

05,07

Влияние вариаций содержания кислорода на структурные и магнитные особенности в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$

© А.И. Дмитриев¹, С.В. Зайцев² М.С. Дмитриева¹, О.Г. Рыбченко² В.Д. Седых²¹ Федеральное исследовательское учреждение проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия² Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: aid@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 11 января 2024 г.

В окончательной редакции 28 января 2024 г.

Принята к публикации 4 февраля 2024 г.

Детально изучены зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ и напряженности магнитного поля $M(H)$ замещенного феррита лантана $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ до и после вакуумного отжига. На кривых $M(T)$ образца до отжига видны четыре критические температуры. Температура $T_1 = T_N \approx 230$ К соответствует температуре Нееля сложного оксида $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, при которой в образце устанавливается слабый „паразитный“ ферромагнетизм. Температура $T_2 = T_V \approx 195$ К соответствует температуре Вервея, ниже которой в образце происходит локализация носителей заряда. Интервал температур от $T_3 \approx 170$ К до $T_4 \approx 80$ К, по-видимому, отвечает формированию в образце фрустрированного состояния спинового стекла. Вакуумный отжиг приводит к заметному возрастанию температуры Нееля T_N . Данные магнитометрии также подтверждаются данными мёссбауэровской и рамановской спектроскопий.

Ключевые слова: ортоферриты, скошенный антиферромагнетизм, вакуумный отжиг.

DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57479.1

1. Введение

В последние два десятилетия перовскиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) привлекли значительное внимание благодаря широкому спектру интересных физических свойств [1–4]. Они могут использоваться в технике, например, в качестве материала для хранения кислорода [5] и в качестве мембранного материала в реакторах частичного окисления метана, обеспечивая высокие значения селективности по СО и конверсии CH_4 [6,7].

Соединения с составом ABO_3 (A — редкоземельные элементы и B — металлы) имеют перовскитоподобную кристаллическую структуру. Когда в них в качестве металла (B) используются ионы Fe, такие соединения называются ортоферритами AFeO_3 . В это семейство ортоферритов входит феррит лантана LaFeO_3 , имеющий ромбическую структуру. Ионы Fe в нем находятся в трехвалентном состоянии Fe^{3+} . Соединение представляет собой антиферромагнитный изолятор с температурой Нееля $T_N = 740$ К [8]. К антиферромагнетикам также относится феррит стронция SrFeO_3 с $T_N = 134$ К [8,9], имеющий кубическую симметрию. Ионы Fe в нем находятся в четырехвалентном состоянии Fe^{4+} . Магнитные свойства обоих соединений обусловлены сверхобменным взаимодействием за счет перекрытия волновых функций $3d$ -орбиталей магнитных ионов и p -орбиталей ионов кислорода. Согласно теории Гуденафа, сверхобменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} является антиферромагнитным, а между ионами Fe^{4+} и Fe^{3+} , а также ионами Fe^{4+} — ферромагнитным [8]. Важно

отметить, что антиферромагнитный сверхобмен сильнее, нежели ферромагнитный [8].

Было обнаружено, что замещение La^{3+} на Sr^{2+} в LaFeO_3 увеличивает его электронную проводимость и уменьшает T_N [8]. Другим следствием ионного замещения La^{3+} на Sr^{2+} является появление ионов Fe^{4+} , т.е. образуется смешанное валентное состояние ионов Fe^{3+} и Fe^{4+} . Поэтому замещенные ортоферриты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ называются оксидами смешанной валентности [10]. Замещение La^{3+} на Sr^{2+} приводит к ослаблению сверхобменного взаимодействия между ионами Fe^{3+} , поскольку появляются ионы Fe^{4+} и кислородные вакансии. Одно из наиболее интересных свойств серии замещенных ортоферритов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ проявляется при концентрации $x = 2/3$. Образцы $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$ претерпевают переход металл-изолятор, о чем свидетельствует скачок удельного сопротивления более чем на порядок с понижением температуры, интерпретируемый как подавление процесса электронного переноса с зарядовым упорядочением при температурах ниже перехода Вервея $T_V = 210$ К [11,12]. Согласно некоторым литературным данным, ионы железа из состояния со средней валентностью $\text{Fe}^{(+3.67)}$ в парамагнитной фазе выше 210 К переходят в смесь 2Fe^{3+} и 1Fe^{5+} в антиферромагнитном состоянии с зарядовым упорядочением ниже 210 К. Fe^{5+} в свою очередь образуется в результате диспропорционирования Fe^{4+} на Fe^{3+} и Fe^{5+} [2,3,13]. Однако, согласно мёссбауэровским данным, нет никаких доказательств присутствия Fe^{5+} [14,15].

