

## ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ $\text{SrFeO}_x$ ОТ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА

Томило Ж.М., Барило С.Н., Курочкин Л.А., Ширяев С.В., Солдатов А.Г., Федотова В.В., Шестак А.С., Устинович С.Н.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072, Беларусь, Минск, П. Бровки 17

Феррит стронция  $\text{SrFeO}_x$  является одним из соединений, в котором железо находится в четырехвалентном состоянии [1]. В зависимости от условий синтеза содержание кислорода  $x$  меняется в интервале значений от 2,5 до 3 [2]. В соответствии с этим семейство дефицитных по кислороду ферритов стронция  $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_x$  содержит 4 различных фазы. В том числе, орторомбическая фаза  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  ( $x=2,5$ ), которая содержит только трехвалентное железо  $\text{Fe}^{3+}$  [2], фаза кубического перовскита  $\text{Sr}_9\text{Fe}_9\text{O}_{27}$  ( $x=3$ ), которая содержит только четырехвалентное железо  $\text{Fe}^{4+}$ . Эти фазы образуются для граничных значений кислородного индекса  $x$ : для начала  $x=2,5$  и конца  $x=3$  интервала. Внутри интервала  $2,5 < x < 3,0$  существуют еще две фазы  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  ( $x=2,75$ ) [3] и  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  ( $x=2,875$ ) [2], спектры рентгеновской дифракции которых сложно однозначно интерпретировать при комнатной температуре [4]. Псевдобинарная фазовая диаграмма зависимости “температура – состав” определена для семейства ферритов стронция  $\text{SrFeO}_x$  по данным ДТА [5].

Основное магнитное состояние элементов ряда  $\text{SrFeO}_x$  определяется значением  $x$ . Наиболее интересным представляется соединение  $\text{SrFeO}_3$ , которое является металлическим антиферромагнетиком с геликоидальной магнитной структурой. Известно, что отношение  $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$  определяет магнитную природу  $\text{SrFeO}_x$ , и парамагнитные домены содержат главным образом трехвалентное железо  $\text{Fe}^{3+}$  [2]. В соединении  $\text{SrFeO}_3$  наблюдается гигантское магнитосопротивление, связанное с индуцированным полем упорядочением спина. Синтез данного соединения осуществлен при высоких температурах и высоких давлениях кислорода [6]. В этой же работе сообщается о получении и исследовании соединения  $\text{SrFe}^{3+}_{0,54}\text{Fe}^{4+}_{0,46}\text{O}_{2,73}$  с близким содержанием трех- и четырехвалентного железа

Наиболее распространенным и простым методом получения соединений ряда  $\text{SrFeO}_x$  является твердофазный синтез из стехиометрической смеси  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на воздухе в интервале температур 1100-1300<sup>0</sup>С с последующей термообработкой в кислородной атмосфере. Этим способом [7] был получен феррит стронция  $\text{SrFeO}_{2,81}$ . Для получения материала состава  $\text{SrFeO}_{2,5}$  в работе [7] использовали предварительно синтезированный  $\text{SrFeO}_{2,81}$ , который отжигали при температуре 1200<sup>0</sup>С в потоке ультра чистого аргона.

Целью данной работы являлось получение методом твердофазного синтеза одной из стабильных фаз семейства ферритов стронция  $\text{SrFeO}_x$ , а именно фазы  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  ( $x=2,875$ ), для дальнейшего использования в качестве прекурсора при выращивании монокристаллов этой фазы. Для приготовления образцов были использованы  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в соотношении 2:1. Отжиг исходной смеси проводили в кислороде при давлении 2 бар и при температуре 850<sup>0</sup>С. Затем, после тщательного размола прессовали таблетки, которые отжигали при температуре близкой к 900<sup>0</sup>С в кислороде при давлении 2 бар. Этот процесс повторяли три раза. Соединение, полученное таким способом, обозначено в таблице 1 под номером SF-9. Параллельно с образцами SF-9 проведен твердофазный синтез ряда других образцов  $\text{SrFeO}_x$  при более высоких температурах 1100-1300<sup>0</sup>С на воздухе (образцы SF-1, SF-2, SF-3, SF-7). Последующую термообработку проводили при температуре 400<sup>0</sup>С и давлении кислорода 2 бар. Два образца SF-5-1 и SF-5-2 электрохимическим окисляли при температуре 300К в течение, соответственно, 24 и 144 часов.

