13,07

Влияние вакуумного отжига на структурные особенности и локальные состояния ионов Fe в феррите $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$

© В.Д. Седых[1], В.С. Русаков[2], О.Г. Рыбченко[1], Т.В. Губайдулина[2], А.М. Гапочка[2], С.В. Зайцев[1], К.П. Мелетов[1], М.В. Воронин[3], А.А. Топоркова[1], А.И. Иванов[1], В.И. Кулаков[1]

[1] Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[3] Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 21 июля 2026 г.
В окончательной редакции 30 июля 2026 г.
Принята к публикации 7 августа 2026 г.

Исследованы структурные особенности и локальные состояния атомов Fe в феррите $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$ в зависимости от вакуумного отжига в интервале температур 200–650 °C с использованием методов рентгенофазового анализа, мёссбауэровской спектроскопии (измерения при температуре 90 K) и комбинационного рассеяния света. Поликристаллический образец синтезирован на воздухе золь-гель методом при температуре 1200 °C. Показано, что в ходе отжигов одновременно с перестройкой структуры и изменением фазового состава происходит общее увеличение объема кристаллической решетки ортоферрита вследствие восстановления ионов железа с Fe^{4+} до Fe^{3+} и уменьшения концентрации кислорода. Из анализа низкотемпературных мёссбауэровских спектров для каждого образца определено количество ионов Fe^{4+}, кислородных вакансий и анионов кислорода. Для данного (фиксированного) содержания кальция в образце подтверждено формирование фазы Гренье и рассмотрено влияние на нее вакуумного отжига. Наличие рамановской полосы двухмагнонного рассеяния при $\sim 1360\,cm^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния света образца, отожженного в вакууме при 650 °C, свидетельствует об антиферромагнитном типе упорядочения в нем при комнатной температуре.

Ключевые слова: ортоферриты, валентные состояния атомов железа, кислородные вакансии.

DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63922.10409

1. Введение

В замещенных ферритах лантана $La_{1-x}A_xFeO_{3-\gamma}$ (где A — щелочноземельный элемент (Ba, Ca, или Sr)) при замещении трехвалентного лантана La^{3+} на двухвалентный элемент (A) появляются кислородные вакансии. При синтезе на воздухе за счет окислительных процессов у ионов железа появляется смешанное валентное состояние (Fe^{3+} и Fe^{4+}), которое также образуется для компенсации зарядового дисбаланса.

Большинство необычных свойств ортоферритов связано с наличием четырехвалентных ионов железа и кислородных вакансий, содержание и однородность распределения которых, в свою очередь, зависит от ряда факторов: типа и доли замещающего лантан элемента, условий синтеза и последующих термических обработок. Для управления соотношением валентных состояний Fe^{3+}/Fe^{4+} эффективно использовать вакуумный отжиг, позволяющий варьировать содержание кислородных вакансий. Можно подобрать такую температуру отжига, при которой происходит восстановление, при этом ионы Fe^{4+} переходят в Fe^{3+} и в решетке остается только кислород, количество которого определяется исключительно долей замещающего элемента [1].

В замещенных ортоферритах лантана важную роль в формировании той или иной кристаллической решетки может играть разница в ионных радиусах La и замещающего элемента. Замещение La приводит к изменению объема элементарной ячейки в фазах перовскитного типа, может вызывать заметные искажения кристаллической решетки, а также приводить к формированию слоистых упорядоченных фаз. Эти факторы существенно влияют на свойства ферритов.

В нашей работе [2] была исследована зависимость кристаллической структуры $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\gamma}$, содержания кислорода, а также валентных состояний и локального окружения ионов Fe от доли Ca x, у которого ионный радиус (1.34 Å) немного меньше, чем у лантана (1.36 Å); также были изучены их изменения после вакуумного отжига при температуре 650 °C. Обнаружено, что при составе $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$ проявляются характерные особенности структуры и свойств, например, феррит такого состава в исходно-синтезированном состоянии имеет максимальное количество ионов Fe^{4+} ($\sim 21\%$).

При температуре вакуумного отжига 650 °C происходит полный переход ионов Fe^{4+} в Fe^{3+}.

В настоящей работе методами рентгеноструктурного анализа, мёссбауэровской спектроскопии (измерения при температуре 90 K) и комбинационного рассеяния света подробно исследованы процессы перестройки структуры, изменения локального окружения ионов железа и взаимосвязь ионов Fe^{4+} и кислородных вакансий в феррите $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$ в зависимости от температуры вакуумного отжига в интервале 200–650 °C. Показана корреляция этих изменений с изменениями в структуре.

2. Эксперимент

Поликристаллический образец оксида $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$ был получен глицин-нитратным методом с использованием $La(NO_3)_3 \times 6H_2O$ (ХЧ), $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$ (ХЧ), $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$ (Acros Organics, 99+ %) и глицина (> 99.5 %) в качестве исходных компонентов. Подробности синтеза образца приведены в работе [2]. Финальный отжиг при синтезе проводился на воздухе при 1200 °C с изотермической выдержкой 25 h. После синтеза образец разделялся на части, и каждая часть отжигалась в вакууме при определенной температуре в течение 4 h. Температурный интервал составлял 200–650 °C (200, 300, 400, 450, 550, 650 °C).

Структурная аттестация поликристаллических образцов проводилась при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku SmartLab SE с CuKα-излучением. Для проведения фазового анализа и определения структурных параметров использовались программы Powder Cell 2.4 и Match3.

Мёссбауэровские измерения поликристаллических образцов выполнены при температуре 90 K на спектрометре СМ 1101, работающем в режиме постоянного ускорения. В эксперименте использовался радиоактивный источник ^{57}Co (Rh). Обработка и анализ спектров проводились методом модельной расшифровки спектров с помощью программы SpectrRelax [3].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus. Измерения проводились на отдельных кристаллитах с размерами $\sim 20-50\,\mu$m. Для возбуждения КРС использовался непрерывный твердотельный одномодовый лазер с длиной волны $\lambda = 532$ nm. Лазерный пучок фокусировался на образец объективом Olympus SLMPLN с увеличением $\times 50$, числовой апертурой 0.35 и рабочим расстоянием 18 mm. Линия излучения лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью краевого фильтра для $\lambda = 532$ nm с оптической плотностью OD = 6 и сдвигом полосы пропускания $\sim 100\,\text{cm}^{-1}$, интенсивность лазерного возбуждения составляла ~ 1 mW непосредственно перед образцом. Спектры КРС были измерены при комнатной температуре без селекции по поляризации.

