

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.622

ВЗАИМОСВЯЗЬ ВАЛЕНТНОСТИ АТОМОВ Fe И КИСЛОРОДНЫХ
ВАКАНСИЙ В ЗАМЕЩЕННОМ ОРТОФЕРРИТЕ $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ© 2023 г. В. Д. Седых^а, *, В. С. Русаков^б, Т. В. Губайдулина^б, О. Г. Рыбченко^а, В. И. Кулаков^а^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1-2, Москва, 119991 Россия

*e-mail: sedykh@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.10.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принята к публикации 05.12.2022 г.

Методом мёссбауэровской спектроскопии с привлечением данных рентгеноструктурного анализа исследован замещенный ортоферрит лантана $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$. Выполнена серия вакуумных отжигов в интервале температур $t_{\text{анн}}$ 200–650°C, в ходе которых не обнаружено каких-либо значительных изменений в структуре образцов. Из мёссбауэровских измерений при комнатной температуре следует, что ионы Fe находятся в усредненно-валентном состоянии между Fe^{3+} и Fe^{4+} . При вакуумном отжиге с увеличением температуры $t_{\text{анн}}$ растет среднее сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe и изомерный сдвиг спектра, что связано с ростом числа вакансий и, соответственно, уменьшением количества Fe^{4+} . Мёссбауэровские измерения при 85 К показали, что усредненно-валентное состояние железа не проявляется. Сверхтонкие параметры парциальных низкотемпературных мессбауэровских спектров, полученные из модельной расшифровки, позволяют заключить, что один из них принадлежит ионам Fe^{4+} , остальные – Fe^{3+} . Наличие в спектрах нескольких секстетов, относящихся к ионам Fe^{3+} , обусловлено появлением кислородных вакансий (обрыв обменной связи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$) и ионов Fe^{4+} (ослабление обменной связи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$) в ближайшем ионном окружении атомов Fe. Оба фактора вызывают уменьшение сверхтонкого магнитного поля и изменение изомерного сдвига спектра. В результате модельной расшифровки мёссбауэровских спектров определены числа кислородных вакансий и ионов Fe^{4+} на формульную единицу для всех образцов в зависимости от температуры вакуумного отжига $t_{\text{анн}}$. Показано, что при $t_{\text{анн}}$ выше 450°C процесс выхода кислорода из решетки заканчивается, и детектируются только ионы Fe^{3+} .

Ключевые слова: замещенные ферриты лантана, валентные состояния, кислородные вакансии**DOI:** 10.31857/S0015323022601465, **EDN:** KWDAKO

ВВЕДЕНИЕ

Перовскитные соединения типа $\text{R}_1 - x\text{A}_x\text{BO}_3 - \gamma$, где R – редкоземельный элемент, A – Ba, Ca, или Sr, B – Fe, Mn, Co или Ni, в силу своих необычных электрических, магнитных и каталитических свойств [1, 2] являются перспективными материалами в самых разных областях, например, в качестве электродных материалов для топливных элементов, катализаторов, химических сенсоров, оптоэлектронных приборов, приборов магнитной памяти и др. [3–7]. В этих системах ионы переходных металлов имеют смешанно-валентные состояния. Такие состояния могут приводить к значительной кислородной нестехиометрии, которая является результатом низкого парциального давления кислорода над оксидом при данных условиях синтеза. Смешанная валентность может

быть вызвана или введением двухвалентных ионов (A) на места трехвалентного элемента (R), или образованием кислородных вакансий [8]. Предполагается, что магнитные свойства этих соединений являются результатом сверхобменного взаимодействия, включающего 3d-электроны ионов переходного металла и p-орбитали кислорода [9]. Т. е. кислород играет очень важную роль в формировании магнитного порядка этих соединений.

Ортоферрит LaFeO_3 входит в это семейство соединений. Ионы Fe в нем находятся в трехвалентном состоянии. Атомы железа имеют октаэдрическое кислородное окружение. Анионы кислорода, находящиеся в вершинах октаэдра, участвуют в сверхобменном взаимодействии между ионами железа $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, которое, согласно теории

Гуденафа [10], является антиферромагнитным и более сильным, чем между ионами Fe^{4+} и Fe^{3+} , а также Fe^{4+} и Fe^{4+} .

При частичном замещении трехвалентного La^{3+} двухвалентным Sr^{2+} структурный и зарядовый порядок в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\gamma}$ нарушается на локальном уровне. Следствием ионного замещения $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ в $\text{LaFeO}_{3-\gamma}$ является рост степени окисления ионов Fe от Fe^{3+} до Fe^{4+} , что ослабляет антиферромагнитный порядок, обусловленный суперобменным взаимодействием ионов Fe^{3+} [11–15]. С увеличением содержания Sr уменьшается температура Нееля [12, 16].

Эффективным методом в исследовании состояний ионов железа, а также изменения их ближайшего кислородного окружения в замещенных ферритах лантана является мессбауэровская спектроскопия. В таких соединениях мессбауэровские спектры ионов Fe, имеющих разное валентное состояние, представляют собой набор парциальных магнитных спектров с разными мессбауэровскими параметрами (эффективными магнитными полями, изомерными сдвигами и квадрупольными смещениями).