Содержание кислорода в синтезированных образцах семейства  $\text{SrFeO}_x$  определяли методом иодометрии. Количество кислорода в образце SF-9 составило величину 2,86, определенную с доверительным интервалом 0,015. В пределах точности эксперимента можно утверждать, что состав образца SF-9 соответствует формуле  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  ( $x=2,875$ ). Количество кислорода в образцах SF-2 и SF-3, синтезированных на воздухе, составило соответственно 2,68 и 2,70.

Рентгенофазовый анализ проводили в  $\text{Cu K}\alpha$  излучении на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3, используя режим непрерывного сканирования. Анализ полученных профилей по методу Ритвельда показывает, что соединение  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  ( $x=2,875$ ) имеет пространственную группу  $I4/mmm$  с параметрами решетки  $a=10.937\text{\AA}$  и  $c=7.705\text{\AA}$ .

Металлографическое исследование поверхности полученных образцов осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO1455VP.

Типичные микрофотографии структуры синтезированных нами образцов представлены на рис.1. Образец SF-3, синтезированный на воздухе, состоял из кристаллитов разной величины от 2 до 6 мкм, и был пористым (рис. 1а). Четырехэтапный синтез образца SF-9 в кислороде при давлении 2 бар привел к существенному изменению его микроструктуры, что проявилось в уменьшении пористости и размеров кристаллитов до 1 - 3 мкм. (рис. 1б).

С помощью рентгенофлуоресцентного анализа определено распределение элементов Sr и Fe в образцах SF-2, SF-3 и SF-9. Во всех образцах это соотношение одинаковое 1:1. Что же касается соотношения катионов в отдельных кристаллитах, то картина несколько иная (таблица 1). Для анализа и сравнения были взяты образцы SF-3 и SF-9. Элементный анализ проводился на отдельных микрокристаллах, отмеченных на рис.1, каждого из образцов SF-3 и SF-9. Микрокристалл образца SF-9 имел стехиометрический катионный состав  $\text{SrFeO}_x$  в отличие от нестехиометрического катионного состава,  $\text{Sr}_{1,3}\text{FeO}_x$  у образца SF-3.

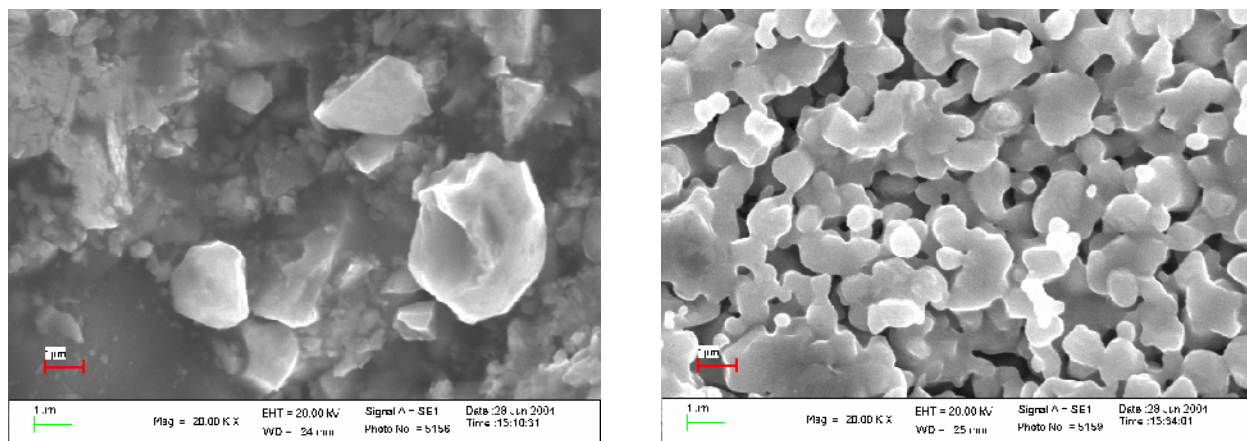


Рис.1. Микроструктура образцов SF-3 (а) и SF-9 (б). Увеличение 6000

Таблица 1. Результаты катионного анализа микрокристаллов феррита стронция, приготовленных в различных условиях.

