

НОВЫЕ P- СОДЕРЖАЩИЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕРРИТЫ СТРОНЦИЯ

Д.С. Филимонов, К.В. Похолок, М.Г. Розова, О.А. Тябликов

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
химический факультет МГУ,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
dfilin@gmail.com*

NEW SUBSTITUTED P- CONTAINING STRONTIUM FERRITES

D.S. Filimonov, K.V. Pokholok, M.G. Rozova, O.A. Tyablikov

*Federal State Budget-Funded Educational Institution of Higher Education
“Moscow State University n.a. M.V. Lomonosov”, Department of chemistry,
1 Leninskiye Gory, b.3, Official Municipal Post-1, Moscow, 119991 Russia
dfilin@gmail.com*

Были получены и исследованы методами РФА и мессбауэровской спектроскопии новые перовскитоподобные P- содержащие замещенные ферриты стронция $Sr[Fe_{1-1.5x}Me_xP_{x/2}]O_{3-\gamma}$, (Me= Zn, Mg). Было показано, что во всех полученные в восстановительной атмосфере твердых растворах ($\gamma=0.5$) катионы P^{5+} статистически распределяются по октаэдрическим и тетраэдрическим слоям структуры браунмиллерита, сохраняя к.ч.=4. Катионы Zn^{2+} и Mg^{2+} также присутствуют в обоих слоях, но первый частично упорядочен и занимает больше позиций в тетраэдрических слоях. Данные катионные распределения приводят к появлению большого числа катионов Fe^{3+} с к.ч.=5, значительному разупорядочению кислородных вакансий и повышению макросимметрии вплоть до псевдокубической. Полученные соединения обратимо окисляются на воздухе при повышенных температурах.

The new perovskite- like substituted P-containing strontium ferrites $Sr[Fe_{1-1.5x}Me_xP_{x/2}]O_{3-\gamma}$, (Me= Zn, Mg), were synthesized for the first time and analyzed by XRD and Mossbauer spectroscopy. It was shown that in all the prepared under reducing conditions solid solutions ($\gamma=0.5$) the cations P^{5+} are statistically distributed in both the octahedral and tetrahedral layers of the brownmillerite structure, but maintaining c.n.=4. Zn^{2+} and Mg^{2+} cations are located in both the layers as well, but the former could be partially ordered and occupied preferably the tetrahedral layers. These cation distributions lead to the appearance of a large number of fivefold coordinated Fe^{3+} cations, a considerable disordering of oxygen vacancies and an increase in macrosymmetry up to pseudocubic. The compounds obtained are reversibly oxidized in air at elevated temperatures.

Несмотря на большое количество исследований, посвященных технологически важному классу перовскитоподобных соединений ABO_{3-z} и материалам на их основе, поиск и исследование новых соединений этого класса, в особенности не содержащих в своем составе редкоземельных элементов, является актуальной задачей [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования нового ряда фосфор содержащих твердых растворов на основе феррита стронция $Sr[Fe_{1-1.5x}Me_xP_{x/2}]O_{2.5}$, Me= Zn, Mg с различными значениями кислородных индексов.

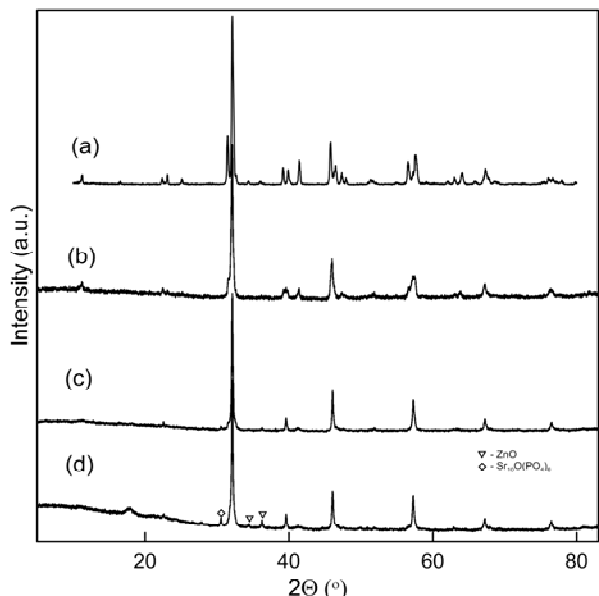


Рис.1 - Дифрактограммы восстановленных образцов $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Zn}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{2.5}$ с $x =$ (a) 0 (b) 0.05 (c) 0.1 (d) 0.15

