеживалась ширина линий парциальных спектров и величина погрешности χ^2 . В зависимости от структуры мёссбауэровские спектры содержат разное количество парциальных спектров (рис. 3), т. е. существует несколько неэквивалентных позиций ионов железа с разным искажением кислородного окружения в пределах кристаллической решетки.

Параметры мёссбауэровских спектров, измеренных при 300 К, для всех образцов приведены в табл. 2.

Согласно изомерному сдвигу (IS), ионы железа в образцах имеют смешанную валентность: Fe^{4+} , Fe^{3+} и $\text{Fe}^{3.5+}$. Два парциальных спектра соответствуют ионам Fe^{4+} (рис. 3): монолиния 1 с симметричным окружением атома железа и дублет 2 с искаженным окружением. Дублет 3 соответствует $\text{Fe}^{3.5+}$, а дублеты 4 и 5 — Fe^{3+} .

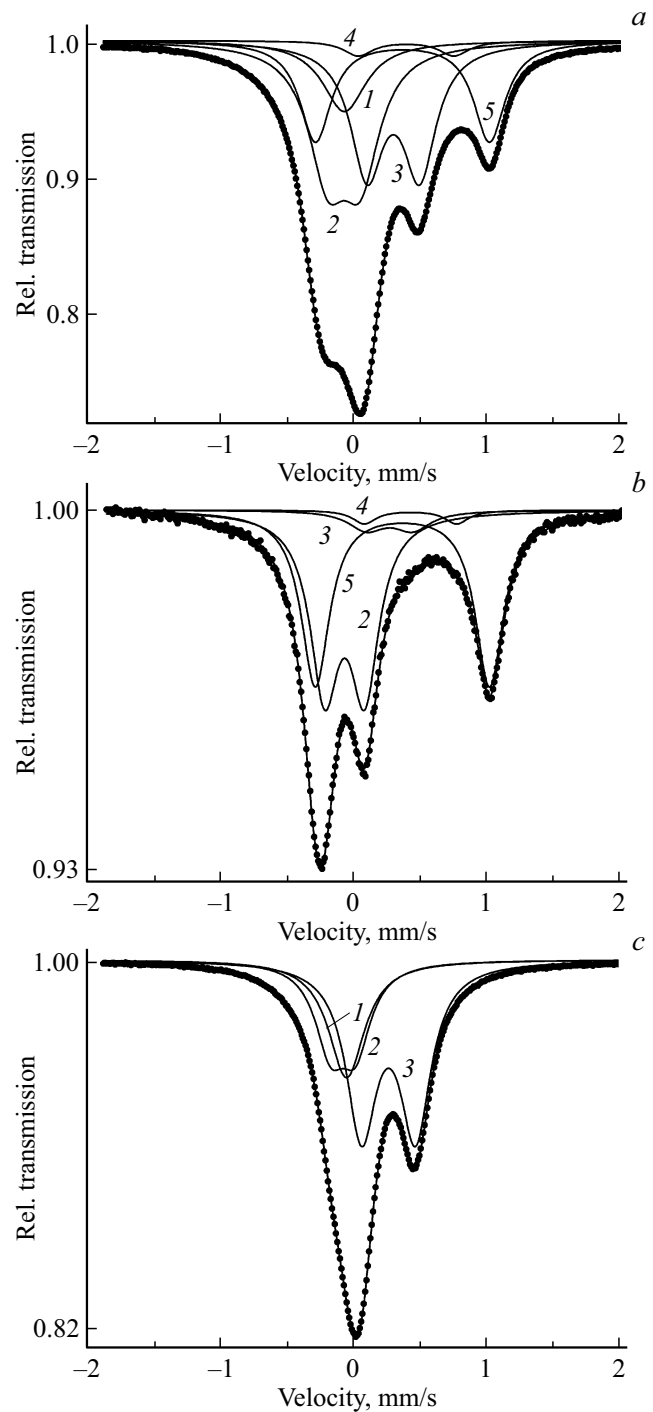


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры, измеренные при 300 К, для образцов соединения SrFeO_x ($x < 3$): исходного синтезированного (a), после отжига в вакууме (b) и в кислороде (c).