Целью настоящей работы являлось: установление типов магнитного упорядочения в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, и определение температурных диапазонов их существования, разделение вкладов различных магнитных фаз в намагниченность $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, а также подстройка магнитных свойств $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ с помощью термообработки.

2. Методика и образцы

Образец $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ был синтезирован золь-гель-методом с использованием в качестве исходных реагентов нитратов Sr, Fe и La в стехиометрическом соотношении. Затем после синтеза часть порошкообразного образца была подвергнута отжигу в вакууме (10^{-3} Torr) при 650°C в течение 6 h для снижения концентрации кислорода в кристаллической решетке. Подробности приготовления описаны в работах [16,17].

В работе [17] подробно описаны результаты рентгеноструктурного анализа. Линии рентгенограмм исходного неотожженного образца, в отличие от образца, отожженного при 650°C , сильно уширены. Это может быть связано как с очень малым размером кристаллитов, так и с неоднородным распределением кислорода по образцу. Было установлено, что полученный исходно ортоферрит $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ имеет ромбоэдрическую структуру с параметрами решетки $a = 5.511 \text{ \AA}$, $c = 13.437 \text{ \AA}$ в гексагональных осях ($a = 5.494 \text{ \AA}$ и $\alpha = 60.20^\circ$ в ромбоэдрических осях). Вакуумный отжиг исходного ортоферрита при температуре 650°C приводит к переходу структуры в кубическую с $a = 3.914 \text{ \AA}$. По данным мёссбауэровской спектроскопии процесс, протекающий при вакуумном отжиге, можно охарактеризовать как изменение локального окружения ионов Fe^{3+} в сторону уменьшения его искажения.

Зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ и напряженности магнитного поля $M(H)$ были измерены с помощью вибрационного магнитометра многофункциональной измерительной криомагнитной установки CFMS фирмы Cryogenic Ltd, UK.

Спектры мёссбауэровского поглощения ^{57}Fe были получены при температурах 85 и 300 K в геометрии пропускания с помощью спектрометра CM 1101 (Россия), работающем в режиме постоянного ускорения. В качестве источника γ -квантов использовался ^{57}Co в матрице Rh. Значения изомерного сдвига взяты по отношению к $\alpha\text{-Fe}$ — стандартному мёссбауэровскому поглотителю. Источник γ -квантов и стандартный поглотитель имели комнатную температуру. Расшифровка всех мёссбауэровских спектров выполнена в рамках комплексной программы SpectRelax [18].

Спектры комбинационного рассеяния света измеряли при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния. Для возбуждения применяли лазер с длиной волны 532 nm с мощностью лазерного излучения $\sim 3 \text{ mW}$.

Диаметр сфокусированного микроскопическим объективом ($\times 50$) лазерного пятна на образце $\sim 2\text{--}3 \mu\text{m}$. Для подавления лазерной линии перед спектрометром применялся ступенчатый фильтр с обрезанием антистоксовой области. Спектральное разрешение в исследованном диапазоне частот не хуже 1 cm^{-1} при абсолютной точности измерения $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Образец исходный не отожженный

На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$, измеренные в различных магнитных полях, а также зависимости $M(T)$, измеренные в режимах ZFC и FC, образца до вакуумного отжига. На кривых $M(T)$ явно видны четыре критические температуры. Температура $T_1 \approx 230 \text{ K}$, соответствующая перегибу кривых $M(T)$, хорошо визуализируемому с помощью производной dM/dT . Ниже T_1 начинают расходиться кривые FC-ZFC. Температура $T_2 \approx 195 \text{ K}$, при которой наблюдается максимум на кривых $M(T)$, измеренных в режиме ZFC в магнитном поле напряженностью 1 kOe, а также при охлаждении в магнитных полях напряженностью 5 и 10 kOe.

Интервал температур $T_3 \approx 160\text{--}180 \text{ K}$ отвечает температурам минимумов на кривых $M(T)$, измеренных в режиме ZFC в магнитном поле напряженностью 1 kOe, а также при охлаждении в магнитных полях напряженностью 5 и 10 kOe. При этом, чем выше напряженность магнитного поля, тем ниже T_3 . И температура $T_4 \approx 80 \text{ K}$, которая соответствует второму низкотемпературному максимуму на кривой $M(T)$, измеренной в режиме ZFC.