и немеющие кислородные индексы ~ 2.5 , были исследованы при $x \leq 0.15$. Порошковые дифрактограммы полученных образцов приведены на Рис. 1, а параметры кристаллических решеток $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Zn}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{2.5}$ - в Табл. 1. Как следует из полученных данных, при замещении по схеме $3\text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Zn}^{2+} + \text{P}^{5+}$ существенным образом изменяются не только

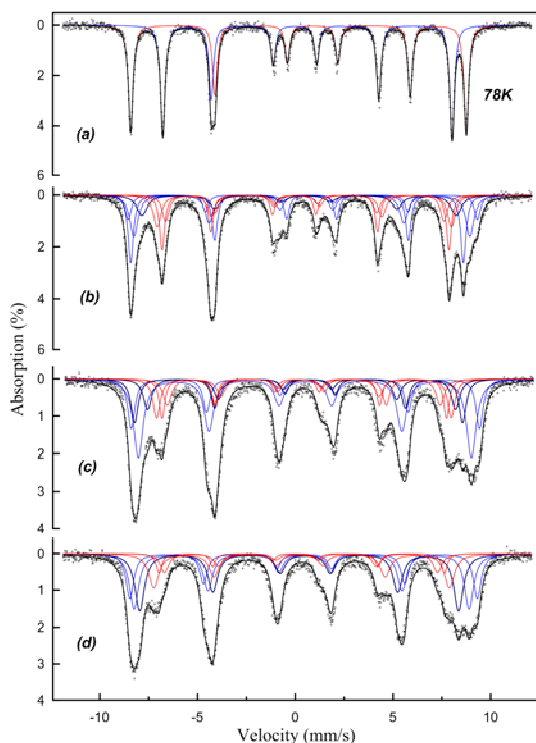


Рис.2 - Мессбауэровские спектры восстановленных твердых растворов $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Zn}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{2.5}$ при $x =$ (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.1; (d) 0.15; $T = 78\text{K}$

Твердые растворы $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Me}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{3-\gamma}$, ($\text{Me} = \text{Zn}$, $x = 0.05, 0.1, 0.15$; $\text{Me} = \text{Mg}$, $x = 0.05, 0.1$) были получены разработанной нами методике из прекурсоров, получаемых золь-гель методом из водных растворов нитратов. В качестве источника Р был использован гидрофосфат аммония. Данная методика включает многостадийные отжиги прекурсоров в окислительной (кислород воздуха) и восстановительной (Ar , $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$) атмосферах при температурах, для предотвращения локального образования легкоплавких эвтектик и стеклования, не превышающих 1000°C . Для получения твердых растворов с минимальными значениями кислородных индексов ~ 2.5 , образцы отжигались в смеси $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$ при температурах $400-700^\circ\text{C}$. Твердые растворы $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Zn}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{2.5}$, полученные в восстановительной атмосфере $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$

Табл. 1:

Параметры элементарных ячеек $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Zn}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{2.5}$ и $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-1.5x}\text{Mg}_x\text{P}_{x/2}]\text{O}_{2.5}$				
$x\text{Zn}/\text{Mg}$	a, Å	b, Å	c, Å	System
0	5.658(1)	15.588(1)	5.520(1)	Ibm2
Zn 0.05	5.619(1)	15.687(2)	5.547(1)	Ibm2
Zn 0.1	5.567(1)	5.567(1)	7.846(1)	P4---
Zn 0.15	5.569(1)	5.569(1)	7.850(1)	P4---
Mg 0.05	5.600(1)	15.692(1)	5.553(1)	Ibm2
Mg 0.1	3.937(1)	3.937(1)	3.937(1)	Pm-3m

параметры элементарных ячеек по сравнению с незамещенным браунмиллеритом ($x=0$), но и меняется их симметрия. Учитывая соотношения, связывающие параметры решеток ромбической структуры браунмиллерита и кубической структуры перовскита (a_p), а именно $a_{br} = a_p\sqrt{2}$; $b_{br} = a_p4$; $c_{br} = a_p\sqrt{2}$ [2] видно, что, уже начиная с образца с $x=0.05$, такое замещение значительно уменьшает ромбическое искажение их кристаллических решеток, вызываемое послойным упорядочением кислородных вакансий в структуре браунмиллерита. Дальнейшее замещение приводит к повышению симметрии до тетрагональной, при этом степень тетрагональности несколько уменьшается при переходе от $x=0.1$ к $x=0.15$. Образец с $x=0.15$ является не однофазным, а содержит в малых количествах ZnO и, предположительно, $\text{Sr}_{10}\text{O}(\text{PO}_4)_6$.