Представляет интерес изучение поведения валентных состояний железа и кислородных вакансий в зависимости от условий термообработки для замещенных ферритов лантана при фиксированном соотношении La/Sr.

В настоящей работе методом мессбауэровской спектроскопии с привлечением данных рентгеноструктурного анализа изучен характер структурных изменений, валентные состояния атомов железа и переходы в магнитно-упорядоченное состояние в замещенном ортоферрите $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ при вакуумной термообработке.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллический образец $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ получен на воздухе золь-гель методом при 1100°C с использованием в качестве исходных реагентов нитратов стронция, железа и лантана в стехиометрическом соотношении и глицина. Детали синтеза описаны в работе [17]. После синтеза образец медленно охлаждался вместе с печью до комнатной температуры. Затем образцы отжигали в вакууме (10^{-3} Торр) при $200\text{--}650^\circ\text{C}$ и медленно охлаждали.

Структурная аттестация синтезированных поликристаллических образцов проведена при комнатной температуре на дифрактометре Siemens-D500 с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Для проведения фазового анализа, расчета рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек использованы программы Powder Cell 2.4 и Match3.

Мессбауэровские измерения поликристаллических образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ выполнены при комнатной температуре и 85 K на спектрометре CM 1101, работающем в режиме постоянного ускорения. В эксперименте использовали радиоактивный источник $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Обработку и анализ спектров проводили методами модельной расшифровки и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра с помощью программы SpectrRelax [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образец LaFeO_3 имеет орторомбическую структуру с пространственной группой $Pbnm$ (JCPDS 82-1958) и параметры ячейки $a = 5.553\text{ \AA}$, $b = 5.566\text{ \AA}$, $c = 7.851\text{ \AA}$. Дифракционные картины всех исследованных образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ похожи между собой. Это свидетельствует о том, что структура не претерпевает каких-либо значительных изменений в ходе вакуумных отжигов. Спектры имеют общие особенности, в частности, заметно уширенные дифракционные линии, в особенности на больших углах дифракции. Уширение может быть частично связано как с неоднородным распределением по образцу замещающих атомов стронция в позициях лантана, так и с вариациями в содержании кислорода, и, как следствие, неоднородностью структуры. Рентгенограмму исходного образца можно описать ромбической ячейкой с пространственной группой $Pbnm$ (JCPDS 89-1269) и параметрами $a = 5.502\text{ \AA}$, $b = 5.544\text{ \AA}$, $c = 7.811\text{ \AA}$, однако ее интерпретация в предположении двухфазной смеси, включающей дополнительно некоторую долю ромбоэдрической фазы $R\text{-}3c$ (JCPDS 49-0285), дает лучший результат. Этот факт находится в соответствии с литературными данными [14, 19]. Такая же структура у образцов, подвергнутых вакуумному отжигу при температурах от 200 до 400°C , меняются только параметры решеток фаз и объемы ячеек. Дифрактограммы образцов, подвергнутых отжигам при 450 и 650°C , практически не отличаются; это говорит о том, что основные структурные изменения заканчиваются при 450°C . При этом последний образец из серии имеет ромбическую решетку с $a = 5.535\text{ \AA}$, $b = 5.548\text{ \AA}$, $c = 7.838\text{ \AA}$, почти без примеси ромбоэдрической фазы. На рис. 1 показана зависимость объема псевдокубической ячейки V_{cell} от температуры вакуумного отжига. Видно, что V_{cell} непрерывно увеличивается, что связано с уменьшением содержания кислорода в решетке (т.е. с ростом числа кислородных вакансий) и увеличением содержания катионов Fe^{3+} . Отжиги при $200\text{--}450^\circ\text{C}$ приводят к наибольшим изменениям объема ячейки; при более высокой температуре изменения уже незначительны. Ве-

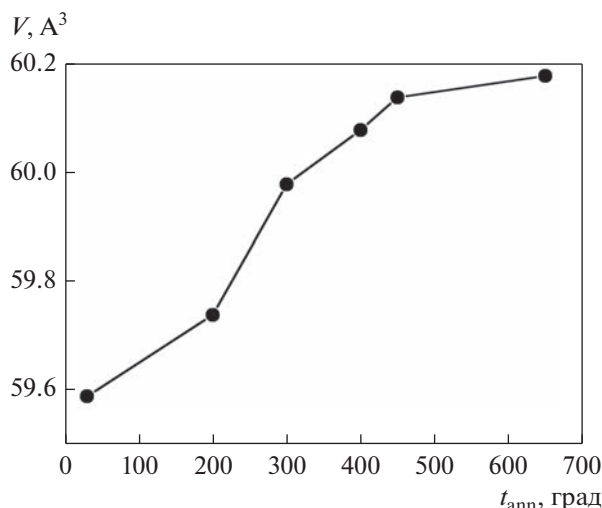


Рис. 1. Зависимость объема псевдокубической ячейки V_{cell} $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$ от температуры вакуумного отжига t_{ann} .