Кривые, подобные изображенным на рис. 1, наблюдались ранее в замещенных ортоферритах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с антиферромагнитной структурой [1,3,14,19]. Спины в

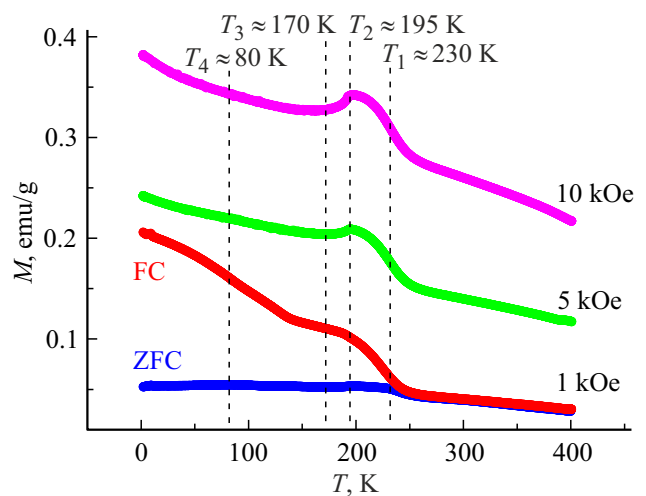


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образца до отжига.

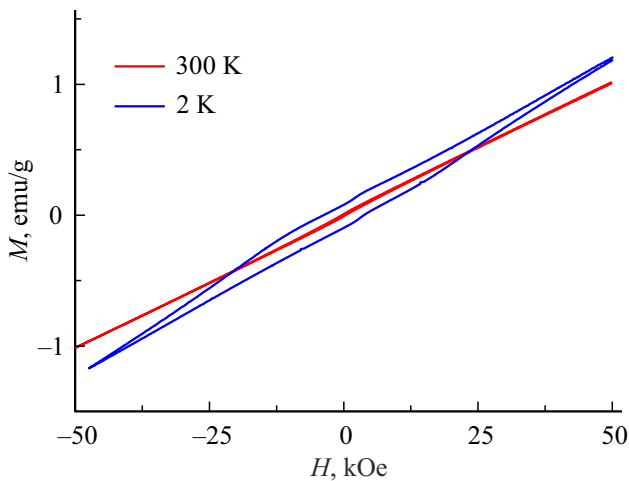


Рис. 2. Петли магнитного гистерезиса при температурах $T = 2$ К и 300 К образца до отжига.

них выстраиваются антипараллельным образом благодаря антиферромагнитной связи между двумя соседними ионами железа через промежуточный ион кислорода. Однако, из-за небольшого отклонения спинов от строгой антипараллельной ориентации, возникающей в результате зигзагообразного расположения октаэдров, содержащих ионы железа, вдоль оси c , образцы проявляют слабый („паразитный“) ферромагнетизм [20]. Действительно, на кривых $M(T)$ наблюдается значительная ферромагнитная составляющая (рис. 1), наличие которой также подтверждается гистерезисом на кривых $M(H)$ (рис. 2). Т.е. температура $T_N = T_1 \approx 230$ К соответствует температуре Нееля замещенного ортоферрита $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$.

При комнатной температуре исходный неотожженный образец представляет собой парамагнетик, о чем свидетельствует линейный вид зависимостей $M(H)$ (рис. 2). В парамагнетиках зависимость $M(H)$ описывается функцией Бриллюэна, которая при высоких температурах вырождается в прямую линию.

Парамагнитное состояние синтезированного образца при комнатной температуре подтверждается также данными мёссбауэровской спектроскопии. Подробные мёссбауэровские исследования состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ приведены в работе [17]. Для данной работы использован необходимый фрагмент результатов.

Парамагнитному состоянию при комнатной температуре соответствует квадрупольный дублет со сверхтонкими параметрами: изомерный сдвиг $IS \approx 0.18$ mm/s, квадрупольное смещение дублета $\Delta \approx 0.09$ mm/s (рис. 3). Значение изомерного сдвига указывает на то, что при комнатной температуре ионы Fe находятся в усредненно-валентном состоянии, т.е. имеют дробную степень окисления между $3+$ и $4+$. Такое усредненно-валентное состояние ионов Fe обусловлено быстрым (с характерным временем $< 10^{-8}$ s) переносом электронов между ионами Fe^{3+} и Fe^{4+} при комнатной темпе-

ратуре, поэтому ионы Fe^{4+} в замещенных ферритах не проявляются в мёссбауэровских спектрах, измеренных при комнатной температуре [21].