Мессбауэровские спектры полученных твердых растворов, измеренные при температуре 78K , показаны на Рис. 2. Как и в исследованных нами ранее родственных замещенных ферритах Sr, замещение Fe на диамагнитные Zn и P приводит к значительному усложнению мессбауэровских спектров за счет появления множества зеемановских компонент с уширенными линиями.

Такие изменения в спектрах полученных соединений, содержащих исключительно катионы Fe^{3+} , связаны в первую очередь с неоднородностью ближайшего катионного окружения последних и особенностями их магнитных структур, и определяются совокупностью нескольких факторов, в частности, (i) присутствием диамагнитных катионов Zn^{2+} и P^{5+} , обрывающих цепочки косвенных обменных взаимодействий Fe-O-Fe, (ii) существенным различием в кристаллографических размерах и параметрах ионности связей замещающих катионов и катионов Fe^{3+} , (iii) нарушением послыонного упорядочения кислородных вакансий, приводящего помимо прочего к изменению макросимметрии их кристаллических структур.

Согласно наблюдаемым изомерным сдвигам (ISs), лежащим в интервале ~ 0.3 - 0.51 мм/с при 78К, все спектральные компоненты соответствуют исключительно катионам Fe^{3+} в различной координации.

Спектры всех соединений, за исключением незамещенного $SrFeO_{2.5}$, состоят из трех подспектров, каждый из которых может включать несколько секстетов. Подспектры с IS ~ 0.5 мм/с, значениями сверхтонких магнитных полей HF $\sim \langle 51T-56T \rangle$ и значениями констант квадрупольных взаимодействий $eV_{zz}Q > 0$, относятся к Fe^{3+} в октаэдрической координации. Подспектры с IS ~ 0.3 мм/с, HF $\sim \langle 43T-47T \rangle$ и $eV_{zz}Q < 0$ - к тетраэдрической. Помимо двух

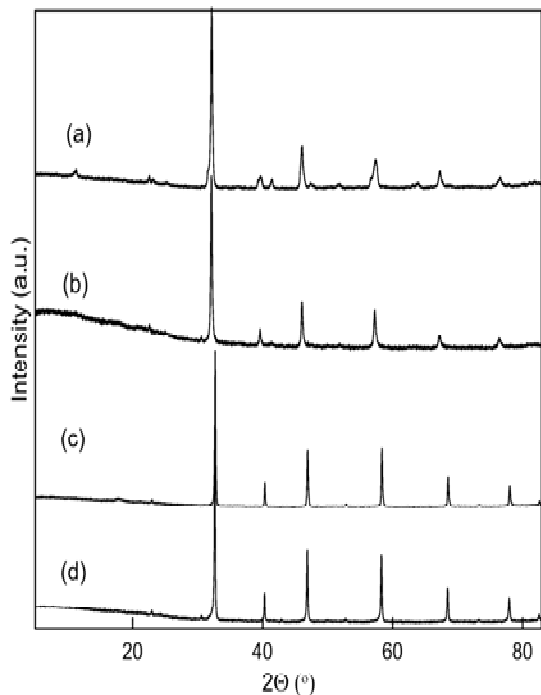


Рис.3 - Дифрактограммы восстановленных (a, b) и окисленных (c, d) образцов $Sr[Fe_{1-1.5x}Mg_xP_{x/2}]O_{2.5(\gamma)}$ с $x =$ (a, c) 0.05 (b, d) 0.1

сло е, но частично присутствуют и в октаэдрическом, правда в пониженной координации (по-видимому с к.ч.= 5). Присутствие катионов с низкими к.ч.= 4, 5 в октаэдрическом браунмиллеритном слое вызывает появление Fe^{3+}_{pent} с к.ч.= 5 в обоих октаэдрическом и тетраэдрическом слоях перовскитной структуры. Такое распределение отличается от того, что наблюдалось в полученных нами ранее твердых растворах $Sr[Fe_{1-2x}Zn_xSi_x]O_{2.5}$, где катионы Si^{4+} - послыонно упорядочены, а Zn^{2+} - разупорядочены. Полученные замещенные ферриты имеют несколько более низкие T_N по сравнению с $SrFeO_{2.5}$ (например, для $x=0.1$ $\sim 670K$ против $692K$ для последнего [4]). Отметим, что мессбауэровский спектр образца с $x=0.1$, измеренный in situ в парамагнитной области в

подспектров, соответствующих двум типам координации Fe в структуре браунмиллерита, в спектрах при $x > 0$ присутствует подспектры с IS ~ 0.4 мм/с, HF $\sim \langle 48T-51T \rangle$ и $eV_{zz}Q > 0$, относящиеся к Fe^{3+} в пятикоординационном кислородном окружении (темно-синий на Рис. 2).