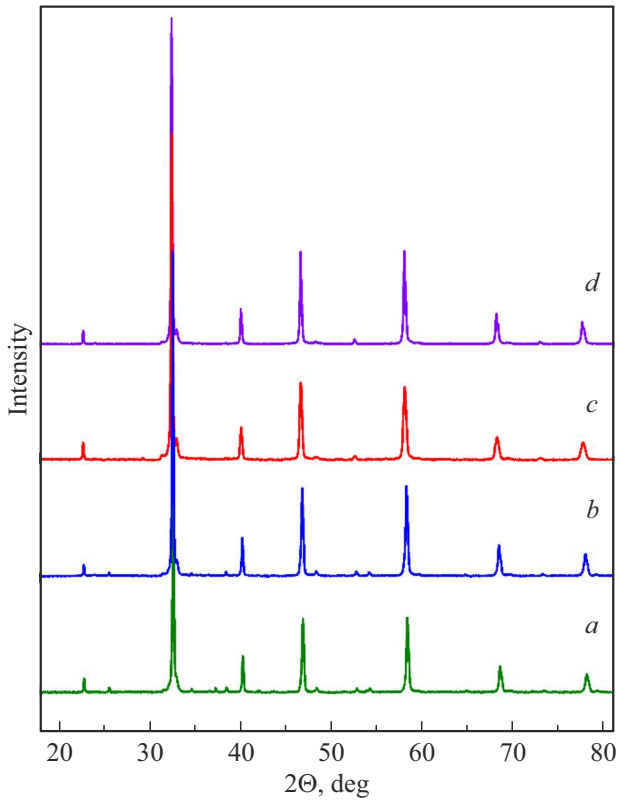


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\delta}$ *a*) исходно-синтезированный и отожженные при: *b*) 300 °C, *c*) 450 °C и *d*) 550 °C.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгеноструктурный анализ

Подробные рентгендифракционные исследования изменения фазового состава и структуры ортоферрита $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\delta}$ под действием вакуумных отжигов приведены в нашей предыдущей работе [4]. Они показали, что в исходном образце помимо основной фазы (ромбической *Pnma*, COD #2108693) присутствует ~ 9 wt.% фазы Гренье [5], количество которой в ходе вакуумных отжигов изменяется мало (возрастает не более чем на ~ 3 %). Основная фаза претерпевает превращение в кубическую перовскитную $Pm\bar{3}m$, причем соотношение долей фаз *Pnma* и $Pm\bar{3}m$ в образце зависит от температуры вакуумного отжига; температурный интервал интенсивного протекания процесса — 200 ÷ 550 °C. При температуре отжига 550 °C процесс превращения можно считать полностью завершенным. На рис. 1 приведены дифракционные картины исходно-синтезированного образца $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\delta}$, а также отожженных при 300, 450 и 550 °C.

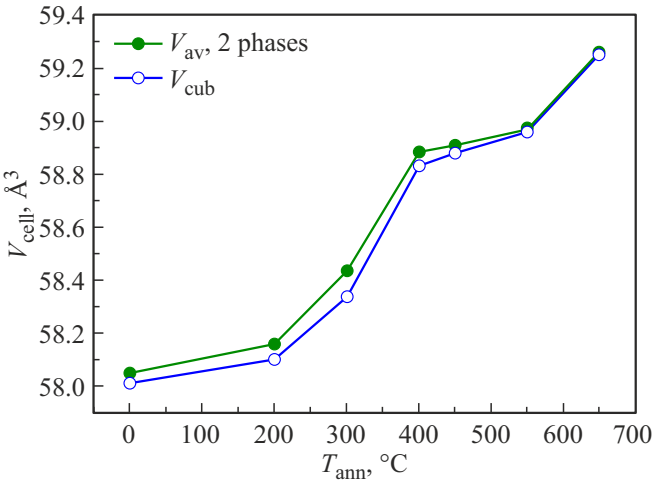


Рис. 2. Зависимость усредненного кристаллического объема, приходящегося на формульную единицу, V_{av} для фаз *Pnma* и $Pm\bar{3}m$ и V_{cub} в приближении одной кубической решетки от температуры вакуумного отжига.

Одновременно с перестройкой структуры происходит общее увеличение объема кристаллической решетки ортоферрита вследствие уменьшения концентрации кислорода. Поскольку доля фазы Гренье почти не меняется при вакуумном отжиге, имеет смысл пронаблюдать за эволюцией кристаллического объема остальной части ортоферрита, где происходят основные изменения: увеличиваются индивидуальные объемы кристаллических ячеек фаз *Pnma* и $Pm\bar{3}m$ и одновременно меняется их фазовое соотношение. Поскольку фазы *Pnma* и $Pm\bar{3}m$ близки по структуре (структура ромбической фазы является искажением перовскитного куба), были проведены оценки их усредненного объема. Процедура заключалась в следующем: для каждой температуры отжига были оценены для обеих фаз объемы кристаллических решеток, приходящиеся на формульную единицу, и затем посчитан усредненный объем с учетом долей фаз:

$$V_{cp} = V_{cub} \cdot K_{cub} + V_{ort} \cdot K_{ort},$$

где $V_{cub} = (a_{cub})^3$, $V_{ort} = (a_{ort} \cdot b_{ort} \cdot c_{ort})/4$, K — доля фазы.

На рис. 2 показана зависимость усредненного кристаллического объема, приходящегося на формульную единицу, от температуры вакуумного отжига (зеленая кривая).

Принимая во внимание близость кристаллических решеток, наложение их интенсивных линий и, как следствие, большую погрешность в определении количественного соотношения долей фаз, был оценен также объем кристаллической ячейки по упрощенной процедуре — в приближении одной кубической перовскитной решетки, используя положения центров тяжести дифракционных линий (рис. 2). Как видно, этот расчет дает похожий результат (синяя кривая).

Дифракционные линии всех образцов, кроме отожженных при 550 и 650 °C, заметно уширены. Это может быть связано с искажениями решетки, микронапряжениями и уменьшением размеров зерен.