Ярко выраженный пик на кривой $M(T)$ наблюдался ранее в работе [1], где было показано, что при этой же температуре происходит скачок на температурной зависимости удельного электрического сопротивления. Поэтому температура $T_V = T_2 \approx 195$ К соответствует температуре Вервея, ниже которой в образце $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ происходит подавление процесса электронного переноса.

Тот факт, что $T_V = T_2 \approx 195$ К отвечает локализации носителей заряда, подтверждается данными мёссбауэровской спектроскопии. Мёссбауэровский спектр синтезированного $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, измеренный при 85 К, представляет собой совокупность нескольких парциальных спектров в виде зеемановских секстетов, один из которых, с меньшим изомерным сдвигом ($IS \approx -0.06$ mm/s) и сверхтонким магнитным полем ($H_{\text{hf}} \approx 260$ kOe), можно отнести к ионам Fe^{4+} , а остальные — к ионам Fe^{3+} ($H_{\text{max}} \approx 553$ kOe, $IS \approx 0.43$ mm/s) (рис. 4).

Т.е. усредненно-валентное состояние ионов Fe при низких температурах не наблюдается. Это свидетель-

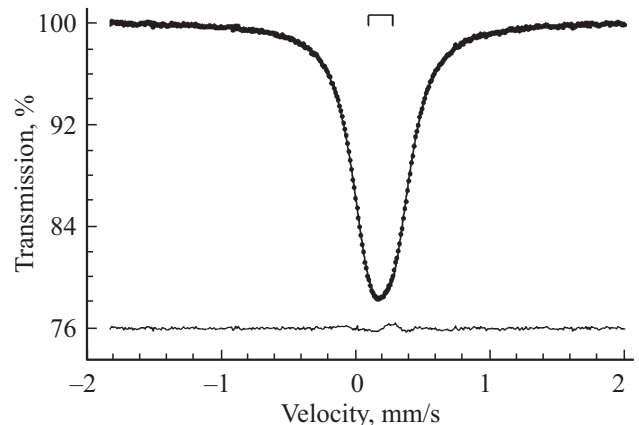


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр синтезированного образца $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, измеренный при 300 К.

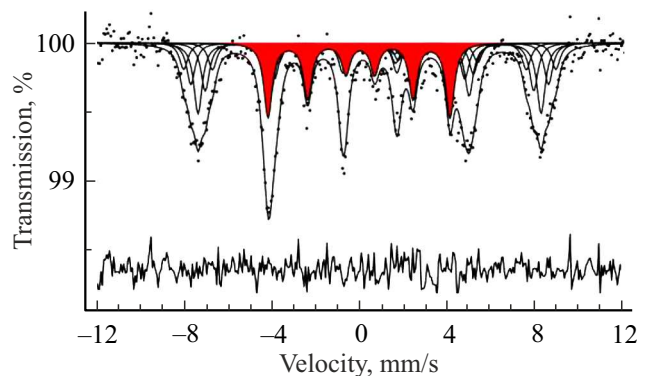


Рис. 4. Мёссбауэровский спектр синтезированного образца $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, измеренный при 85 К.

ствует о замораживании процесса электронного переноса. Отсутствие в спектре замещенного феррита лантана парциального спектра для ионов Fe^{5+} не позволяет нам принять трактовку с диспропорционированием и зарядовым упорядочением [2,3,13].

Образцы $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$ претерпевают аналогичный переход при $T_V = 210 \text{ K}$ [11,12]. Т.е. температура T_V чувствительна к содержанию Sr. Известно, что при введении крупных катионов Sr^{2+} длина связи Fe–O уменьшается. Эта особенность усиливает антиферромагнитное сверхобменное взаимодействие (J_{AF}). С другой стороны, образование ионов Fe^{4+} в результате замещения La^{3+} на Sr^{2+} приводит к ферромагнитному сверхобменному взаимодействию (J_F) между ионами Fe^{3+} и ионами Fe^{4+} [12]. Кроме того, как указано выше, небольшие наклоны октаэдров также дают вклад в ферромагнитное взаимодействие. Так как состояние с зарядовым упорядочением стабилизируется с участием магнитных взаимодействий [2], изменение соотношения J_F/J_{AF} приводит к изменению T_V .

