

С. В. Смоленчук, мл. науч. сотрудник; Л. А. Башкиров, профессор; Н. Н. Лубинский, аспирант;
М. В. Бушинский, мл. науч. сотрудник

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОРТОФЕРРИТОВ $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (M – Zn, Co, CoMn, CoZn, MnZn)

The $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (M – Zn, Co, CoMn, CoZn, MnZn) solid solutions were prepared by ceramic method and examined by X-ray analysis and IR spectroscopy. The specific magnetization of the obtained samples was measured at 77–1000 K and their Curie temperatures were determined.

Ферриты типа RFeO_3 , где R – ионы Y^{3+} , La^{3+} и других редкоземельных элементов, кристаллизуются в структуре искаженного перовскита. В литературе, особенно в области физики магнитных явлений, их часто называют ортоферритами, рассматривая как соли ортокислоты H_3FeO_3 . Наиболее подробно изучены их кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства. Установлено, что ортоферриты редкоземельных элементов обладают слабым ферромагнетизмом [1–3]. Они являются неколлинеарными антиферромагнетиками, температуры Нееля которых заключены в интервале 620–720 К. У некоторых из них при определенной температуре происходит спин-переориентационный переход, т. е. изменение оси легкого намагничивания от оси *a* к оси *c* или переориентационный переход от слабоферромагнитного состояния в антиферромагнитное состояние (переход типа Морина). Некоторое время считалось, что наличие самопроизвольной намагниченности у ортоферритов редкоземельных элементов и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обусловлено присутствием различных примесей и дефектов кристаллической решетки. Однако затем теоретически и экспериментально было показано, что слабый спонтанный ферромагнетизм таких антиферромагнитных кристаллов, как CoCO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ортоферритов RFeO_3 является врожденным свойством и обусловлен отклонением спинов от строгой антипараллельности. Наиболее интенсивно магнитные и магнитооптические свойства ортоферритов редкоземельных элементов изучались в 70-е гг. XX в. в связи со специфической у них и у одноосных ферритов-гранатов доменной структуры, на основе которой были созданы принципиально новые запоминающие устройства, носителями информации которых являются подвижные магнитные домены цилиндрической формы микронных размеров [4–5]. Кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства ортоферритов щелочноземельных элементов $\text{AFeO}_{3-\delta}$ (A – Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) зависят от величины стехиометрического коэффициента ($3-\delta$) содержания кислорода, который может меняться в интервале 2,5–3,0 [6]. Феррит стронция $\text{SrFeO}_{2,5}$ ($\text{SrO} \cdot 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3$) имеет кристаллическую орторомбическую структуру типа браунмиллерита ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$) и его

химическая формула записывается как $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($2\text{Sr}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_{2,5}$). Согласно [6], ортоферрит $\text{SrFeO}_{2,5}$ ($\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) со структурой браунмиллерита получается при обжиге на воздухе смеси порошков ($2\text{SrCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) при температурах выше 1473 К. Феррит стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ при значениях кислородного коэффициента ($3-\delta$) в интервале 2,72–3,0 имеет структуру перовскита, искажение которого и соотношение концентраций ионов Fe^{4+} , Fe^{3+} зависит от кислородной нестехиометрии, которая в свою очередь зависит от температуры и парциального давления кислорода [6]. Наиболее часто физико-химические свойства твердых растворов со структурой перовскита на основе феррита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и кобальтита $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ стронция стали исследоваться после обнаружения у них большой кислород-ионной проницаемости и магнитосопротивления. Установлено, что твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ являются перспективными материалами для изготовления керамических кислородпроницаемых мембран [7] и запоминающих устройств магниторезистивного типа. В связи с этим опубликовано значительное число работ, посвященных изучению электронной и ионной электропроводности, магнитных и других свойств твердых растворов систем $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [8], $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ [9] со структурой перовскита, в которых проведено соответственно частичное гетеровалентное замещение ионов La^{3+} ионами стронция Sr^{2+} и изовалентное замещение ионов железа Fe^{4+} , Fe^{3+} , находящихся в различных спиновых состояниях, ионами Co^{4+} , Co^{3+} . При гетеровалентном частичном замещении ионов La^{3+} ионами Sr^{2+} в феррите LaFeO_3 , согласно условию электронейтральности, эквивалентная часть ионов Fe^{3+} переходит в Fe^{4+} , что и приводит к существенному изменению электрических и магнитных свойств. При образовании твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ на основе феррита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ частичное замещение ионов Sr^{2+} ионами La^{3+} приводит в железной подрешетке к переходу эквивалентного количества ионов Fe^{4+} , Fe^{3+} в Fe^{3+} , Fe^{2+} . Для того чтобы такой переход $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ не происходил, в феррите $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ со структурой перовскита наряду с гетеровалентным замещением ионов Sr^{2+} ионами La^{3+} необходимо провести гетеровалентное