Полученные в настоящей работе значения IS и квадратного расщепления Δ парциального спектра 3 для ионов $\text{Fe}^{3.5+}$ хорошо согласуются с результатами работы [10] и отличаются от литературных данных [8,12,15–17,22]. Если провести обработку спектров, используя литературные значения параметров мёссбауэровских спектров, то получается большая погреш-

Таблица 2. Мёссбауэровские параметры подспектров при 300 и 90 К для исходного образца SrFeO_x , а также образцов, отожженных в вакууме и кислороде: IS — изомерный сдвиг (относительно ОЦК Fe при 300 К); Δ — квадрупольное расщепление; Γ — ширина мёссбауэровской линии, H_n — эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe для разных позиций ионов железа в решетке; A — вклад данного подспектра. 1–5 — номера подспектров для Fe с валентностями (4+), (3.5+), (3+)

Образец <i>x</i>	Валентность Fe	300 К				90 К				
		IS, mm/s	Δ , mm/s	Γ , mm/s	A, %	IS, mm/s	Δ , mm/s	Γ , mm/s	H_n кое	A, %
АО 2.87	1–(4+)	–0.05	–	0.29	14	–	–	–	–	–
	2–(4+)	–0.08	0.19	0.30	33	–0.04	0.19	0.37	–	51
	3–(3.5+)	0.27	0.41	0.27	53	0.40	0.46	0.42	–	49
AP 2.80	1–(4+)	–0.06	–	0.32	11	–	–	–	–	–
	2–(4+)	–0.08	0.24	0.29	33	–0.04	0.27	0.49	–	46
	3–(3.5+)	0.27	0.42	0.28	30	0.40	0.59	0.69	–	39
	4–(3+)	0.36	0.73	0.33	3	–	–	–	–	–
	5–(3+)	0.37	1.30	0.28	23	0.49	1.28	0.5	433	15
AV 2.725	2–(4+)	–0.08	0.29	0.29	46	–0.08	0.16	–	–	49
	3–(3+)	0.32	0.28	0.32	5	0.25	0.58	–	243	13
	4–(3+)	0.41	0.70	0.32	4	–	–	–	–	–
	5–(3+)	0.35	1.31	0.27	45	0.54	–1.22	–	434	38

ность χ^2 . Например, для образца АО обработка спектра со значениями IS и Δ для $\text{Fe}^{3.5+}$, взятыми из литературы (IS = 0.17 mm/s, Δ = 0.84 mm/s) [8,23], дает $\chi^2 = 51$, кроме того в литературе для Fe^{4+} рассматривается, как правило, только монолиния. Также маловероятно, чтобы ионы $\text{Fe}^{3.5+}$ в тетрагональной структуре имели такую большую величину Δ . Обработка результатов в настоящей работе дает $\chi^2 = 5.2$.

Мёссбауэровский спектр образца АО с тетрагональной структурой (рис. 3, c) состоит из двух парциальных спектров 1 и 2, соответствующих ионам Fe^{4+} , и одного дублета 3, соответствующего ионам $\text{Fe}^{3.5+}$. Согласно литературным данным [23,24] ионы $\text{Fe}^{3.5+}$ имеют октаэдрическое кислородное окружение с тетрагональным искажением решетки, ионам Fe^{4+} с симметричным кислородным окружением (парциальный спектр 1) приписывается октаэдрическое окружение $\text{Fe}^{4+}(\text{O})$, присущее кубической структуре, а ионам Fe^{4+} с искаженным окружением — пирамидальное ($\text{Fe}^{4+}(\text{P})$).