3.2. Мёссбауэровские данные

Мёссбауэровские спектры образцов $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$, измеренные при 90 K, представляют собой совокупность нескольких парциальных спектров в виде зеемановских секстетов, один из которых, с наименьшими изомерным сдвигом и сверхтонким магнитным полем, можно отнести к ионам Fe^{4+}, а остальные — к ионам Fe^{3+} (рис. 3). Т. е. низкотемпературные мёссбауэровские спектры позволяют непосредственно выявить все валентные состояния железа, чего невозможно сделать из спектров ферритов с усредненной валентностью (с дробной степенью окисления) ионов железа, полученных при комнатной температуре [4].

Наличие нескольких парциальных спектров для ионов Fe^{3+} указывает на формирование неоднородного локального окружения, которое связано с присутствием разного числа кислородных вакансий и ионов Fe^{4+} в ближайших анионном и катионном окружениях ионов Fe^{3+}. При вакуумном отжиге, как видно на рис. 3, уменьшается интенсивность парциального спектра, относящегося к ионам Fe^{4+}, а также происходит перераспределение интенсивностей парциальных спектров для ионов Fe^{3+}.

Согласно нашим структурным и мёссбауэровским данным, полученным при комнатной температуре [4], во всех исследованных образцах феррита $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$ присутствует фаза Гренье ($LaCa_2Fe_3O_8$). Ее решетка содержит ионы только трехвалентные ионы железа Fe^{3+}, которые, в отличие от случая феррита лантана, находятся в двух кислородных окружениях: октаэдрическом Fe^{3+}(Octa) и тетраэдрическом Fe^{3+}(Tetra) в соотношении 2 : 1 при полной заселенности кристаллографических позиций.

Сверхтонкие параметры (сверхтонкое магнитное поле, изомерный сдвиг и квадрупольное смещение) двух из наблюдаемых в данной работе зеемановских секстетов близки к соответствующим значениям, характерным для парциальных спектров ионов Fe^{3+} с октаэдрическим и тетраэдрическим кислородным окружением в фазе Гренье. Аналогичные же секстеты, только несколько отличающиеся по интенсивности, наблюдались нами в спектрах, измеренных при комнатной температуре [4].

Остальные парциальные спектры, полученные при модельной расшифровке мёссбауэровских спектров, обусловлены наличием кислородных вакансий в ближайшем анионном окружении и ионов Fe^{4+} в ближайшем катионном окружении ионов Fe^{3+}, и мы относим их к перовскитоподобной фазе.

Для наилучшего описания экспериментальных спектров модельная расшифровка проводилась с учетом как наличия парциальных спектров, присущих фазе Гренье (два зеемановского секстета), так и возможного числа

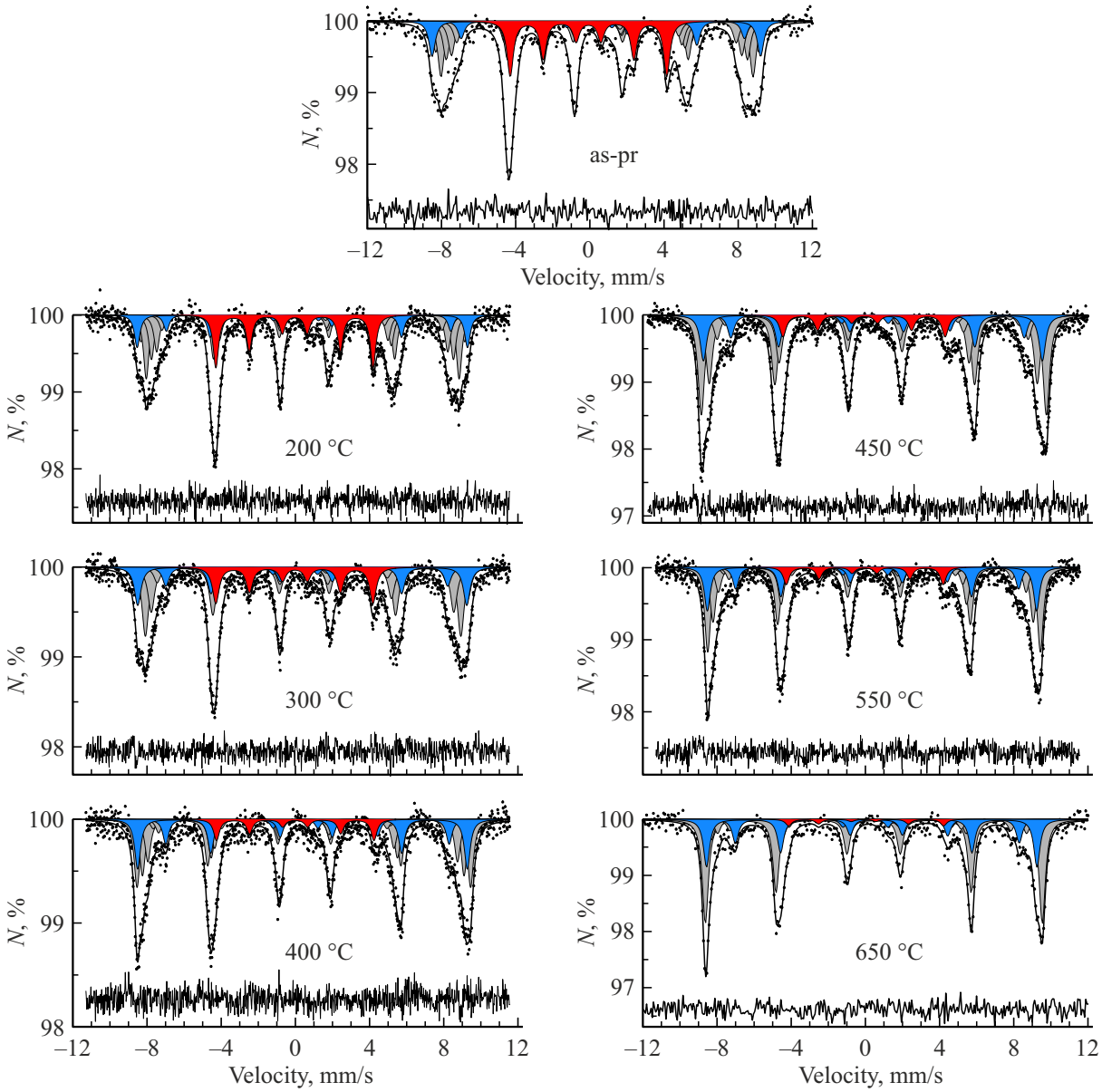


Рис. 3. Результаты модельной расшифровки измеренных при 90 K мёссбауэровских спектров образцов $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$: исходного (as-pr) и отожженных в вакууме при разных температурах. Парциальный спектр ионов Fe^{4+} выделен красным цветом и два секстета, отнесенных фазе Гренье, — светло-синим. Под каждым спектром приведены разностные спектры между экспериментальными точками и расчетной кривой.