замещение ионов Fe^{4+} , Fe^{3+} ионами двухвалентных металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}). Феррит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита является магнитотвердым ферримангнетиком и из него изготавливают керамические постоянные магниты, широко используемые в различных областях науки и техники. До недавнего времени величина энергетического произведения $(\text{BH})_{\text{max}}$ керамических анизотропных постоянных магнитов не превышала 37 кДж/м^3 . Однако в 1997 г. появилось сообщение [10], в котором показано, что твердый раствор $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{19}$ позволяет изготавливать керамические постоянные магниты с величиной $(\text{BH})_{\text{max}} = 41 \text{ кДж/м}^3$. Известно, что синтез феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при нагревании смеси порошков ($\text{SrCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) при температурах $1300\text{--}1500 \text{ К}$ протекает через промежуточную стадию образования ортоферрита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, взаимодействие которого с оксидом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и приводит к образованию $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [11]. Вероятно, синтез твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ ($\text{M} - \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) со структурой магнетоплюмбита можно также провести, если взять в качестве прекурсора твердый раствор $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ со структурой перовскита или браунмиллерита. В связи с этим нами изучена кристаллическая структура, удельная намагниченность насыщения, ИК-спектры твердых растворов $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} - \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{MnZn}, \text{MnCo}, \text{CoZn}$), полученных керамическим методом при таких же условиях термообработки, как и при синтезе твердых растворов $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{M}_{0,3}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита.

Синтез образцов твердых растворов на основе феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ проводили из оксидов металлов (Fe_2O_3 , La_2O_3 , Co_3O_4) (марки «ч. д. а.») и карбонатов стронция SrCO_3 , марганца MnCO_3 (марки «ч. д. а.»). Перемешивание и помол смесей порошков исходных веществ, взятых в необходимом соотношении, проводили в планетарной мельнице «Pulverizette 6» немецкой фирмы Fritsch, используя размольные стаканы и мелющие шары из диоксида циркония. Помол проводили в среде этилового спирта в течение $4\text{--}5 \text{ ч}$. Первый обжиг таблеток исследованных смесей проводили на воздухе при 1473 К в течение 4 ч . Обожженные таблетки дробили в стальной ступке и мололи в планетарной мельнице в среде этилового спирта в течение 4 ч . Окончательно образцы обжигали на воздухе при температуре 1453 К в течение 2 ч . Их охлаждение проводили в выключенной печи в атмосфере воздуха, при этом процессе происходило некоторое окисление синтезированных ортоферритов, благодаря чему их кислородный коэффициент $(3 - \delta)$ был больше $2,5$.

Рентгенофазовый анализ образцов полученных твердых растворов проводился на аппарате ДРОН-3М в излучении $\text{CuK}\alpha$.

Удельная намагниченность σ в магнитном поле $8,6 \text{ кЭ}$ измерялась методом Фарадея в интервале температур $77\text{--}1000 \text{ К}$. Температура Кюри T_C определялась экстраполяцией на ось температур кривой температурной зависимости удельной намагниченности до нулевой величины.