В образце AV с ромбической структурой $\text{Fe}^{4+}(\text{O})$ переходит в $\text{Fe}^{4+}(\text{P})$; растет величина $\Delta = 0.31$ mm/s для $\text{Fe}^{4+}(\text{P})$ (растет искажение локального окружения Fe^{4+}) (табл. 2). Ионы $\text{Fe}^{3.5+}$, согласно величине изомерного сдвига, переходят в Fe^{3+} , табл. 2. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работ [14,23]. В мёссбауэровском спектре образца, отожженного в вакууме (рис. 3, b), два дублета 2 и 5, которые соответствуют $\text{Fe}^{4+}(\text{P})$ и Fe^{3+} , являются основными, кроме того, присутствуют еще два дополнительных парциальных спектра со слабой интенсивностью линий.

Мёссбауэровский спектр синтезированного образца AP состоит из четырех основных парциальных спектров и одного слабоинтенсивного: парциальные спектры 1 и 2 соответствуют ионам $\text{Fe}^{4+}(\text{O})$ и $\text{Fe}^{4+}(\text{P})$, 3 — ионам

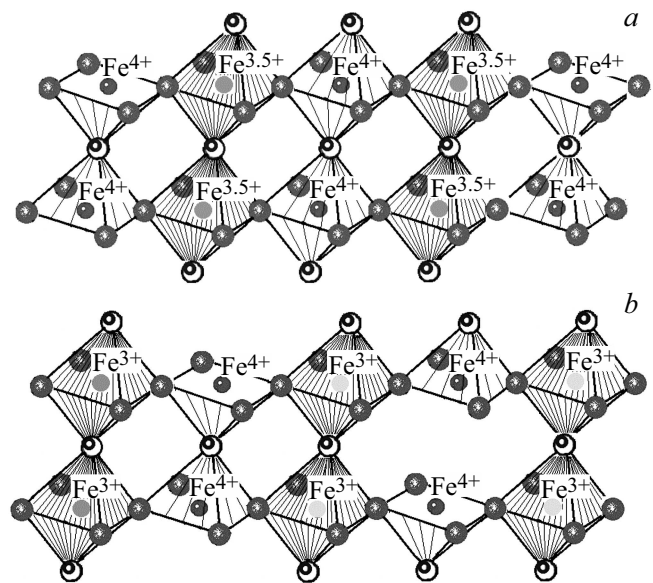


Рис. 4. Схематическое изображение кислородных окружений ионов Fe разного валентного состояния для двух композиций: $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ (тетрагональная структура) (a), $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ (ромбическая структура) (b).

$\text{Fe}^{3.5+}$, 4 и 5 — ионам Fe^{3+} (табл. 2, рис. 3, a), т.е. существует весь набор разных валентных состояний Fe в пределах одной фазы, присущих кубической, тетрагональной и ромбической структурам.

На основании полученных экспериментальных мёссбауэровских данных можно оценить содержание кислорода в образцах, табл. 3. Образец АО по составу очень близок (разница в третьем знаке после запятой) к модельной композиции $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ ($\text{SrFeO}_{2.875}$). Образец AV