кислородных вакансий и ионов Fe^{4+} в перовскитоподобной фазе (пять зеемановских секстетов для Fe^{3+} и один для Fe^{4+} (рис. 3).

Кристаллохимическую формулу феррита лантана $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\gamma}$ с учетом условия электронейтральности можно записать в виде:

$$La^{3+}_{1-x}Ca^{2+}_{x}Fe^{3+}_{1-y}Fe^{4+}_{y}O^{2-}_{3-\gamma} \Longrightarrow$$

$$(La^{3+}_{1-x}Ca^{2+}_{x})(Fe^{3+}_{1-x+2\gamma}Fe^{4+}_{x-2\gamma})(O^{2-}_{3-\gamma}\varepsilon_{\gamma}), \quad (1)$$

где x, $y = x - 2\gamma$ и $\gamma = (x - y)/2$ — числа ионов Ca^{2+}, Fe^{4+} и кислородных вакансий (ε) на формульную единицу феррита соответственно. Для состава $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$ $x = 0.5$, $\gamma = (0.5 - y)/2$. Если предположить, что вероятности эффекта Мёссбауэра для ядер ^{57}Fe, принадлежащих ионам Fe^{3+} и Fe^{4+}, вне зависимости от занимаемых ими кристаллографических позиций в структуре образца, практически одинаковы, то из относительных интенсивностей парциальных спектров для каждого из образцов можно определить числа ионов $Fe^{4+}(y)$, $Fe^{3+}(1 - y)$, кислородных вакансий (γ) и анионов $O^{2-}(3 - \gamma)$. На рис. 4 показана зависимость числа ионов $Fe^{4+}(y)$ и кислородных вакансий (γ) от T_{ann}. Из этой зависимости следует, что число ионов Fe^{4+}

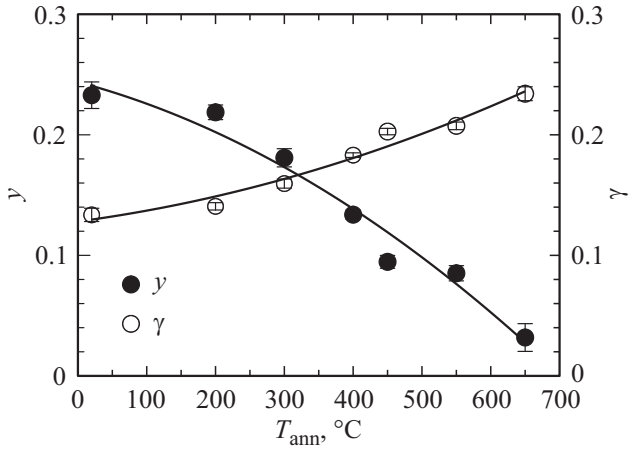


Рис. 4. Зависимость от T_{ann} числа ионов $Fe^{4+}(y)$ и кислородных вакансий (γ) в феррите $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$.

монотонно падает, а число кислородных вакансий растет с температурой вакуумного отжига.

Наличие иона Fe^{4+} в ближайшем катионном окружении иона Fe^{3+} приводит к ослаблению обменной связи $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe$, а при появлении кислородной вакансии в ближайшем анионном окружении иона Fe^{3+} происходит обрыв обменной связи. И то и другое уменьшает сверхтонкое магнитное поле и меняет величину изомерного сдвига спектра [6,7]. Введем в рассмотрение число m оборванных или ослабленных связей иона Fe^{3+} и предположим, что изменения сверхтонких параметров — сверхтонкого магнитного поля $H_{hf}(Fe^{3+};m)$, изомерного сдвига $\delta(Fe^{3+};m)$ и квадрупольного смещения $\varepsilon(Fe^{3+};m)$, для парциальных спектров ионов Fe^{3+} при увеличении m на $+1$ практически одинаковые:

$$H_{hf}(Fe^{3+};m) = H_{hf}(Fe^{3+};0) + m\Delta H_{hf}(Fe^{3+}), \quad (2)$$

$$\delta(Fe^{3+};m) = \delta(Fe^{3+};0) + m\Delta\delta(Fe^{3+}). \quad (3)$$

$$\varepsilon(Fe^{3+};m) = \varepsilon(Fe^{3+};0) + m\Delta\varepsilon(Fe^{3+}). \quad (4)$$

Здесь $H_{hf}(Fe^{3+};0)$, $\delta(Fe^{3+};0)$ и $\varepsilon(Fe^{3+};0)$ — значения сверхтонких параметров для парциального спектра ионов Fe^{3+} с $m=0$, т.е. со всеми 6 обменными связями $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ (октаэдрическое кислородное окружение Fe^{3+}(Octa) при отсутствии в ближайшем окружении кислородных вакансий и ионов Fe^{4+}); $\Delta H_{hf}(Fe^{3+})$, $\Delta\delta(Fe^{3+})$ и $\Delta\varepsilon(Fe^{3+})$ — изменения сверхтонких параметров при или обрыве, или ослаблении одной обменной связи.

Используя расшифровку мёссбауэровских спектров в рамках описанной выше модели, можно получить зависимости от температуры вакуумного отжига T_{ann} относительных интенсивностей парциальных спектров ионов Fe^{3+}, относящихся к фазе Гренье, а также ионов Fe^{3+} и Fe^{4+} для перовскитной структуры (PS) в образце $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$. Эти зависимости представлены на рис. 5. Из рисунка следует, что в исходно-синтезированном образце интенсивность парциального спектра, относящегося к Fe^{4+}, максимальная. Начиная с 200 °C, его интенсивность монотонно уменьшается с ростом температуры отжига и стремится к нулю. Интенсивность парциальных спектров ионов Fe^{3+}, относящихся к фазе с перовскитной структурой (PS), монотонно растет с T_{ann}. Для парциальных спектров, отнесенных фазе Гренье, при температурах от 200 до 300 °C наблюдается некоторый рост интенсивности. Далее с ростом температуры их интенсивности практически не изменяются, что согласуется со структурными и мёссбауэровскими данными, полученными при комнатной температуре [4].

