

ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ Fe И КИСЛОРОДНЫЕ ВАКАНСИИ В ЗАМЕЩЕННОМ ОРТОФЕРРИТЕ $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$

Седых В.Д.^{1*}, Русаков В.С.², Губайдулина Т.В.², Рыбченко О.Г.¹, Кулаков В.И.¹

¹ Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

sedykh@issp.ac.ru

Замещенный ортоферрит $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ исследован методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии. Выполнена серия вакуумных отжигов в интервале температур t_{ann} 200°C – 650°C. Все образцы: синтезированный и после термообработки имеют орторомбическую структуру с пространственной группой $Pbnm$, как и незамещенный ортоферрит LaFeO_3 . Из литературы известно [1], что данные ортоферриты являются антиферромагнетиками.

Эффективным методом в исследовании валентных состояний ионов железа, а также изменения их ближайшего кислородного окружения в замещенных ферритах лантана является мессбауэровская спектроскопия. Из модельной расшифровки мессбауэровского спектра LaFeO_3 , измеренного при 300 К, следует, что образец магнитно упорядочен, атомы железа находятся в трехвалентном состоянии в октаэдрическом кислородном окружении. При ионном замещении La^{3+} на Sr^{2+} в $\text{LaFeO}_{3-\gamma}$ растет степень окисления ионов Fe от Fe^{3+} до Fe^{4+} , т.е. появляется смешанная валентность ионов Fe. Это ослабляет антиферромагнитный порядок, обусловленный суперобменным взаимодействием ионов Fe^{3+} . Термообработка замещенного ортоферрита в вакууме приводит к образованию кислородных вакансий. Замещение 33% La^{3+} на Sr^{2+} существенно изменяет мессбауэровский спектр. Величина изомерного сдвига указывает на то, что ионы железа находятся в усредненно-валентном состоянии, т.е. с дробной степенью окисления. Это может быть обусловлено быстрым (с характерным временем $< 10^{-8}$ s) переносом электронов между ионами железа Fe^{4+} и Fe^{3+} , т.е. ионы Fe^{4+} в явном виде не проявляются в мессбауэровских измерениях при комнатной температуре. При вакуумном отжиге с ростом температуры степень окисления смещается в сторону ионов Fe^{3+} . В интервале 450–650°C проявляется только Fe^{3+} .

Мессбауэровские исследования при 85 К показали, что усредненно-валентное состояние ионов Fe не обнаруживается, это свидетельствует о замораживании процесса электронного переноса. Из модельной расшифровки мессбауэровских спектров следует, что один магнитный секстет относится к ионам Fe^{4+} и несколько секстетов к ионам Fe^{3+} , что обусловлено появлением в ближайшем ионном окружении атомов Fe кислородных вакансий. Ионы Fe^{4+} ослабляют обменную связь, кислородные вакансии приводят к обрыву обменной связи. И то и другое уменьшает сверхтонкое магнитное поле и изменяет изомерный сдвиг спектра, откуда и появляется несколько подспектров. Относительные интенсивности подспектров соответствуют количеству ионов Fe в разных валентных состояниях и разных кислородных окружениях. Анализ полученных экспериментальных мессбауэровских данных позволил определить для каждого образца число ионов Fe^{4+} , кислородных вакансий и число анионов O^{2-} на формульную единицу. Из анализа также следует, что при малых температурах отжига основную роль в изменении подспектров Fe^{3+} играет ослабление обменных связей, вызванное наличием ионов Fe^{4+} , а при высоких температурах – обрыв обменных связей из-за наличия кислородных вакансий.

1. J. V. Goodenough, in *Magnetism and Chemical Bond*, edited by F. Albert Cotton (Interscience, London, 1963), Vol. 1, p. 15.