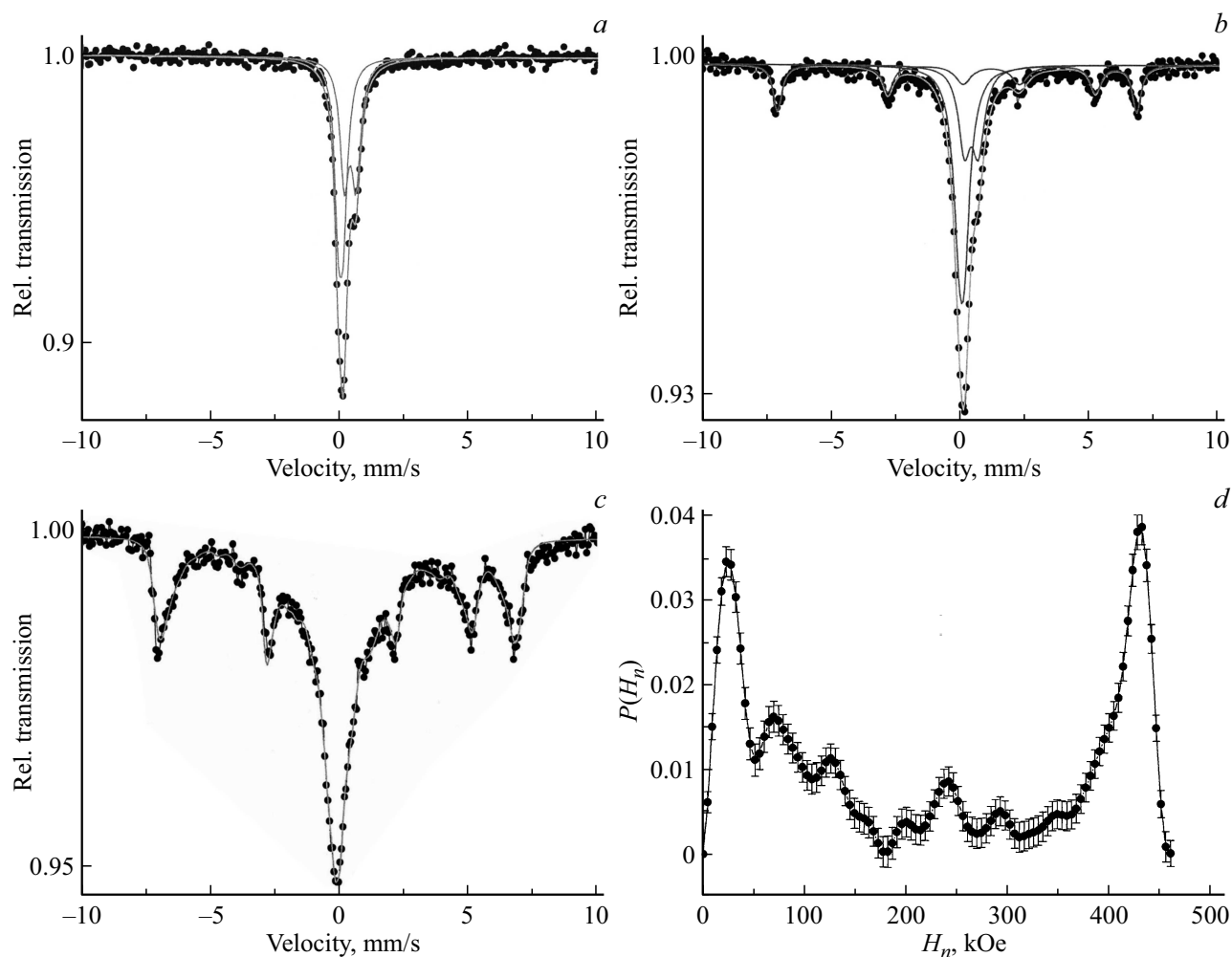


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры, измеренные при 80 К, для образцов соединения SrFeO_x : (a) после отжига в кислороде; (b) синтезированного; (c) после отжига в вакууме; (d) распределение $P(H_n)$ для (c).

композиционно можно приписать составу $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ с ромбической структурой. Небольшое количество двух слабоинтенсивных дублетов для этого образца, (рис. 3, a и b), скорее всего, связано с тем, что его состав немного отличается от идеального $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$. Схематическое изображение кислородных окружений ионов Fe разного валентного состояния для двух композиций $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ и $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ можно представить в виде рис. 4.

Полученные из мёссбауэровских данных оценки содержания кислорода в образцах не противоречат данным микроанализа, который отслеживает общую тенденцию изменения состава в ряду исследованных образцов (табл. 3). Разницу в оценках, полученных двумя методами, можно отнести к тому, что, во-первых, в микроанализе не учитывается возможность наличия атомов железа с усредненной валентностью $\text{Fe}^{3.5+}$. Во-вторых, как было отмечено выше, доля железа Fe^{4+} определялась косвенно. Поэтому можно считать, что оценки, сделанные из мёссбауэровских данных, являются более точными.