роятно, содержание кислорода выходит на равновесное значение.

Модельная расшифровка мёссбауэровских спектров $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$, измеренных при комнатной температуре, представляет значительные трудности из-за неопределенности как в числе парциальных спектров, так и в значениях их сверхтонких параметров. Поэтому для обработки спектров был применен метод восстановления распределения параметров спектра с использованием программы SpectrRelax [18]. Для каждого мёссбауэровского спектра исследованных образцов восстанавливали распределение $p(H_{\text{hf}})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} с учетом его линейной корреляции с изомерным сдвигом δ спектра при искомом среднем значении квадрупольного

смещения ϵ его компонент. Коэффициент линейной корреляции между изомерным сдвигом δ и сверхтонким магнитным полем H_{hf} получили положительным $\sim 10^{-3} \text{ мм/с/кЭ}$.

Мёссбауэровский спектр незамещенного LaFeO_3 представляет собой типичный зеемановский секстет, связанный с магнитным упорядочением феррита лантана при комнатной температуре (рис. 2). Сверхтонкие параметры спектра хорошо совпадают с известными литературными данными [20] и соответствуют ионам Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом кислородном окружении.

Замещение $33\% \text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ приводит к существенному изменению мёссбауэровского спектра по сравнению с незамещенным ферритом лантана (рис. 3а). Расщепление спектра заметно уменьшилось, а резонансные линии существенно уширились, что соответствует появлению широкого распределения сверхтонкого магнитного поля. На рис. 3б приведен также мёссбауэровский спектр образца $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$, отожженного при 650°C . Последующие после синтеза отжижки приводят к увеличению расщепления, а также к сужению и лучшему разрешению резонансных линий в спектре.

Изменения сверхтонких параметров спектров синтезированного и отожженного при 650°C образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$: средних значений (H_{aver} , δ_{aver}) и значений в максимуме распределения (H_{max} , δ_{max}) с температурой вакуумного отжига в сравнении с данными для феррита лантана LaFeO_3 показаны на рис. 4.

Отличие сверхтонких параметров спектров синтезированного, а также отожженных образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$ от параметров феррита лантана LaFeO_3 непосредственно связаны с возможным появлением в структуре ионов железа повышен-

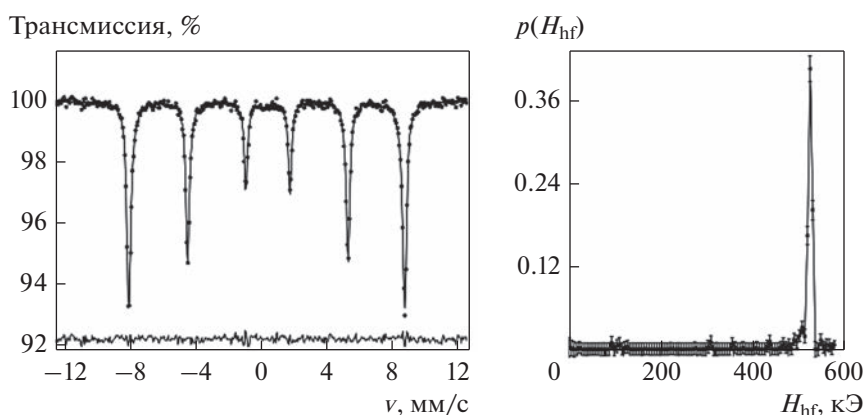


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр LaFeO_3 , измеренный при комнатной температуре, и восстановленное распределение $p(H_{\text{hf}})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} .