Спектральный вклад Fe^{3+}_{pent} подспектров значительно возрастает с увеличением x : $\sim 12\%$, $\sim 23\%$, $\sim 34\%$ при $x = 0.05$, 0.1 и 0.15 соответственно. Это, в первую очередь, приводит к уменьшению искажений их кристаллических решеток и повышению симметрии, что хорошо согласуется с рентгенографическими данными. Исходя из спектральных вкладов всех трех подспектров и с учетом того, что катионы P^{5+} могут находиться исключительно в тетраэдрической координации, а также учитывая сильное предпочтение катионов Zn^{2+} к тоже тетраэдрической [3], можно заключить, что при замещениях по схеме $3Fe^{3+} \rightarrow 2Zn^{2+} + P^{5+}$ катионы P^{5+} статистически распределяются по октаэдрической и тетраэдрической подрешеткам в структуре браунмиллерита, но сохраняют координационное число 4, а катионы Zn^{2+} - в основном занимают позиции в тетраэдрическом

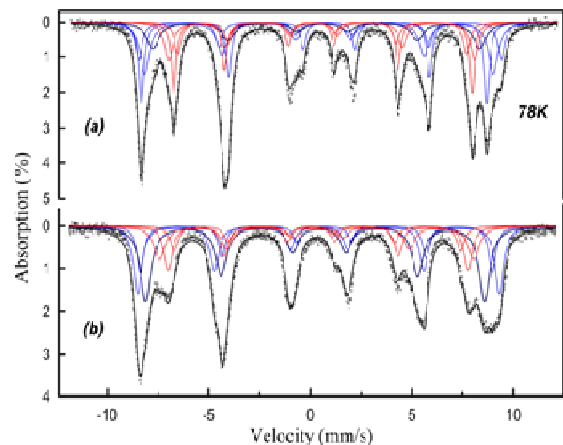


Рис.4 - Мессбауэровские спектры восстановленных $Sr[Fe_{1-1.5x}Mg_xP_{x/2}]O_{2.5}$, $x =$ (a) 0.05; (b) 0.1; $T = 78K$

атмосфере 10%Н₂/Ar, состоит из суперпозиции нескольких дублетов с достаточно большими квадрупольными расщеплениями ~0.7-1.5 мм/с. Это свидетельствует о значительных искажениях локального кислородного окружения катионов Fe³⁺, не смотря на повышении макросимметрии.

Изменения, происходящие при замещении в стронциевом феррите по схеме 3Fe³⁺ → 2Mg²⁺ + P⁵⁺, в целом, похожи на описанные выше. В этом случае, для образцов с кислородным индексом равным 2.5, также наблюдается значительное уменьшение ромбических искажений кристаллических решеток по сравнению с браунмиллеритной, даже большее, чем в первом случае с Zn²⁺: так решетка образца при x= 0.1 хорошо описывается как кубическая (Рис. 3., Табл. 1). Мессбауэровские спектры полученных в восстановительных условиях твердых растворов, измеренные при температуре 78К, показаны на Рис. 4. Спектры также в целом подобны описанным выше для Zn/P системы: спектры описываются суперпозицией трех сильно уширенных подспектров, соответствующих исключительно катионам Fe³⁺ в координациях с к.ч. 4, 5, и 6. Для этих соединений наблюдается еще большее увеличение доли Fe³⁺_{pent} с ростом x: ~14% и ~45% для x=0.05 и 0.1 соответственно. Последнее столь высокое значение хорошо согласуется с (псевдо) кубической кристаллической решеткой этого соединения. Исходя из спектральных вкладов всех трех подспектров и учитывая сильное предпочтение катионов Mg²⁺ к октаэдрической координации [3], в дополнение к к.ч.=4 для P⁵⁺, можно предположить, что оба замещающих катиона, P⁵⁺ и Mg²⁺, статистически распределяются по обоим тетраэдрическим и октаэдрическим слоям структуры браунмиллерита. При этом нахождение P⁵⁺ с к.ч.=4 в тетраэдрическом слое приводит к образованию Fe³⁺_{pent} в обоих слоях, и, в дополнение, катионы Mg²⁺ в тетраэдрическом слое также образуют Fe³⁺_{pent} в этом слое. Это приводит к большой доле катионов Fe³⁺ с к.ч.=5 и псевдокубической макросимметрии.