На рис. 5 показаны мёссбауэровские спектры, измеренные при 90 К. Из рисунка видно, что в образце, отожженном в кислороде, при 90 К магнитный переход не проявляется. Все линии подспектров уширенные. В спектре исходного образца кроме парамагнитной части появляется секстет, отвечающий магнитному переходу. Мёссбауэровские параметры, полученные при 90 К, для всех образцов приведены в табл. 2. Сравнение величин Δ спектров, измеренных при комнатной температуре и 90 К, позволяет утверждать, что магнитный переход в исходном образце происходит на атомах Fe^{3+} с большим Δ (табл. 2). С уменьшением кислорода в образце (отжиг в вакууме) растет интенсивность магнитной компоненты, появляется небольшой дополнительный секстет, соответствующий Fe^{3+} , с малой величиной Δ . На рис. 5, d приведено распределение сверхтонких магнитных полей на ядрах Fe для образца, отожженного в вакууме (рис. 5, c).

Согласно литературным данным, в двух промежуточных композициях со смешанной валентностью

Таблица 3. Композиции трех полученных образцов, оцененные по мёссбауэровским данным, по данным микроанализа и идеальные композиции

Образец	Композиции, оцененные по мёссбауэровским данным	Количество кислорода по данным микроанализа	Идеальная композиция
АО	$\text{SrFe}_{0.47}^{4+}\text{Fe}_{0.53}^{3.5+}\text{O}_{2.87}$	2.93	$\text{SrFeO}_{2.875}$ ($\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$)
AP	$\text{SrFe}_{0.45}^{4+}\text{Fe}_{0.41}^{3.5+}\text{Fe}_{0.14}^{3+}\text{O}_{2.80}$	2.80	?
AV	$\text{SrFe}_{0.45}^{4+}\text{Fe}_{0.55}^{3+}\text{O}_{2.725}$	2.77	$\text{SrFeO}_{2.75}$ ($\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$)

Fe, $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ и $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, существует упорядочение кислород–вакансия [12,24]. Два образца АО и AV настоящей работы хорошо укладываются в рамки этих составов.

В кристаллической структуре исходного образца, согласно мёссбауэровским данным, присутствуют все локальные окружения железа, присущие структурам $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ и $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$. Рентгеновские данные показывают, что структура его однофазная. Оценка состава на основании мёссбауэровских данных дает формулу $\text{SrFe}_{0.45}^{4+}\text{Fe}_{0.41}^{3.5+}\text{Fe}_{0.14}^{3+}\text{O}_{2.80}$ (табл. 3). Необходимо отметить, что довольно заметные изменения условий синтеза методом золь-гель на воздухе (температура синтеза от 1100 до 1350°C, разные скорости охлаждения) приводят только к небольшим изменениям соотношения валентных состояний железа, состав при этом, согласно оценке по мёссбауэровским данным, меняется в пределах $2.80 < x < 2.83$. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что существует еще одна устойчивая „идеальная композиция“ с промежуточным составом, которая включает все валентные состояния Fe, присущие фазам $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ и $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$. Эту композицию можно записать как $\text{Sr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{O}_{45}$ (или $\text{SrFeO}_{2.812}$), т.е. структура имеет три вакансии на шестнадцать ячеек базового перовскита. Тогда состав по кислороду, полученный на основании мёссбауэровских данных для синтезированного образца ($\text{SrFeO}_{2.80}$, табл. 3), достаточно близок к такой идеальной композиции.

Конфигурацию $\text{Sr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{O}_{45}$ можно рассматривать как одну из ступеней в процессе непрерывного изменения структуры феррита стронция SrFeO_x при изменении содержания кислорода. Вопрос о том, является ли предлагаемая конфигурация еще одной идеальной композицией с кислородно-вакансионным упорядочением или представляет собой промежуточное по составу состояние с неупорядоченным кислородом, требует прояснения. Для точного определения структуры этого соединения необходимы дополнительные исследования.