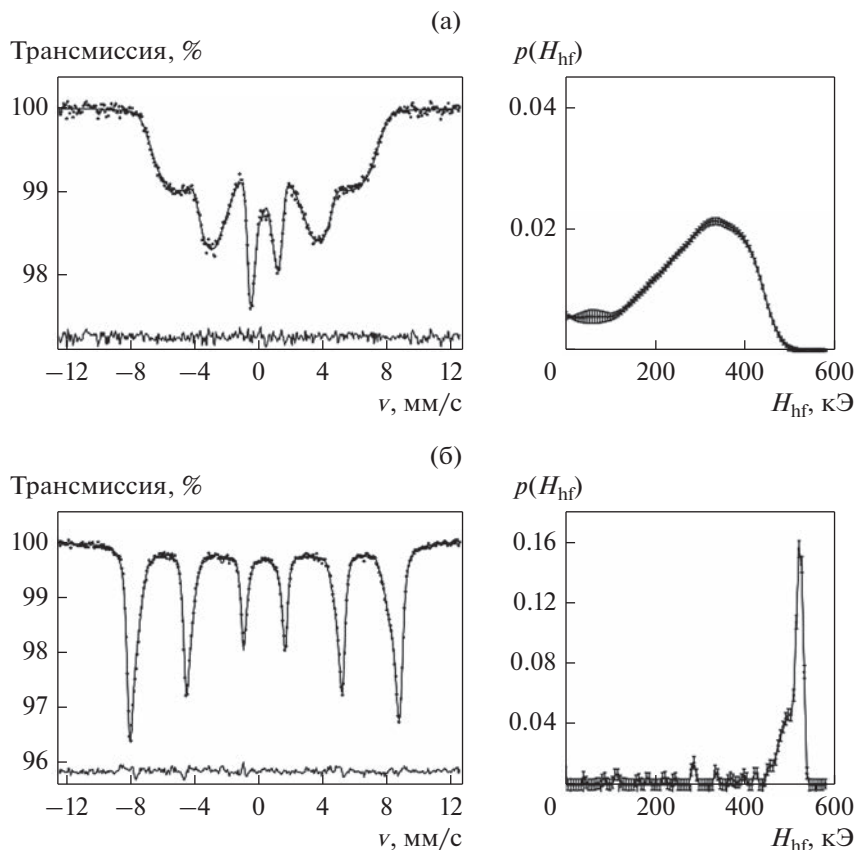


Рис. 3. Результаты восстановления распределений $p(H_{\text{hf}})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} для мессбауэровских спектров образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$: синтезированного (а) и отожженного в вакууме при температуре 650°C (б).

ной валентности и кислородных вакансий при замещении $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ и изменением их количества при дальнейшем вакуумном отжиге.

Следует отметить несколько факторов кардинального изменения спектров по сравнению с ферритом лантана. Для синтезированного образца наблюдается, во-первых, сильное уменьшение как H_{max} , так и H_{aver} при замещении $33\% \text{La} \rightarrow \text{Sr}$ (рис. 4а), во-вторых, очень широкое распределение $p(H_{\text{hf}})$, в-третьих, уменьшение изомерного сдвига (рис. 4б). 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 $< 10^{-8}$ с) переносом электронов между ионами железа при комнатной температуре [21, 22]. Очень широкое распределение $p(H_{\text{hf}})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} может быть обусловлено двумя основными факторами. Во-первых, распределением ионов Sr^{2+} по позициям ионов La^{3+} , которое в свою очередь сопровождается распределением ионов Fe^{4+} по позициям атомов Fe и появлением кислородных вакансий в структуре замещенного

феррита $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$. Такое распределение ионов и вакансий в структуре приводит к сильной локальной неоднородности в окружении мессбауэровских атомов железа. Вторым фактором, влияющим на ширину распределения $p(H_{\text{hf}})$, является быстрый перенос электронов между ионами Fe^{3+} и Fe^{4+} , приводящий к усредненно-валентному состоянию атомов железа. Разница в значениях полей H_{max} и H_{aver} как раз может быть обусловлена сильной локальной неоднородностью в окружении мессбауэровских атомов железа. С ростом температуры вакуумного отжига t_{ann} , т.е. с ростом числа кислородных вакансий, средние значения H_{aver} и δ_{aver} , а также значения в максимуме распределения H_{max} и δ_{max} растут. Это свидетельствует о том, что количество ионов Fe^{4+} уменьшается.

Мессбауэровские спектры, измеренные при 85 К, синтезированного и отожженных при 300 и 650°C образцов, а также результаты модельной расшифровки приведены на рис. 5. В общем случае спектры образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$ состоят из совокупности нескольких парциальных спектров. Учитывая возможные значения числа кис-