Инфракрасные спектры синтезированных соединений в интервале частот $300\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ записывали в таблетированных смесях с KBr (х. ч.) на приборе ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET (США). Масса навески исследуемого феррита составляла $\approx 1 \text{ мг}$ (это около $0,1\%$ от массы таблетки). Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 1 приведена рентгеновская дифрактограмма полученного в работе образца ортоферрита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (кривая 1). Анализ литературных данных показал, что межплоскостные расстояния ортоферрита стронция $\text{SrFeO}_{2,5}$ ($\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) со структурой браунмиллерита [13] для наиболее интенсивных рентгеновских рефлексов практически совпадают с величинами межплоскостных расстояний рефлексов с такой же интенсивностью для ортоферрита стронция $\text{SrFeO}_{2,73}$ [6], обладающего структурой орторомбического искаженного перовскита. Это не позволяет однозначно решить, какую же кристаллическую структуру имеет полученный нами образец $\text{SrFeO}_{3-\delta}$.

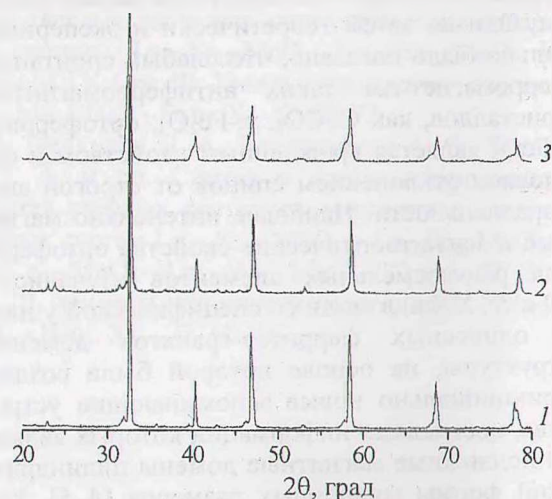


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ортоферритов: $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (1), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (2), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (3)

Однако учет соотношения интенсивностей и формы рентгеновских рефлексов, а также значений межплоскостных расстояний кристаллической структуры $\text{SrFeO}_{2,5}$, приведенных в [14], которые отличаются от наших данных, позволяет заключить, что полученный нами

образец $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ имеет структуру искаженного перовскита с кислородным коэффициентом ($3 - \delta$) равным $\sim 2,73$. Такую же кристаллическую структуру имеют и другие исследованные нами твердые растворы ортоферритов $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 1, кривые 2, 3).

Удельная намагниченность при 77 К (σ_{77}) и температура Кюри (Нееля) ортоферрита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, полученные в работе, соответственно равны $3,34 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, 745 К (рис. 2, кривая 1, табл. 1). Такое значение температуры Кюри (T_C) этого феррита практически совпадает с температурой Кюри (740 К) феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита и на 30 К выше температуры Нееля феррита $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\text{SrFeO}_{2,5}$), приведенной в работе [12]. Величина намагниченности (n_B) одной формульной единицы феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и твердых растворов на его основе, выраженная в магнетонах Бора, рассчитана по формуле $n_B = (\sigma_{77} \cdot M) / 5585$, где M – молярная масса феррита стронция $\text{SrFeO}_{2,5}$ или твердого раствора на его основе; 5585 – магнитный момент одного моля магнетонов Бора. Для $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ она равна $0,11 \mu_B$.

В работе [9] сообщается, что намагниченность при 4,2 К одной формульной единицы ортоферрита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ равна $0,01 \mu_B$, т. е. на порядок меньше полученного нами значения. В связи с этим, а также с тем, что равенство температур Кюри полученного нами образца $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (745 К) дает основание предположить присутствие в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ примеси $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Следует отметить, что самопроизвольная намагниченность ортоферритов редкоземельных элементов RFeO_3 при комнатной температуре также мала и составляет примерно $0,01\text{--}0,1 \mu_B$ на единицу формульной величины [2]. Замещение 30% ионов железа Fe^{3+} феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ионами марганца приводит к уменьшению удельной намагниченности σ_{77} на 17,9% (рис. 2, кривая 2). Намагниченность одной формульной единицы твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$, выраженной в магнетонах Бора, равна $0,10 \mu_B$ (табл. 1). Температура Кюри (Нееля) этого твердого раствора равна 400 К, т. е. замещение 30% ионов железа ионами марганца в ортоферрите стронция привело к уменьшению температуры Кюри на 345 К. Проведенные нами исследования твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита показали, что температура Кюри твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{19}$ равна 698 К, т. е. она всего на 34 К меньше, чем у феррита