В результате модельной расшифровки спектров для синтезированного и отожженных в вакууме образцов можно получить зависимости от температуры вакуумного отжига T_{ann} относительных интенсивностей $I(Fe^{3+};m)$ парциальных спектров только для ионов Fe^{3+} с разным числом m (без учета ионов Fe^{4+}) в перовскитной структуре, которые изображены на рис. 6. Из рисунка следует, что для ионов Fe^{3+} в перовскитной структуре синтезированного образца интенсивность $I(Fe^{3+};0)$ парциального спектра с $m=0$ (т.е. при отсутствии в локальном окружении ионов Fe^{4+} и кислородных вакансий) имеет минимальное значение $\sim 16\,\%$. С ростом температуры отжига, начиная с 200 °C, интенсивность монотонно растет и достигает максимума ($\sim 77\,\%$) при 650 °C. В синтезированном образце интенсивность парциального спектра ионов Fe^{3+} с $m=1$ (один дефект: ион Fe^{4+} или кислородная вакансия в ближайшем окружении иона Fe^{3+}) составляет $\sim 31\,\%$. С ростом температуры отжига его интенсивность сначала возрастает до $\sim 42\,\%$ при 300 °C, а затем падает до минимума ($\sim 11\,\%$) при 650 °C. Ход кривой интенсивности парциального спектра для $m=2$ похож на кривую с $m=1$, только заметно ниже. Интенсивности остальных парциальных спектров с $m=3$ и 4 имеют явно меньшие значения, которые стремятся к нулю с ростом T_{ann}.

Как отмечено выше, в исходно-синтезированном образце состава $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$ уже присутствует некоторое количество вакансионно-упорядоченной фазы Гренье $LaCa_2Fe_3O_8$, которое практически не меняется с T_{ann}. В нашей работе [2] показано, что с увеличением количества Ca (70 %) в замещенных ферритах $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\gamma}$ вклад фазы Гренье значительно растет (порядка 60 %) и также практически не меняется в ходе вакуумного отжига при 650 °C. Далее из этой же работы следует, что при концентрации Ca 30 % тетраэдрическое кислородное окружение, присущее фазе Гренье, еще не проявляется. Оно появляется только при 50 % кальция, что связано с пределом растворимости кальция ($\sim 38\,\%$ [8]). Отсюда можно заключить, что тетраэдрическое кислородное окружение (Tetra) появляется при определенной концентрации кальция и растет только с увеличением содержания кальция.

Теперь вернемся к двум зеемановским секстетам ортоферрита $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$, которые наблюдались нами в спектрах, измеренных при комнатной температуре [4,9].

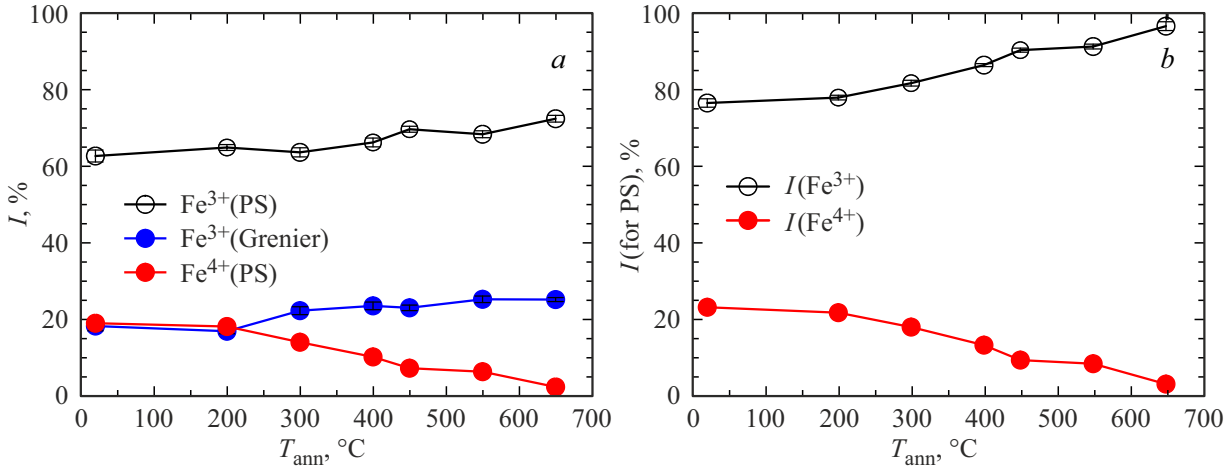


Рис. 5. Зависимости от температуры вакуумного отжига T_{ann} относительных интенсивностей парциальных спектров (*a*) ионов Fe^{3+} и Fe^{4+} в перовскитной структуре (PS), а также ионов Fe^{3+}, присущих фазе Гренье, (*b*) ионов Fe^{3+} и ионов Fe^{4+} только в PS.

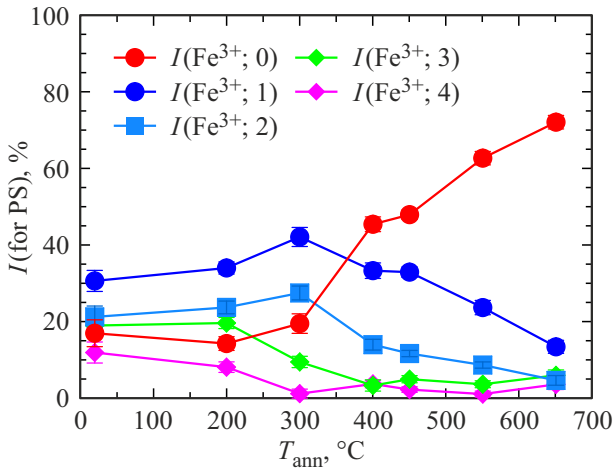


Рис. 6. Зависимости от T_{ann} относительных интенсивностей парциальных спектров ионов Fe^{3+} перовскитной структуры (PS), в ближайшем окружении которых произошло $m = 0$, 1, 2, 3, 4 или обрывов, или ослаблений обменных связей.