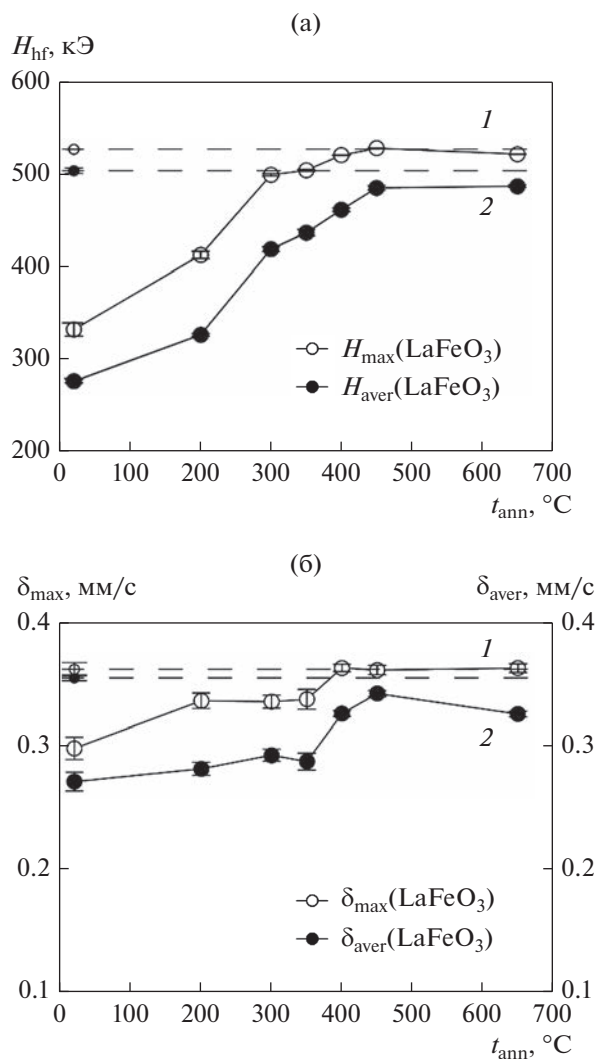


Рис. 4. Изменения сверхтонких параметров мёссбауэровского спектра $La_{0.67}Sr_{0.33}FeO_{3-\gamma}$ с температурой вакуумного отжига: средних значений ($aver$) (2), значений в максимуме распределения (max) (1) для сверхтонкого магнитного поля H_{hf} (а) и изомерного сдвига δ (б) в сравнении с данными для феррита лантана $LaFeO_3$.

лородных вакансий (γ) и числа ионов Fe^{4+} (y), экспериментальные спектры расшифровывали в предположении о наличии четырех парциальных спектров Fe^{3+} и одного парциального спектра Fe^{4+} (рис. 5). В результате вакуумной термообработки синтезированного образца происходит изменение содержания кислородных вакансий и ионов Fe^{4+} , приводящее к соответствующему изменению мессбауэровских спектров. Появление иона Fe^{4+} в ближайшем катионном окружении иона Fe^{3+} приводит к ослаблению обменной связи $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe$, появление кислородной вакансии в ближайшем анионном окружении иона Fe^{3+} обрывает обменную связь $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe$. И то, и

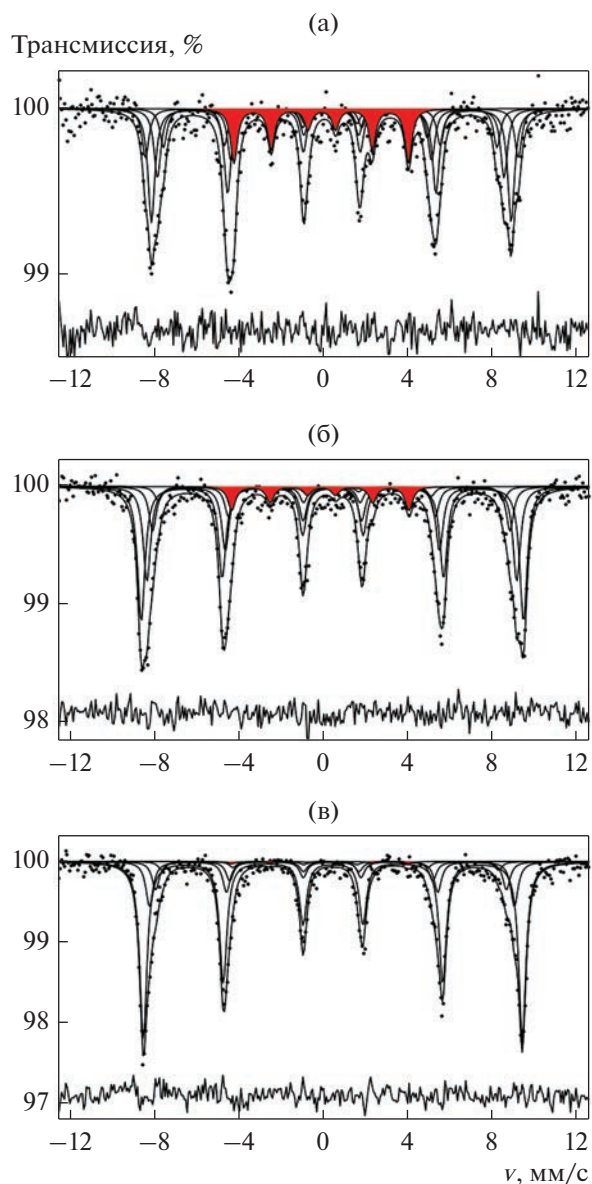


Рис. 5. Результаты модельной расшифровки измеренных при 85 К мёссбауэровских спектров образцов $La_{0.67}Sr_{0.33}FeO_{3-\gamma}$ синтезированного (а) и отожженных в вакууме при температурах 300 (б) и 650°C (в). Красным цветом выделен парциальный спектр ионов Fe^{4+} .

другое приводит к уменьшению сверхтонкого магнитного поля H_{hf} и изменению изомерного сдвига спектра [23, 24].