В настоящее время нет однозначной интерпретации происхождения минимума при T_3 на кривой $M(T)$, следующем за T_V при понижении температуры. Есть гипотеза, что при $T_N = T_1 \approx 230 \text{ K}$ возникают локальные антиферромагнитные флуктуации, а при T_3 после локализации носителей заряда возникает дальний магнитный порядок [22]. Зависимость величины T_3 от напряженности магнитного поля, в котором происходило измерение кривой $M(T)$, а также наличие низкотемпературного максимума на кривой $M(T)$, измеренной в режиме ZFC, позволяет предположить фрустрированное состояние спинового стекла, реализующемся при температурах ниже $T_4 \approx 80 \text{ K}$ [23,24].

3.2. Образец, отожженный в вакууме при 650°C

На рис. 5 приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$, измеренные в режимах ZFC и FC, образца, отожженного в вакууме при 650°C.

На кривых $M(T)$ фиксируются следующие изменения при отжиге. Температура T_1 , соответствующая точке перегиба и расхождению кривых FC-ZFC, заметно превосходит комнатную. Это означает, что отжиг приводит к заметному возрастанию температуры Нееля T_N замещенного ортоферрита $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, который при комнатной температуре остается все еще в магнитоупорядоченном состоянии. Этот факт подтверждается наличием петли магнитного гистерезиса при комнатной температуре (рис. 6). На кривых $M(T)$ образца после отжига явно перестают наблюдаться особенности при температурах T_2 и T_3 (рис. 6). Низкотемпературный максимум на кривой $M(T)$, измеренной в режиме ZFC, возможно отвечающий фрустрированному состоянию спинового стекла, сдвигается до $T_4 \approx 60 \text{ K}$.

Для образца после отжига петли магнитного гистерезиса имеют характерный изгиб в малых полях, соответ-

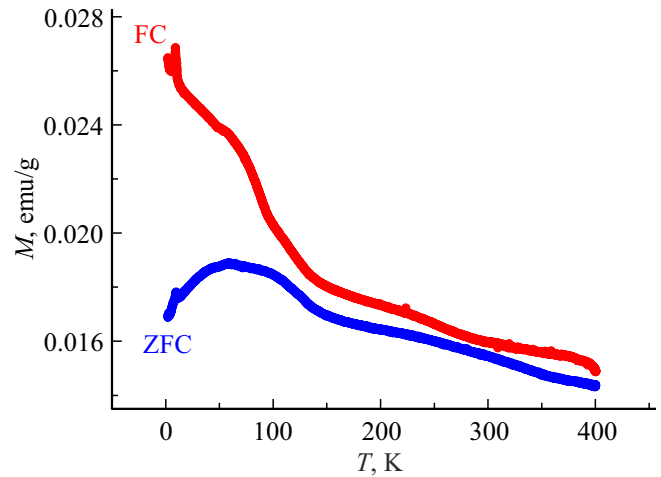


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образца после отжига.

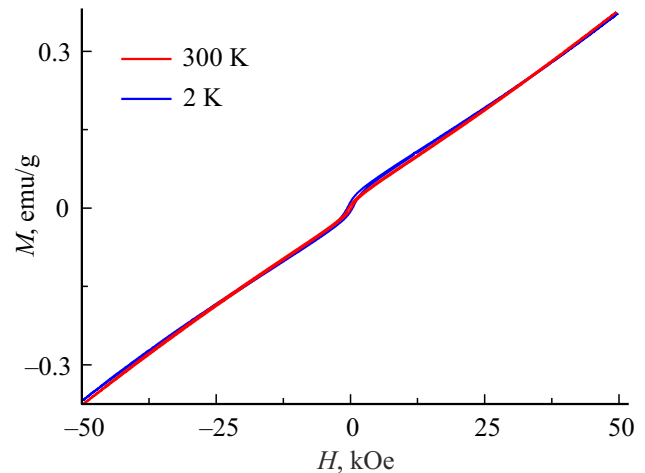


Рис. 6. Петли магнитного гистерезиса при температурах $T = 2 \text{ K}$ и 300 K образца после отжига.