4. Заключение

Проведенные исследования показывают, что в анион-дефицитном оксиде $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ в пределах одной структуры существует несколько неэквивалентных позиций Fe, отвечающих разным локальным кислородным окружениям, соотношение и степень искажения которых меняется

в зависимости от количества кислорода. Варьирование содержания кислорода в анион-дефицитном оксиде при изменении условий термообработки приводит к значительным изменениям в локальном окружении ионов железа в пределах одной структуры и к изменению валентного состояния железа.

На основании полученных данных сделано предположение о существовании еще одной идеальной композиции $\text{Sr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{O}_{45}$ соединения SrFeO_x с промежуточным составом.

Авторы выражают благодарность Чистяковой Н.И. за помощь при обработке мёссбауэровских спектров, измеренных при низких температурах.

Список литературы

- [1] A. Lan, A.S. Mukasyan. J. Phys. Chem. **111**, 9573 (2007).
- [2] Y. Wang, J. Chen, X. Wu. Mater. Lett. **49**, 361 (2001).
- [3] S. Srinath, M.M. Kumar, M.L. Post, H. Srikanth. Phys. Rev. B **72**, 054425 (2005).
- [4] C. Yin, Q. Liu, R. Decourt, M. Pollet, E. Gaudin, O. Toulemonde. J. Solid State. Chem. **184**, 3228 (2011).
- [5] A. Muñoz, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, C. de la Calle, M.T. Fernández-Díaz. J. Solid State Chem. **179**, 3365 (2006).
- [6] Y.M. Zhao, R. Mahendiran, N. Nguyen, B. Raveau, R.H. Yao. Phys. Rev. B **64**, 024414 (2001).
- [7] A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard, A.V. Boris, A.V. Pimenov, A. Maljuk, C.T. Lin, C. Ulrich, B. Keimer. Phys. Rev. Lett. **92**, 037202 (2004).
- [8] Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, Y. Bando. J. Solid State Chem. **63**, 237 (1986).
- [9] M. Takano, T. Okita, M. Nakayama, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, J.B.J. Goodenough. Solid State Chem. **73**, 140 (1988).
- [10] А.А. Буш, В.А. Сарин, Д.Г. Георгиев, В.М. Черепанов. Кристаллография **45**, 5, 804 (2000).
- [11] P.D. Battle, N.C. Gibb, S. Nixon. J. Solid State Chem. **79**, 75 (1989).
- [12] J.P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S.M. Mini, C.W. Kimball. J. Solid State Chem. **151**, 190 (2000).
- [13] H. Falcon, J.A. Barbero, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, J.L.G. Fierro. Chem. Mater. **14**, 2325 (2002).
- [14] M. Schmidt, M. Hofmann, S.J. Campbell. J. Solid State Chem. **151**, 190 (2000).
- [15] T.C. Gibb. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1455 (1985).
- [16] M.J. Akhtar, R.T.A. Khan. Mater. Charact. **62**, 1016 (2011).

- [17] H. Rached, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, A.H. Reshak. *Physica B* **405**, 3515 (2010).
- [18] T. Takeda, Y. Yamaguchi, H. Watanabe. *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 967 (1972).
- [19] Sh. Mehmood, Z. Ali, I. Khan, I. Ahmad. *Mater. Chem. Phys.* **196**, 222 (2017).
- [20] S.M. Jaya, R. Jagadish, R.S. Rao, R. Asokami. *Phys. Rev. B* **43**, 13274 (1991).
- [21] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).
- [22] P. Manimuthu, R. Murugaraj, C. Venkateswaran. *Phys. Lett. A* **378**, 2725 (2014).
- [23] P. Adler, A. Lebon, V. Damjanović, C. Ulrich, C. Bernhard, A.V. Boris, A. Maljuk, C.T. Lin, B. Keimer. *Phys. Rev. B* **73**, 094451 (2006).
- [24] S.H. Lee, T.W. Frawley, C.H. Yao, Y.C. Lai, Chao-Hung Du, P.D. Hatton, M.J. Wang, F.C. Chou, D.J. Huang. *New J. Phys.* **18**, 093033 (2016).

Редактор Е.Ю. Флегонтова