На рис. 6 представлены полученные в результате модельной расшифровки экспериментальных мёссбауэровских спектров зависимости относительных интенсивностей всех парциальных спектров ионов Fe^{3+} и Fe^{4+} от температуры отжига. С повышением температуры отжига интенсивность парциального спектра, соответствующего

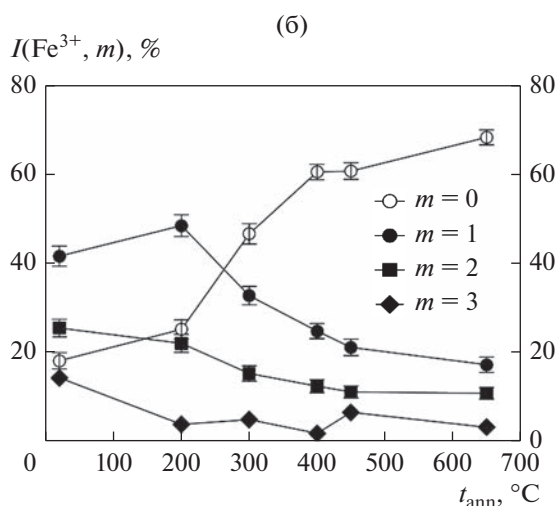
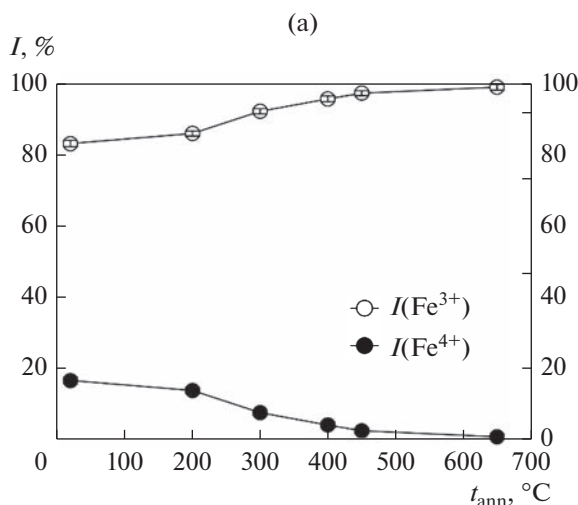


Рис. 6. Зависимости от температуры отжига t_{ann} относительных интенсивностей парциальных спектров: всех ионов Fe^{3+} и ионов Fe^{4+} (а), а также ионов Fe^{3+} , в ближайшем окружении которых произошло $m = 0, 1, 2, 3$ или обрывов, или ослаблений обменных связей (б).

щего Fe^{4+} , уменьшается и стремится к нулю при $t_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$ (рис. 6а).

С ростом температуры вакуумного отжига происходит также перераспределение вкладов в спектр от различных состояний Fe^{3+} . Относительная интенсивность парциального спектра $I(\text{Fe}^{3+}, 0)$, соответствующего ионам Fe^{3+} со всеми шестью обменными связями $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ ($m = 0$) заметно растет, а интенсивности парциальных спектров ионов Fe^{3+} с оборванными или ослабленными связями ($m = 1, 2, 3$) уменьшаются (рис. 6б). Наблюдаемое в эксперименте поведение относительных интенсивностей парциальных спектров (рис. 6) указывает на уменьшение количества ионов Fe^{4+} в образце и уменьшение вероятности обрыва или ослабления обменных связей

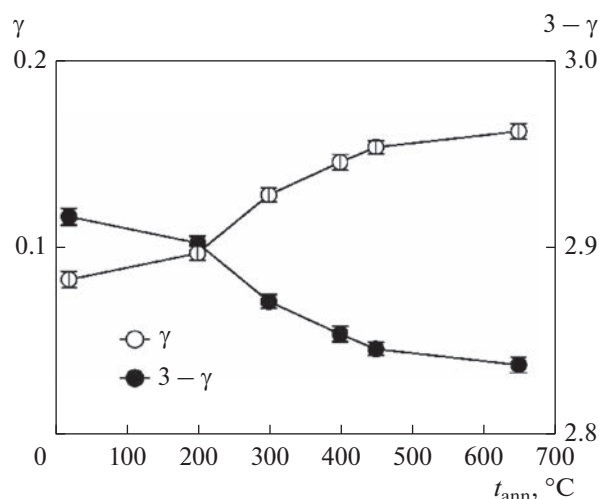


Рис. 7. Зависимости от температуры отжига t_{ann} числа кислородных вакансий (γ) и числа ионов кислорода ($3 - \gamma$) на формульную единицу замещенного феррита лантана.

$\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$ при вакуумном отжиге. При этом основные изменения происходят в интервале температур отжига $200-400^\circ\text{C}$. При дальнейшем росте t_{ann} изменения замедляются.

Если предположить, что вероятности эффекта Мёссбауэра для ядер ^{57}Fe , принадлежащих ионам Fe^{3+} и Fe^{4+} , практически одинаковы, то относительные интенсивности их парциальных спектров позволяют определить для каждого образца как число ионов Fe^{4+} , так и для заданного замещения ионов La^{3+} ионами Sr^{2+} число кислородных вакансий и число анионов O^{2-} на формульную единицу. Их зависимость от температуры вакуумного отжига t_{ann} показана на рис. 7.