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. При этом следует отметить, что в данном случае в феррите стронция со структурой магнетоплюмбита лишь 2,5% ионов железа замещено ионами марганца. Удельная намагниченность σ_{77} и температура Кюри (T_C) твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ равны $30,98 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ и 255 К (рис. 2, табл. 1). Удельная намагниченность этого твердого раствора, выраженная в магнетонах Бора, одной формульной единицы при 77 К равна $1,11 \mu_B$.

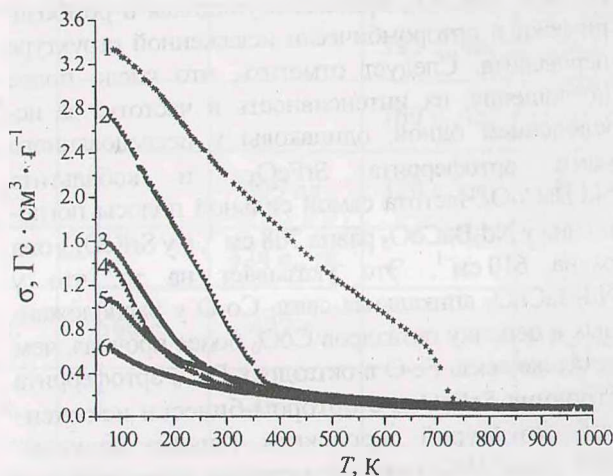


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности ортоферритов $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (1), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (2), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (3), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Zn}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (4), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Zn}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (5), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (6)

По данным работы [9], температура Кюри и намагниченность при 4,2 К одной формульной единицы твердого раствора $\text{SrFe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ равны соответственно $1,4 \mu_B$ и 255 К, что согласуется с нашими данными для твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$. Отсюда можно заключить, что на магнитные свойства твердого раствора на основе феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ преимущественно влияет замещение ионов железа ионами кобальта, а не ионов стронция ионами лантана. Замещение ионов железа феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ парами ионов $\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,15}$, $\text{Mn}_{0,15}\text{Zn}_{0,15}$, $\text{Co}_{0,15}\text{Zn}_{0,15}$ и $\text{Zn}_{0,3}$ приводит к значительному уменьшению удельной намагниченности σ_{77} и n_B при 77 К (рис. 2, табл. 1). В приведенном ряду твердых растворов при замещении в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ионов Fe^{3+} на ионы указанных металлов намагниченность твердых растворов постепенно уменьшается от ионов $\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,15}$ к ионам цинка $\text{Zn}_{0,3}$. Удельная намагниченность насыщения σ_{77} и n_B твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ соответственно равны $0,65 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, $0,02 \mu_B$.

ИК-спектры исследованных твердых растворов ортоферритов $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ приведены на рис. 3. В табл. 2 приведены частоты полос поглощения ортоферрита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и твердых растворов на его основе, а также кобальтита $\text{Nd}_2\text{BaCoO}_5$ с орторомбической перовскитоподобной структурой пространственной группы Immm [15], ИК-спектр которого сильно похож на ИК-спектр исследованного нами ортоферрита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. В табл. 2 также приведены ИК-спектры кобальтитов LaCoO_3 , NdCoO_3 , кристаллизующихся в ромбоэдрически и орторомбически искаженной структуре перовскита. Следует отметить, что число полос поглощения, их интенсивность и частоты, за исключением одной, одинаковы у исследованного нами ортоферрита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и кобальтита $\text{Nd}_2\text{BaCoO}_5$. Частота самой сильной полосы поглощения у $\text{Nd}_2\text{BaCoO}_5$ равна 708 см^{-1} , а у $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ она равна 610 см^{-1} . Это указывает на то, что у $\text{Nd}_2\text{BaCoO}_5$ апикальная связь Co-O у расположенных в цепочку октаэдров CoO_6 более прочная, чем такая же связь Fe-O в октаэдрах FeO_6 ортоферрита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ с орторомбически искаженной структурой перовскита. Анализ полученных нами ИК-спектров твердых растворов ортоферритов $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 3, табл. 2)