Величины их сверхтонких параметров H_{hf} и δ близки к соответствующим значениям в фазе Гренье. Но соотношение интенсивностей этих секстетов в исходно-синтезированном образце $I_{Tetra}/I_{Octa} \sim 1.2$ отличалось от характерного для фазы Гренье (2.0), т.е. для данного количества Fe^{3+}(Tetra) не хватает Fe^{3+}(Octa), чтобы сформировать полностью вакансионно-упорядоченную фазу Гренье. Можно предположить, что в исходно-синтезированном ортоферрите $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$ для имеющегося в структуре количества Fe^{3+}(Octa) только часть общего Fe^{3+}(Tetra) участвует в формировании фазы Гренье с соотношением 2:1, а оставшаяся от общего количества часть Fe^{3+}(Tetra) принадлежит перовскитной структуре. Именно такое соотношение инетенсивностей и было использовано при модельной расшифровке мёссбауэровских спектров. При вакуумном отжиге растет число ионов Fe^{3+}(Octa), и за счет остатка в перовскитной структуре Fe^{3+}(Tetra) появляется дополнительный прирост фазы Гренье. Т.е. количество Fe^{3+}(Tetra) в перовскитной фазе уменьшается, и подрастает общее количество фазы Гренье. Этот небольшой прирост фазы и наблюдается на рис. 5,*a*. Когда число ионов Fe^{3+}(Octa) достигнет соотношения 2:1 для общего имеющегося количества Fe^{3+}(Tetra), формирование фазы Гренье для данного содержания кальция в образце завершается, а в перовскитной структуре больше не остается Fe^{3+}(Tetra). Дальше с ростом температуры вакуумного отжига будет расти только Fe^{3+}(Octa) в перовскитной фазе, рис. 5.

Можно предположить, что фаза Гренье, сформировавшаяся таким образом в матрице перовскитной структуры имеет вид разориентированных микродоменов, о которых неоднократно сообщалось в литературе [10–12]. Суммарно такие области дают усредненную дифракционную картину перовскитного куба $Pm\bar{3}m$. Такое предположение коррелирует с данными рентгеновских исследований, обнаруживающих превращение $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ в ходе вакуумного отжига.

В результате расшифровки мёссбауэровских спектров в рамках выбранной модели определены значения сверхтонких параметров $H_{hf}(Fe^{4+})$, $\delta(Fe^{4+})$ и $\varepsilon(Fe^{4+})$, значения $H_{hf}(Fe^{3+};0)$, $\delta(Fe^{3+};0)$ и $\varepsilon(Fe^{3+};0)$ для парциального спектра ионов Fe^{3+} с шестью обменными связями $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$. Определены также изменения сверхтонкого поля $\Delta H_{hf}(Fe^{3+})$, изомерного сдвига $\Delta\delta(Fe^{3+})$ и квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon(Fe^{3+})$ при или обрыве, или ослаблении одной обменной связи в процессе вакуумного отжига, которые показаны на рис. 7. Из рисунков следует, что для ионов Fe^{3+} сверхтонкое поле $H_{hf}(Fe^{3+};0)$ и изомерный сдвиг $\delta(Fe^{3+};0)$ для перовскитной структуры слегка возрастают с ростом температуры отжига; для ионов Fe^{4+} поле и изомерный сдвиг не меняются. Сверхтонкие поля для Fe^{3+} с октаэдрическим

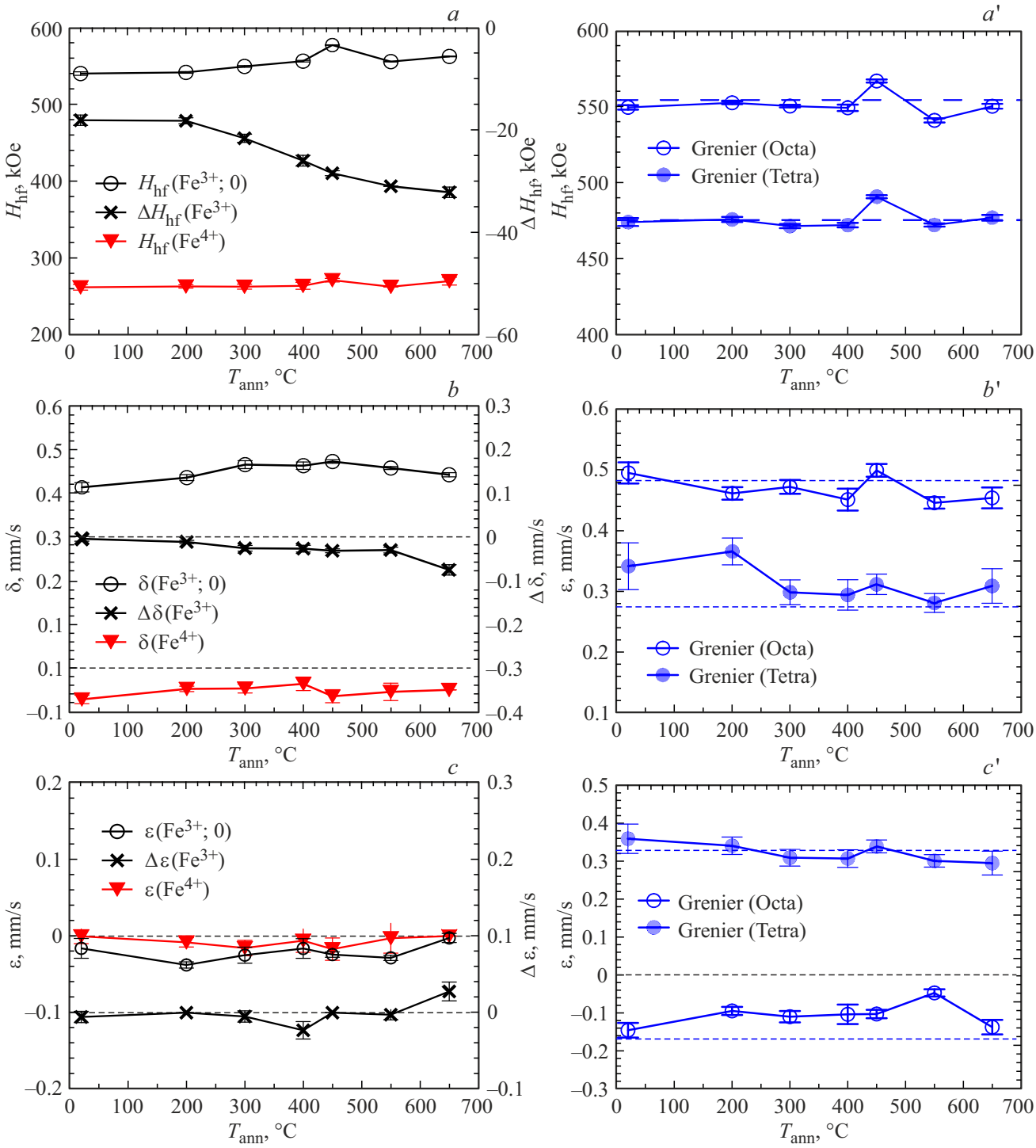


Рис. 7. Зависимости сверхтонких параметров парциальных мёссбауэровских спектров от T_{ann}: (a) и (a') — сверхтонких магнитных полей, (b) и (b') — изомерных сдвигов, (c) и (c') квадрупольных смещений для ионов Fe^{3+} и Fe^{4+} в перовскитной структуре и для ионов Fe^{3+} в фазе Гренье соответственно. (Подробные пояснения даны в тексте)