Предполагая линейную зависимость сверхтонких параметров парциальных спектров ионов Fe^{3+} от числа m обрывов или ослаблений обменных связей, из модельной расшифровки спектров определены значения $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}, 0)$ (550 кЭ) и $\delta(\text{Fe}^{3+}, 0)$ для парциального спектра ионов Fe^{3+} с шестью обменными связями $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, а также изменения сверхтонкого поля $\Delta H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}) = -19.2(4)$ кЭ и изомерного сдвига $\delta\delta(\text{Fe}^{3+}) = -0.029(3)$ мм/с при или обрыве, или ослаблении одной обменной связи для всех исследованных образцов замещенного феррита лантана (рис. 8).

ВЫВОДЫ

В работе методом мёссбауэровской спектроскопии изучены валентные состояния атомов Fe и образование кислородных вакансий в $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ при вакуумной термообработке в температурном интервале $200-650^\circ\text{C}$.

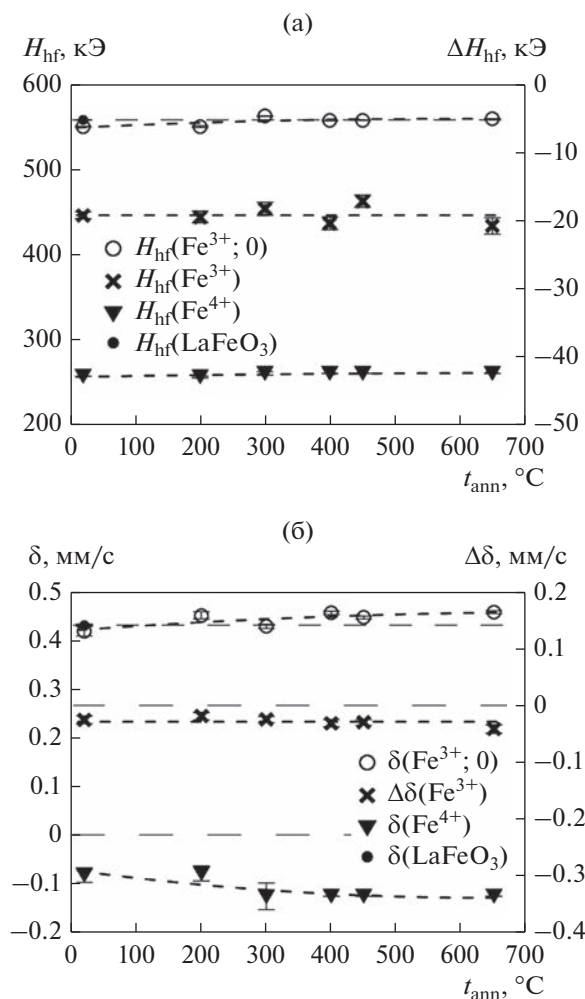


Рис. 8. Зависимости от температуры вакуумного отжига t_{ann} сверхтонких параметров парциальных спектров ионов Fe^{3+} и Fe^{4+} : $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}; 0)$, $\Delta H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+})$, $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{4+})$ (а) и $\delta(\text{Fe}^{3+}; 0)$, $\Delta\delta(\text{Fe}^{3+})$, $\delta(\text{Fe}^{4+})$ (б).

При комнатной температуре наличие ионов Fe^{4+} проявляется в виде усредненно-валентного состояния атомов Fe, что обусловлено быстрым переносом электронов между ионами Fe^{3+} и Fe^{4+} в локально-неоднородном ионном окружении.

При вакуумном отжиге с ростом температуры растет число вакансий, степень окисления Fe сдвигается в сторону Fe^{3+} , т.е. количество Fe^{4+} уменьшается. При температуре выше 450°C проявляется только Fe^{3+} , процесс выхода кислорода из решетки заканчивается.

С понижением температуры измерения (85 К) проявляется парциальный спектр, соответствующий атомам Fe^{4+} . Наличие в спектрах нескольких секстетов, относящихся к ионам Fe^{3+} , обусловлено появлением кислородных вакансий и ионов Fe^{4+} в ближайшем ионном окружении атомов Fe.