ствующий быстрому магнитному насыщению ферромагнитной составляющей, и меньшую намагниченность при одном значении H (рис. 6). Отличный ход кривых $M(H)$ можно объяснить следующим образом. При вакуумном отжиге в кристаллической решетке происходит два взаимозависимых процесса: ион кислорода удаляется с образованием вакансий, валентное состояние ионов железа изменяется с $4+$ на $3+$.

Присутствие иона Fe^{4+} в ближайшем катионном окружении иона Fe^{3+} ослабляет сверхобменное взаимодействие, в то время как появление кислородной вакансии в ближайшем анионном окружении иона Fe^{3+} приводит к разрыву обменной связи. Таким образом, вакуумный отжиг приводит к перераспределению вкладов ферро (J_F) и антиферромагнитного (J_{AF}) каналов в результирующий обмен и смещает баланс в сторону усиления антиферромагнетизма. Что, в свою очередь, приводит к заметному возрастанию температуры Нееля T_N , умень-

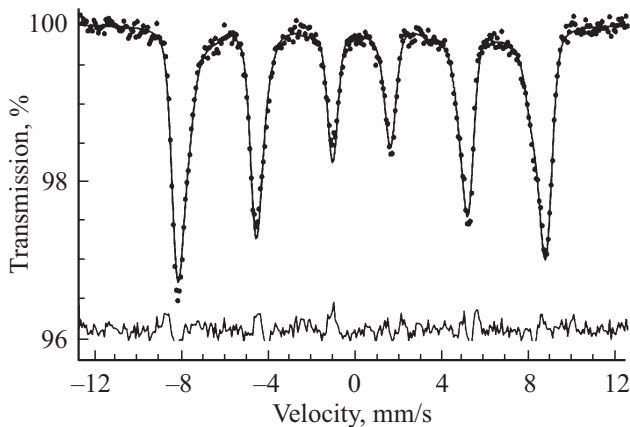


Рис. 7. Мёссбауэровский спектр отожженного в вакууме при 650°C образца $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, измеренный при 300 K .

шению петли магнитного гистерезиса и появлению характерного изгиба на ней, а также снижению величины намагниченности. Так как состояния спинового стекла и зарядового упорядочения и стабилизируются с участием магнитных взаимодействий, изменение соотношения J_F/J_{AF} приводит к подавлению последнего и понижению температуры замерзания спинового стекла T_f .

Магнитоупорядоченное состояние при комнатной температуре образца $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, отожженного в вакууме при 650°C , подтверждается магнитной структурой мёссбауэровского спектра (рис. 7).

Согласно полученным данным, в образце практически нет ионов Fe в усредненно-валентном состоянии. Уширение линий спектра обусловлено локальной неоднородностью в окружении мёссбауэровских атомов железа — наличием в структуре кислородных вакансий. Согласно максимальному значению $IS_{\text{max}} \approx 0.34\text{ mm/s}$ для магнитоупорядоченных парциальных спектров, ионы Fe отожженного образца находятся в трехвалентном состоянии Fe^{3+} . Значения $H_{\text{max}} \approx 525\text{ kOe}$ и IS_{max} приближаются к значениям для незамещенного феррита лантана LaFeO_3 ($H_{\text{hf}} \approx 530\text{ kOe}$, $IS \approx 0.36\text{ mm/s}$) [17]. Если предположить, что вероятности эффекта Мёссбауэра для ядер ^{57}Fe в ионах Fe^{3+} и Fe^{4+} практически одинаковые, то при фиксированном содержании ионов $\text{Sr}^{2+(x)}$ из относительных площадей парциальных спектров можно оценить число ионов Fe^{4+} , кислородных вакансий и анионов O_2 на формульную единицу. Оценки для исходного и отожженного образцов дают составы $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.88}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.76}$ соответственно. Относительная площадь мёссбауэровского парциального спектра, связанного с Fe^{4+} , максимальна для исходного неотожженного образца [17]. Его площадь уменьшается с увеличением температуры отжига и приближается к нулю при 650°C . Вклады парциальных спектров для различных состояний Fe^{3+} перераспределяются с увеличением температуры отжига. Относительная площадь парциального спектра для ионов Fe^{3+} со всеми шестью обменными связями

$\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ значительно увеличивается с минимального значения в 12% для исходного образца до $\sim 60\%$ для образца, отожженного при 650°C в вакууме.