и тетраэдрическим кислородными окружениями в фазе Гренье (Grenier (Octa) и Grenier (Tetra)) не меняются с температурой отжига (рис. 7, a'). Для октаэдрического кислородного окружения изомерный сдвиг в пределах ошибки не меняется и соответствует фазе Гренье, а для тетраэдрического окружения вначале (синтезированный образец) изомерный сдвиг немного превышает значение, соответствующее фазе Гренье, но после 200 °C уменьшается и приходит в соответствие со значением для фазы Гренье (рис. 7, b').

Изменение сверхтонкого поля $\Delta H_{hf}(Fe^{3+})$ после 300 °C заметно растет от −20 до −32 kOe при 650 °C

(рис. 7, *a*). Изменение изомерного сдвига $\Delta\delta(Fe^{3+})$ также заметно увеличивается с ростом температуры вакуумного отжига (рис. 7, *b*). Увеличение изменений поля $\Delta H_{hf}(Fe^{3+})$ и сдвига $\Delta\delta(Fe^{3+})$ с повышением температуры отжига связано с бóльшим влиянием вакансий кислорода, чем наличие ионов Fe^{4+} в ближайшем катионном окружении ионов Fe^{3+} (см. рис. 4). Значения квадрупольных смещений $\varepsilon(Fe^{3+};0)$, $\varepsilon(Fe^{4+})$ и изменения квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon(Fe^{3+})$ для перовскитной структуры практически не меняются с температурой отжига (рис. 7, *c*). Значения $\varepsilon(Fe^{3+}(Octa))$, соответствующие фазе Гренье, слегка уменьшаются, а значения $\varepsilon(Fe^{3+}(Tetra))$ растут с температурой отжига (рис. 7, *c'*).

В конце данного раздела отметим следующее. Если образец неоднофазный, как в нашем случае, и фазы имеют какое-либо одинаковое локальное окружение, например октаэдрическое или тетраэдрическое, с близкими значениями сверхтонких параметров, то мёссбауэровский спектр будет представлять собой суперпозицию парциальных спектров ионов железа для октаэдрических или тетраэдрических локальных окружений во всех фазах. Для определения, какая часть ионов железа с данным окружением принадлежит каждой из фаз, необходимы дополнительные экспериментальные данные.

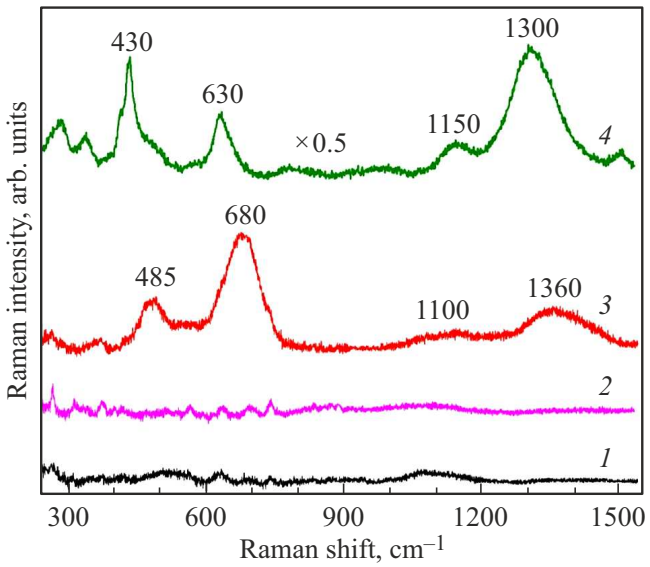


Рис. 8. Спектры комбинационного рассеяния света при комнатной температуре образцов $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$, синтезированных при 1200 °C (спектр *1*) и затем дополнительно отожжённых в вакууме при температуре $T_{ann} = 550$ °C (спектр *2*) и $T_{ann} = 650$ °C (спектр *3*). Цифрами отмечены наиболее интенсивные спектральные линии в спектрах *3* и *4*. Из спектров вычтен нелинейный фон Спектры последовательно сдвинуты по вертикали. Для сравнения также показан спектр незамещенного феррита лантана $LaFeO_3$ (спектр *4*).

3.3. Комбинационное рассеяние света

На рис. 8 представлены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) исходного синтезированного образца (спектр *1*) и отожженных в вакууме после синтеза образцов $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$, после отжига при температурах $T_{ann} = 550$ °C (спектр *2*) и 650 °C (спектр *3*). Для удобства представления спектры последовательно сдвинуты по вертикали. Видно, что для исходного образца и образца, отожженного при $T_{ann} = 550$ °C, спектральные особенности на уровне шумов практически отсутствуют и только для образца с максимальной $T_{ann} = 650$ °C появляются ярко выраженные широкие спектральные полосы при $\sim 485\,cm^{-1}$, $\sim 680\,cm^{-1}$, $\sim 1100\,cm^{-1}$ и $\sim 1360\,cm^{-1}$ (отмечены на рисунке). Для сравнения показан спектр незамещенного феррита лантана $LaFeO_3$ (спектр *4*), выращенного также золь-гель методом [13]. Известно, что при частотах ниже $1000\,cm^{-1}$ рамановские линии в спектрах КРС редкоземельных ортоферритов $RFeO_3$ обусловлены различными фононными колебаниями [14]. Моды в диапазоне $200-500\,cm^{-1}$ описывают деформационные колебания октаэдра FeO_6, а наиболее сильная фононная мода при частотах $600-700\,cm^{-1}$ описывает синфазные колебания связей Fe-O в октаэдре FeO_6 — т. н. „дышащая“ мода октаэдра [14]. Существенное уширение всех линий КРС в образцах замещенного феррита лантана $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$ по сравнению с $LaFeO_3$ естественно связать с локальным беспорядком, возникающим при замещении лантана кальцием. В то же время подавление фононных мод, относящихся к колебаниям в октаэдре FeO_6, свидетельствует о значительной доле ионов Fe^{4+} как в исходном образце, так и в образце, отожженном при 550 °C [13]. Только в образце с максимальной $T_{ann} = 650$ °C, в котором содержание ионов Fe^{4+} менее 2%, в спектре КРС проявляются интенсивные линии фононов (рис. 8).