В результате анализа мессбауэровских данных проведена оценка числа кислородных вакансий и ионов кислорода для всех образцов в зависимости от температуры вакуумного отжига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salamon M.B., Jaime M. The physics of manganites: Structure and transport // *Rev. Mod. Phys.* 2001. V. 73. P. 583–628. <https://doi.org/10.1103/REVMODPHYS.73.583>
2. Tokura Y. Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides / Edit. by Y. Tokura (Gordon & Breach, London, 1999).
3. Tugova E.A., Popova V.F., Zvereva I.A., Gusarov V.V. Phase diagram of the LaFeO_3 – LaSrFeO_4 system // *Glass. Phys. Chem.* 2006. V. 32. P. 674–676.
4. Petrovic S., Terlecki A., Karanovic L., Kirilov–Stefanov P., Zduji M., Dondur V., Paneva D., Mitov I., Rakic V. LaMO_3 ($M = \text{Mg, Ti, Fe}$) perovskite type oxides: Preparation, characterization and catalytic properties in methane deep oxidation // *Appl. Catal. B Environ.* 2008. V. 79. P. 186–198.
5. Tijare S.N., Joshi M.V., Padole P.S., Mangrulkar P.A., Rayalu S., Labhsewar N.K. Photocatalytic hydrogen generation through water splitting on nano-crystalline LaFeO_3 perovskite // *Int. J. Hydrogen Energ.* 2012. V. 37. P. 10451–10456.
6. Wei Z., Xu Y., Liu H., Hu C. Preparation and catalytic activities of LaFeO_3 and Fe_2O_3 for HMX thermal decomposition // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 165. P. 1056–1061.
7. Faye J., Bayle A., Trentesaux M., Royer S., Du-meignil F., Duprez D., Valange S. Influence of lanthanum stoichiometry in $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ perovskites on their structure and catalytic performance in CH_4 total oxidation // *Appl. Catal. B Environ.* 2012. V. 126. P. 134–143.
8. Yang J.B., Yelon W.B., James W.J., Chu Z., Kornecki M., Xie Y.X., Zhou X.D., Anderson H.U., Joshi A.G., Malik S.K. Crystal structure, magnetic properties, and Mössbauer studies of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ prepared by quenching in different atmospheres // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 184415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.184415>
9. Goodenough J.B. In *Progress in Solid State Chemistry*, edited by H. Reiss (Pergamon, London, 1971). V. 5. P. 145.
10. Goodenough J.B. In *Magnetism and Chemical Bond*, edited by F. Albert Cotton (Interscience, London, 1963) 1: P. 15414.
11. da Silva R.B., Soares J.M., da Costa J.A.P., de Araújo J.H., Rodrigues A.R., Machado F.L.A. Local iron ion distribution and magnetic properties of the perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 466. P. 306–310. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2018.07.040>
12. Shimony U., Knudsen J.M. Mössbauer Studies on Iron in the Perovskites // *Phys. Rev.* 1966. V. 144. P. 361. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.144.361>

13. *Takano M., Kawachi J., Nakanishi N., Takeda Y.* Valence state of the Fe ions in $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{FeO}_3$ // *J. Solid State Chem.* 1981. V. 39. P. 75–84.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90304-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90304-2)
14. *Dann S.E., Currie D.B., Weller M.T., Thomas M.F., Al-Rawwas A.D.* The Effect of Oxygen Stoichiometry on Phase Relations and Structure in the System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.5$) // *J. Solid State Chem.* 1994. V. 109. P. 134–144.
<https://doi.org/10.1006/JSSC.1994.1083>
15. *Al-Rawwas A.D., Johnson C.E., Thomas M.F., Dann S.E., Weiler M.T.* Mössbauer studies on the series $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ // *Hyperfine Interact.* 1994 V. 93. P. 1521–1529.
<https://doi.org/10.1007/BF02072903>
16. *Grenier J.C., Ea N., Pouchard M., Abou-Sekkina M.* Propriétés électriques et magnétiques des ferrites oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ // *Mater. Res. Bull.* 1984. V. 19. P. 1301–1309.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90192-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90192-2)
17. *Седых В.Д., Рыбченко О.Г., Некрасов А.Н., Конева И.Е., Кулаков В.И.* Влияние изменения содержания кислорода на локальное окружение атомов Fe в анион-дефицитном $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. // *ФТТ.* 2019. Т. 61. № 6. С. 1162–1169.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.06.47694.372>
18. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting / in: *AIP Conf. Proc., American Institute of Physics AIP*, 2012. P. 178–185.
<https://doi.org/10.1063/1.4759488>
19. *Fossdal A., Menon M., Wærnhus I., Wiik K., Einarsrud M.A., Grande T.* Crystal Structure and Thermal Expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Materials // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 87. P. 1952–1958.
<https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2004.TB06346.X>
20. *Grenier J.C., Fournès L., Pouchard M., Hagenmuller P., Komornicki S.* Mössbauer resonance studies on the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ – LaFeO_3 system // *Mater. Res. Bull.* 1982. V. 17. P. 55–61.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90183-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(82)90183-0)
21. *Battle P.D., Gibb T.C., Nixon S.* A study of the ordering of oxygen vacancies in the nonstoichiometric perovskite $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8+y}$ by Mössbauer spectroscopy and a comparison with SrFeO_{3-y} // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 79. P. 75–85.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90252-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90252-1)
22. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90252-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90252-1)
23. *Battle P.D., Gibb T.C., Nixon S.* A study of charge disproportionation in the nonstoichiometric perovskite $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8+y}$ by Mössbauer spectroscopy // *J. Solid State Chem.* 1988 V. 77. P. 124–131.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90099-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90099-0)
24. *Sawatzky G.A., van der Woude F.* Covalency effects in hyperfine interactions // *J. Phys. Colloq.* 1974 V. 35. P. 47–60.
25. *Николаев В.И., Русаков В.С.* Мессбауэровские исследования ферритов. М.: Изд-во моск. у-та, 1985. С. 224.