Об антиферромагнитном типе упорядочения при комнатной температуре в отожженном после синтеза образце $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ свидетельствует наличие сильного рамановского пика двухмагнного рассеяния при $\sim 1350-1400\text{ cm}^{-1}$ в спектрах комбинационного рассеяния света на рис. 8 [25]. Аналогичная сильная линия двухмагнного рассеяния наблюдается в спектрах комбинационного рассеяния света при комнатной температуре в антиферромагнитном феррите лантана LaFeO_3 [26], который имеет высокую температуру Нееля $T_N = 740\text{ K}$ [8].

Кроме того, при $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$ наблюдается интенсивная линия двухфононного рассеяния, проявляющаяся благодаря сильной связи фононной и спиновой систем в этих соединениях [27]. При частотах ниже 1000 cm^{-1} рамановские линии в спектрах комбинационного рассеяния света ортоферритов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ обусловлены фононными колебаниями [28]. Так, наиболее мощная фононная мода при частоте $\sim 690\text{ cm}^{-1}$ описывает синфазные колебания связей Fe-O в октаэдре FeO_6 („дышащая“ мода октаэдра FeO_6) [28]. Существенное уширение всех линий комбинационного рассеяния света в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ по сравнению с ферритом лантана LaFeO_3 [26] естественно связать с локальным беспорядком, возникающим при замещении лантана стронцием. Дополнительным фактором, вносящим вклад в беспорядок, является сильная неоднородность на микроскопическом уровне зарядового состояния ионов $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ и связанных с ними кислородных вакансий в ближайшем окружении железа, возникающих при вакуумном отжиге. На рис. 8 представлен также спектр комбинационного рассеяния света исходного неотожженного образца $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, в котором магннные и фононные рамановские пики отсутствуют. Отметим, что полное

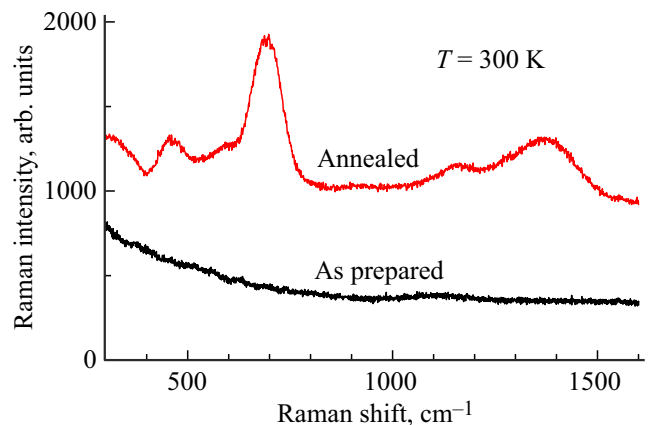


Рис. 8. Спектры комбинационного рассеяния света при $T = 300^\circ\text{C}$ в исходном неотожженном образце $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (черные символы) и образце, отожженном в вакууме при 650°C (красные символы).

подавление в этом образце фононных мод, относящихся к колебаниям в октаэдре FeO_6 свидетельствует о существенном содержании ионов Fe^{4+} . В то же время отсутствие линии двухмагнитного рассеяния свидетельствует об отсутствии антиферромагнитного упорядочения при комнатной температуре.

4. Заключение

Установлено, что при комнатной температуре исходный неотожженный образец $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ находится в парамагнитном состоянии. Понижение температуры до точки Нееля $T_N \approx 230$ К приводит к установлению слабого „паразитного“ ферромагнетизма. Дальнейшее понижение температуры до точки Вервея $T_V \approx 195$ К приводит к подавлению процесса электронного переноса. Обнаружены экспериментальные свидетельства в пользу того, что в интервале температур от 170 до 80 К происходит фрустрация спинового состояния с замерзанием спинового стекла. Отожженный в вакууме образец $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ при комнатной температуре находится в магнитоупорядоченном состоянии, и при понижении температуры перестает проявляться эффект локализации носителей заряда. Кроме того, вакуумный отжиг приводит к заметному возрастанию температуры Нееля.