показывает, что замещение у ортоферрита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 30% ионов стронция Sr^{2+} ионами лантана La^{3+} и эквивалентное замещение ионов железа Fe^{3+} , Fe^{4+} ионами цинка Zn^{2+} привело к значительному смещению частоты самой интенсивной полосы поглощения от 610 см^{-1} до 650 см^{-1} . Это можно связать с увеличением связи M-O в октаэдрах $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{O}_6$, соединенных между собой вершинами с образованием цепочки. Такое замещение у $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ионов Fe^{3+} , Fe^{4+} ионами цинка Zn^{2+} привело также к значительному увеличению интенсивности самой слабой полосы поглощения ($\nu = 554\text{ см}^{-1}$) у $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ до средней интенсивности и к смещению частоты до 540 см^{-1} у твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$. Замещение 30% ионов железа у $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ионами марганца и парами ионов MnZn , CoMn привело к слиянию трех полос поглощения в области частот $395\text{--}325\text{ см}^{-1}$ в одну широкую полосу (рис. 3, кривые 2–4). Следует отметить, что ИК-спектры кобальтитов LaCoO_3 , NdCoO_3 со структурой искаженного перовскита в области низких частот деформационных колебаний также содержат по одной полосе поглощения, которым отвечают соответственно частоты 422 и 467 см^{-1} .

Таблица 1

Удельная намагниченность насыщения при 77 К (σ_{77}), намагниченность одной формульной единицы при 77 К (n_B), температура Кюри (T_C) $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и твердых растворов $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} - \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}$)

Состав	σ_{77} , Гс · см ³ /г	n_B , μВ	T_C , К
$\text{SrFeO}_{3-\delta}$	3,34	0,11	745
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	30,98	1,11	255
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	2,74	0,10	400
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	1,56	0,06	300
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Zn}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	1,39	0,05	~230
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Zn}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	0,81	0,03	—
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	0,65	0,02	—

Частоты полос поглощения ортоферритов $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (M – Zn, Co, CoMn, CoZn, MnZn) и кобальтитов $\text{Nd}_2\text{BaCoO}_5$ [15], LaCoO_3 , NdCoO_3 [16]

Состав	ν , cm^{-1} , интенсивность*				
$\text{Nd}_2\text{BaCoO}_5$	708 с. с.	552 с. сл.	394 с.	356 с.	311 с.
$\text{SrFeO}_{3-\delta}$	610 с. с.	554 с. сл.	395 ср.	353 с.	325 с.
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	650 с. с.	540 ср.	436 с.сл.	366 с.	
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	607 с. с.			383 с., ш.	
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Zn}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	618 с. с.			360 с., ш.	
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Zn}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	609 с. с.		409 сл.	329 с. сл.	
$\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	610 с. с.		424 с., ш.		
LaCoO_3	600 с. с.	560 с.	422 с.		
NdCoO_3	580 с. с.		467 с.		

* Самая сильная – с. с., сильная – с., средняя – ср., слабая – сл., самая слабая – с. сл., широкая – ш.

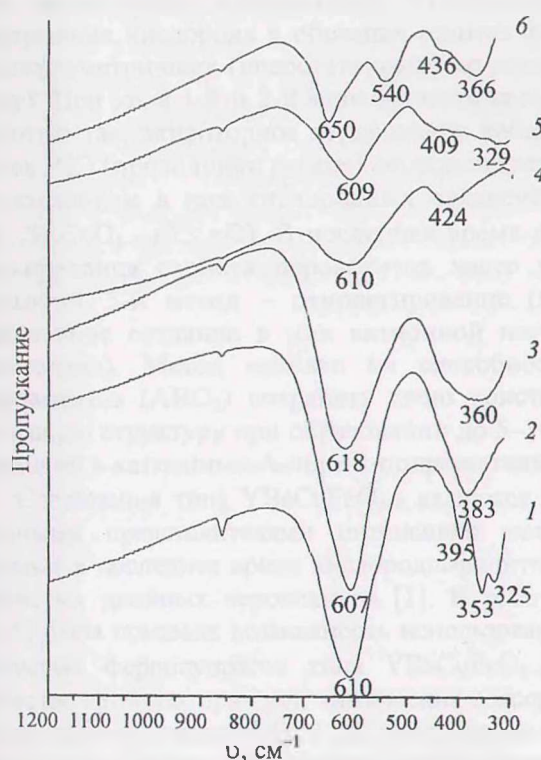


Рис. 3. ИК-спектры ортоферритов $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (1), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (2), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Zn}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (3), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (4), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Zn}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (5), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (6)