Объект	Sr, ат. %	Fe, ат. %
SF-3 (кристаллит)	18,94	14,46
SF-9 (кристаллит)	24,79	24,46

Проведено исследование температурных зависимостей сопротивления синтезированных образцов  $\text{SrFeO}_x$  в интервале 80-300К. Кривые зависимости  $R_T/R_{300}$  представлены на рис.2. Образцы SF-2, SF-5-1 имеют низкие значения сопротивления и показывают полупроводниковый тип зависимости электросопротивления в интервале температур 80-300К. Кривые  $R_T/R_{300}$  образцов SF-9 и SF-5-2 также показывают полупроводниковый тип зависимости электросопротивления, но в более узком температурном интервале 100-300К, а при понижении температуры от 100К до 80К выходят на насыщение при температурах 80-90К. Эта аномалия на кривых  $R_T/R_{300}$  образцов SF-9 и SF-5-2 может быть обусловлена антиферромагнитным переходом, который наблюдался для состава  $\text{SrFeO}_{2.84}$  при температурах 60-80К в работе [8]. С понижением температуры от 300К до 80К сопротивление образцов SF-1 и SF-3, синтезированные на воздухе, возросло на несколько порядков.

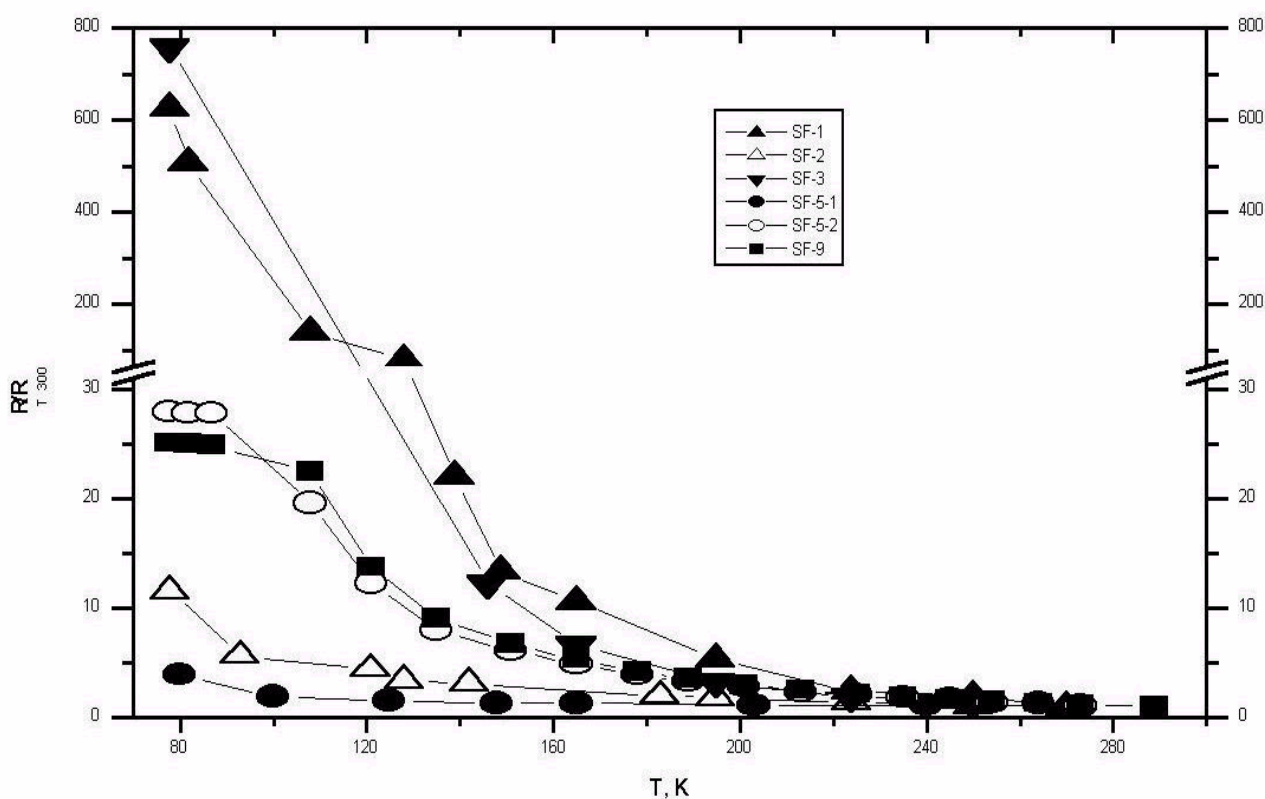


Рис.2. Сопротивление  $R_T/R_{300}$  в зависимости от температуры образцов  $\text{SrFeO}_x$  с различным содержанием кислорода.