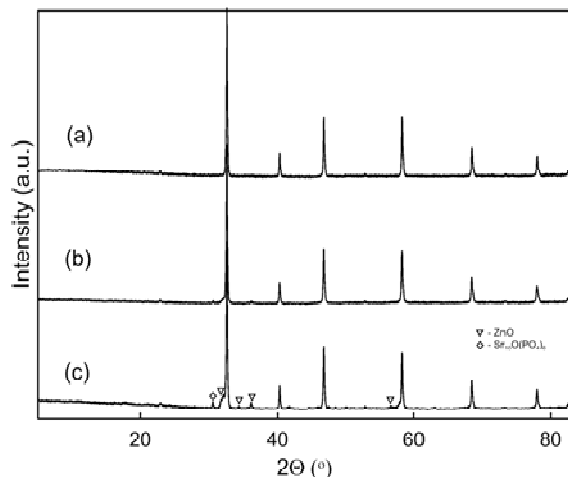


Рис.5 - Дифрактограммы образцов, окисленных при 800С, рО₂= 0.21атм: Sr[Fe_{1.5x}Zn_xP_{x/2}]O_{2.5+y} при x= (a) 0.05 (b) 0.1 (c) 0.15.

топотактически окисляются при рО₂= 0.21атм при повышенных температурах с образованием перовскитоподобных псевдокубических фаз (Рис. 3, 5). Значения параметров кубических решеток для всех окисленных в аналогичных условиях (600С- 800С, воздух) соединений оказались близкими между собой и, при этом, несколько большими, чем для незамещенного SrFeO_{2.5+y} (a_{av} ~ 3.859Å, x=0) [2], например a_c= 3.872Å при x=0.1 для обоих Zn и Mg. Мессбауэровские спектры Zn, Mg/P- замещенных окисленных образцов, измеренные при комнатной температуре, парамагнитны и описываются суперпозицией нескольких дублетов, которые, в соответствии с их ISs~ 0.088 мм/с и ~0.14-0.2 мм/с, можно отнести к катионам Fe⁴⁺ и Fe^{(3+δ)+} (Рис. 6). При 78К, спектры окисленных замещенных образцов остаются парамагнитными (Рис. 6b), но при этом несколько уширяются. Этим они сильно отличаются от SrFeO_{2.875}, который становится магнитнорасщепленным, что свидетельствует о существенных изменениях их электронных структур при замещении. На основании значений ISs и спектральных вкладов дублетов, например для Sr[Fe_{0.85}Zn_{0.1}P_{0.05}]O_{2.5+y} составляющих 0.18 мм/с, 50%; 0.21 мм/с, 28%; 0.34мм/с, 22%, можно предположить о зарядовом упорядочении по типу 2Fe^{(3+δ)+} → Fe^{(3+δ-y)+} + Fe^{(3+δ+y)+} при низких температурах.

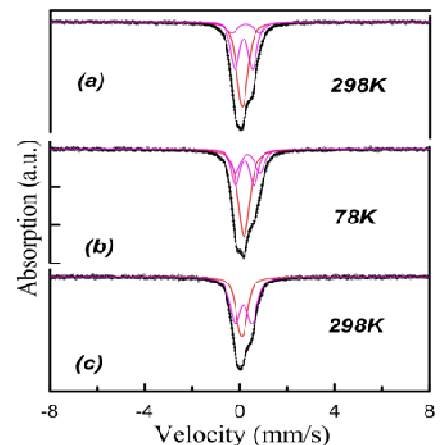


Рис.6 - Мессбауэровские спектры окисленных Sr[Fe_{1.5x}Mg_xP_{x/2}]O_{2.5+y}: Zn(a, 298К, b, 78К) и Mg(c, 298К)

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 16-03-00326.

Список использованных источников:

1. *Hwang J., Rao R.R., Giordano L., Katayama Y., Yu Y., Shao-Horn Y.* //Science, 2017. V. 358. P.751-756
2. *Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D., Xiong X., Dabrowski B., Mini S.M., Kimball C.W.* //J. Solid State Chemistry, 2000. V.151. P. 190-209
3. *Кеслер Я.А., Филимонов Д.С.* //Неорган. Материалы, 2001. Т. 37. С. 886-893
4. *Schmidt M., Campbell S.J.* //J. of Solid State Chemistry, 2001. V. 156. P.292-304