На рис. 8 видно, что спектральные линии фононов в отожженном образце $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-\gamma}$ (спектр *3*, линии $\sim 485\,cm^{-1}$ и $\sim 680\,cm^{-1}$) не только уширены, но также и существенно сдвинуты выше по энергии по сравнению с незамещенным ферритом лантана $LaFeO_3$ (спектр *4*, линии $\sim 430\,cm^{-1}$ и $\sim 630\,cm^{-1}$). Это связано с разницей ионных радиусов Ca и La (1.34 и 1.36 Å, соответственно), что приводит к уменьшению объёма кристаллической решетки [2] и, предположительно, соответствующих длин связей. Как следствие, энергия фононных колебаний также возрастает [14]. Кроме фононных мод колебаний, в спектре этого образца также имеется широкая полоса двухмагнонного рассеяния с максимумом при $\sim 1360\,cm^{-1}$, что свидетельствует об антиферромагнитном упорядочении в нём при комнатной температуре (рис. 8) [15,16]. Сильная линия двухмагнонного рассеяния при $\sim 1300\,cm^{-1}$ наблюдается и в спектре незамещенного феррита лантана $LaFeO_3$, который имеет самую высокую температуру Нееля $T_N \approx 740$ K [17].

4. Заключение

Суммируя данные, полученные разными методами, можно предположить следующую последовательность процессов, происходящих в основной фазе феррита в результате вакуумных отжигов:

1) Уменьшение концентрации кислорода в ходе отжига в первую очередь приводит к переходу $Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$ по всему объему образца, при этом появление одной кислородной вакансии восстанавливает два иона Fe^{4+}. Как следствие, изменение структуры на локальном уровне имеет тенденцию к разделению всех вариантов искаженного локального окружения ионов Fe^{3+} на два правильных — октаэдрического (с шестью соседними атомами кислорода) и тетраэдрического (с четырьмя). По-видимому, на этой стадии начинают формироваться области со структурным мотивом фазы Гренье. При этом в целом возрастает структурная неоднородность в образце. Такие изменения наблюдаются в ходе вакуумного отжига при более низких температурах (200−400 °C).

2) Отжиг при более высокой температуре (450−650 °C) в течение того же времени дает более низкое результирующее содержание кислорода и практически завершает процесс перехода $Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$. Активное перераспределение ионов кислорода в кристаллической решетке приводит к завершению процесса разделения на два вида локального окружения (Octa и Tetra) и оформлению областей со структурой фазы Гренье.

Кроме того, в проведенном исследовании получены следующие результаты:

– Одновременно с перестройкой структуры происходит общее увеличение объема кристаллической решетки ортоферрита, обусловленное уменьшением концентрации кислорода.

– Из анализа низкотемпературных мёссбауэровских данных (при 90 K) определено количество ионов Fe^{4+}, кислородных вакансий и анионов кислорода, приходящихся на формульную единицу, для всех исследуемых образцов.

– Наличие рамановской полосы двухмагнонного рассеяния при $\sim 1360\,\mathrm{cm}^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния света свидетельствует об антиферромагнитном типе упорядочения при комнатной температуре в образце, отожженном при 650 °C в вакууме.

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) и физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (126031318794-3).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, А.И. Дмитриев, В.И. Кулаков, А.М. Гапочка, В.С. Русаков. ФТТ **66**, *11*, 1973 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63922.10409

[2] В.Д. Седых, В.С. Русаков, О.Г. Рыбченко, А.М. Гапочка, М.Е. Мацнев, А.А. Топоркова, А.И. Иванов, В.И. Кулаков. ФТТ **67**, *9*, 1765 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63922.10409

[3] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012). https://doi.org/10.1063/1.4759488

[4] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, В.С. Русаков, Т.В. Губайдулина, М.Е. Мацнев, М.В. Воронин, Е.А. Першина, А.А. Топоркова, А.И. Иванов, В.И. Кулаков. ФТТ **68**, *6*, 982 (2026).

[5] 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

[6] G.A. Sawatzky, F. van der Woude. J. Phys. Colloq. **35**, 47 (1974).

[7] В.И. Николаев, В.С. Русаков. Мёссбауэровские исследования ферритов. Изд-во Моск. Ун-та, М. (1985). 224 с.

[8] P.M. Price, E. Rabenberg, D. Thomsen, S.T. Misture, D.P. Butt. J. Am. Ceram. Soc. **97**, *7*, 2241 (2014). DOI: 10.1111/jace.12891.

[9] В.Д. Седых, В.С. Русаков, А.М. Гапочка, А.А. Топоркова, А.И. Дмитриев. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **12**, 77 (2025). DOI: 10.7868/S3034573125120096.

[10] 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**, 23 (1983).

[11] M. Vallet-Regi, J. Gonzalez-Calbet, M.A. Alario-Franco, J.-C. Grenier, P. Hagenmuller. J. Solid State Chem. **55**, 25l (1984).

[12] P.M. Price, N.D. Browning, D.P. Butt. J. Am. Ceram. Soc. **98**, *7*, 2248 (2015). DOI: 10.1111/jace.13474.

[13] 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

[14] M.C. Weber, M. Guennou, H.J. Zhao, J. Iniguez, R. Vilarinho, A. Almeida, J.A. Moreira, J. Kreisel. Phys. Rev. B **94**, 21, 214103 (2016). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.214103

[15] O.I. Barkalov, S.V. Zaitsev, V.D. Sedykh. Sol. St. Comm. |bf354, 114912 (2022). https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114912

[16] С.В. Зайцев, В.Д. Седых, К.П. Мелетов. Письма в ЖЭТФ **122**, 410 (2025). DOI: 10.31857/S0370274X25100052.

[17] S. Phokha, S. Pinitsoontorn, S. Rujirawat, S. Maensiri. Physica B **476**, 55 (2015). http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2015.07.021

Редактор Ю.Э. Китаев