Представляло интерес сравнить полученные нами результаты с результатами других авторов. Ниже приводится таблица 2, содержащая состав, значения параметров решетки, условия синтеза (температура, давление кислорода, время синтеза, условия охлаждения), процентное содержание  $\text{Fe}^{4+}$  и количество кислорода в  $\text{SrFeO}_x$  согласно нашим данным и результатам работы [8].

В таблицу 2 мы поместили нашу методику синтеза образца SF-9 в четыре этапа, определенные нами значения параметров тетрагональной решетки  $a=10.937\text{\AA}$  и  $c=7.705\text{\AA}$  и значение кислородного индекса  $x=2,86$ .

Таблица 2. Содержание кислорода и параметры элементарной ячейки ферритов стронция, полученных при различных условиях.

SrFeO <sub>x</sub>	% Fe <sup>4+</sup>	Параметры решетки перовскитной фазы		Температура, °C	Давление кислорода (атм)	Время час	Условия охлаждения
		a(Å)	c(Å)				
SrFeO <sub>2,72</sub>	47	3,853	3,882	750	1,0	120	Закален
SrFeO <sub>2,78</sub>	58	3,852	3,880	650	1,0	140	Закален
SrFeO <sub>2,84</sub>	68	3,851	3,867	1400	0,2		Медл. охлажден
SrFeO <sub>2,86</sub> (SF-9)		10.937	7.705	850	2	24	охлажден вместе с уст-кой
				860	2	24	“-“
				870	2	24	“-“
				900	2	24	“-“
SrFeO <sub>2,88</sub>	76	3,865		1200	366	4	“-“
SrFeO <sub>2,91</sub>	82	3,862		960	337	16	“-“
SrFeO <sub>2,97</sub>	99	3,850		760	334	16 8	“-“
SrFeO <sub>3</sub>	100	3,851		550	337	168	Закален
SrFeO <sub>3</sub>	100	3,850		355	885	16	“-“

Как видно, нам удалось дополнить таблицу 2 из работы [8] недостающими в ней результатами по методике синтеза одной из стабильных фаз стронциевого феррита Sr<sub>8</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>23</sub> (x=2,875). Показано, что существует достаточно простой способ синтеза этой фазы. Полученные нами результаты согласуются не только с результатами работы [8], но также с результатами работ [9,10,11,12,]. Количество четырехвалентного железа в синтезированной нами фазе Sr<sub>8</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>23</sub> (x=2,875) стронциевого феррита SrFeO<sub>x</sub> составляет 72%-75%.

В результате проведенной работы нами найден способ синтеза одной из стабильных фаз стронциевого феррита Sr<sub>8</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>23</sub>(x=2,875) при температурах 800-900<sup>0</sup>C в кислороде при давлении 2 бар, который имеет ряд преимуществ благодаря своей простоте.

#### Список литературы

1. P.K. Gallagher, J.B. MacChesney, D.N.E. Buchanan. J. Chem. Phys. **41**, 2429 (1964).
2. Y. Takeda, K. Kanno. J. Solid St. Chem. **63**, 237 (1968).
3. B.C. Tofield, C. Greaves, B.E.F. Fender. Mater. Res. Bull. **10**, 737 (1975).
4. J.P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen. J. Solid St. Chem. **151**, 190 (2000).
5. Y. Takeda, K. Kanno, O. Takeda, T.O. Yamamoto. J. Solid St. Chem. **63**, 237 (1986).
6. Min Gyo Kim, Han Sang Cho, Chul Ny Un Yo. J. Phys. Chem Solids **59**, 1369 (1998).
7. M. Schmidt, S.J. Campbell. J. Phys. Chem. Solids **63**, 2085 (2000).
8. J.B. MacChesney, R.C. Sherwood, J.F. Potter. J. Chem. Phys. **43**, 6, 1907 (1965).
9. Y.M. Zhao, R. Mahendrian, N. Nguyen, B. Raveau, R.H. Yao. Phys. Rev. **B 64**, 024414 (2001).
10. H. Oda, Y. Yamaguchi, H. Takei, H. Watanabe. J. Phys. Soc. Jpn. **42**, 101 (1977).
11. A. Maljuk, J. Stremper, C. Ulrich, A. Lebon, C.T. Lin. J. Cryst. Growth **257**, 427 (2003).
12. T.R. Clevenger. J. Am. Ceram. Soc. **46**, 2079 (1963).