Таким образом, в работе керамическим методом получены твердые растворы $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (M – Zn, Co, CoMn, CoZn, MnZn) на основе ортоферрита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$.

Рентгенофазовый анализ показал, что все полученные ортоферриты, вероятней всего, имеют структуру искаженного перовскита, а не браунмиллерита. В интервале температур 70–1000 К определена удельная намагниченность. Установлено, что намагниченность одной формульной единицы твердого раствора $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ при 77 К равна 1,11 μB , а у остальных твердых растворов она не превышает 0,11 μB . Получены ИК-спектры исследованных твердых растворов. ИК-спектр ортоферрита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ очень схож с ИК-спектром кобальтита $\text{Nd}_2\text{BaCoO}_5$, приведенного в литературе [15].

Литература

1. Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений. – М.: МГУ, 1976. – 367 с.
2. Белов К. П., Белянчикова М. А., Левитин Р. З., Никитин С. А. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. – М.: Наука, 1965. – 320 с.

3. Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. – М.: Наука, 1979. – 317 с.
4. О'делл Т. Магнитные домены высокой подвижности. – М.: Мир, 1978. – 197 с.
5. Бобек Э., Делла Торре Э. Цилиндрические магнитные домены. – М.: Энергия, 1977. – 180 с.
6. Takeda Y., Kanno K., Takada T., Yamamoto O. Takano M. Phase Relation in the Oxygen Nonstoichiometric System, SrFeO_x ($2.5 \leq x \leq 3.0$) // *J. of Solid State Chemistry*. – 1986. – Vol. 63. – P. 237–249.
7. Teraoka Y., Zhang H.M., Furukawa S. and Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides // *Chem. Lett.* – 1985. – P. 1743–1746.
8. Bahteeva J. A., Leonidov I. A., Patrakeev M. V., Mitberg E. B., Kozhevnikov V. L., Poeppelmeier K. R. High-temperature ionic transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ // *J. Solid State Electrochem.* – 2004. – Vol. 8. – P. 578–584.
9. Maignan A., Martin C., N. Nguyen, Raveau B. Magnetoresistance in the ferromagnetic metallic perovskite $\text{Sr}_x\text{FeCo}_x\text{O}_3$ // *Solid State Sciences*. – 2001. – Vol. 3. – P. 57–63.
10. Taguchi, Takeishi T., Suwa K., Masuzawa K., Minachi Y. High Energy Ferrite Magnets // *Supplement au Journal de Physique III de mars*. – 1997.
11. Ткаченко Е. В., Бушкова О. В., Аксельрод Н. Л., Шаповалов А. Г. Синтез $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в реакциях твердофазного взаимодействия // *Журн. неорган. химии*. – 1989. – Т. 34, Вып. 3. – С. 587–590.
12. Grenier J. C., Ea N., Pouchard M., Hagemuller P. Structural Transitions at High Temperature in $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ // *J. of Solid State Chemistry*. – 1985. – Vol. 58. – P. 243–252.
13. ICDD JCPDS № 28–122.
14. ICDD JCPDS № 17–932.
15. Lavat A.E., Baran E.J., Saez-Puche R., Hernandez-Velasco J. Infrared spectra of mixed oxides of the type $\text{Ln}_2\text{BaCoO}_5$ // *J. of Materials Science Letters*. – 1996. – Vol. 15. – P. 1152–1154.
16. Курган С. В. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов кобальтитов лантана, неодима, гадолиния со структурой перовскита: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / БГТУ – Мн., 2004. – 159 с.