Благодарности

Авторы выражают благодарность М.В. Жидкову за помощь в проведении магнитометрических исследований.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственных заданий Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН (рег. номер 124013100858-3) и Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Blasco, B. Aznar, J. Garcia, G. Subias, J. Herrero-Martin, J. Stankiewicz. *Phys. Rev. B* **77**, 5, 054107 (2008).
- [2] R.J. McQueeney, J. Ma, S. Chang, J.-Q. Yan, M. Hehlen, F. Trouw. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 12, 126402 (2007).
- [3] F. Gao, P.L. Li, Y.Y. Weng, S. Dong, L.F. Wang, L.Y. Lv, K.F. Wang, J.-M. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 7, 072504 (2007).
- [4] T. Ishikawa, S.K. Park, T. Katsufuji, T. Arima, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **58**, 20, R13326 (1998).
- [5] D.D. Taylor, N.J. Schreiber, B.D. Levitas, X. Wenqian, P.S. Whitfield, E.E. Rodriguez. *Chem. Mater.* **28**, 11, 3951 (2016).
- [6] V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, A.A. Markov, Y.N. Blinovskov. *J. Solid State Electrochem.* **13**, 3, 391 (2009).
- [7] C. Batiot-Dupeyrat, F. Martinez-Ortega, M. Ganneb, J.M. Taibouët. *Appl. Catal. A* **206**, 2, 205 (2001).
- [8] J.B. Goodenough. *Magnetism and The Chemical Bond*. Interscience Publishers. N. Y. (1963). 393 p.
- [9] M. Eibschütz, S. Shtrikman, D. Treves. *Phys. Rev.* **156**, 2, 562 (1967).
- [10] M. Takano, T. Okita, N. Nakayama, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **73**, 1, 140 (1988).
- [11] T. Mizokawa, A. Fujimori. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 6, 1320 (1998).
- [12] M. Takano, J. Kawachi, N. Akanishi, Y. Takeda. *J. Solid State Chem.* **39**, 1, 75 (1981).
- [13] J. Matsuno, T. Mizokawa, A. Fujimori, Y. Takeda, S. Kawasaki, M. Takano. *Phys. Rev. B* **66**, 19, 193103 (2002).
- [14] J.B. Yang, W.B. Yelon, W.J. James. *Phys. Rev. B* **66**, 18, 184415 (2002).
- [15] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, Н.В. Барковский, А.И. Иванов, В.И. Кулаков. *ФТТ* **63**, 10, 1648 (2021).
- [16] K.A. Gavrilicheva, O.I. Barkalov, V.D. Sedykh. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **87**, Suppl. 1, S36 (2023).
- [17] V. Sedykh, V. Rusakov, O. Rybchenko, A. Gapochka, K. Gavrilicheva, O. Barkalov, S. Zaitsev, V. Kulakov. *Ceram. Int.* **49**, 15, 25640 (2023).
- [18] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 1, 178 (2012).
- [19] J.B. Yang, X.D. Zhou, Z. Chu, W.M. Hikal, Q. Cai, J.C. Ho, D.C. Kundaliya, W.B. Yelon, W.J. James, H.U. Anderson, H.H. Hamdeh, S.K. Malik. *J. Phys: Condens. Matter.* **15**, 29, 5093 (2003).
- [20] J. Li, X. Kou, Y. Qin, H. He. *Phys. Status Solidi A* **191**, 1, 255 (2002).
- [21] G. Li, L. Li, M. Zhao. *Phys. Status Solidi B* **197**, 1, 165 (1996).
- [22] F. Millange, S. de Brion, G. Chouteau. *Phys. Rev. B* **62**, 9, 5619 (2000).
- [23] J.T. Phong, D.H. Manh, L.H. Nguyen, D.K. Tung, N.X. Phuc, I.-J. Lee. *J. Magn. Magn. Mater.* **368**, 240 (2014).
- [24] X.N. Ying, L. Zhang. *Solid State Commun.* **152**, 14, 1252 (2012).
- [25] G.B. Wright. *Light Scattering Spectra of Solids*. Springer Berlin, Heidelberg (1969). 763 p.
- [26] O.I. Barkalov, S.V. Zaitsev, V.D. Sedykh. *Solid State Commun.* **354**, 1, 114912 (2022).
- [27] M.O. Ramirez, M. Krishnamurthi, S. Denev, A. Kumar, S.-Y. Yang, Y.-H. Chu, E. Saiz, J. Seidel, A.P. Pyatakov, A. Bush, D. Viehland, J. Orenstein, R. Ramesh, V. Gopalan. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 2, 022511 (2008).
- [28] M.C. Weber, M. Guennou, H.J. Zhao, J. Iniguez, R. Vilarinho, A. Almeida, J.A. Moreira, J. Kreisler. *Phys. Rev. B* **94**, 21, 214103 (2016).

Редактор К.В. Емцев