# Zur Kenntnis rhomboedrischer Perowskite (La,Sr)(Mn,Fe)O<sub>3</sub>

Contributions to the Chemistry of Rhombohedral Perovskites (La,Sr)(Mn,Fe)O<sub>3</sub>

#### Alexander Börger und Hubert Langbein

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden, Mommsenstr. 13, D-01069 Dresden

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Langbein. Fax: 0351/463 37287. E-mail: hubert.langbein@chemie.tu-dresden.de.

Z. Naturforsch. 58b, 1079-1086 (2003); eingegangen am 9. Juli 2003

Perovskites  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x}Fe_xO_{3+\delta}$  (x = 0.1-0.5) were prepared by a freeze-drying method and for comparison by conventional solid state reaction. Freeze-dried precursors are more reactive, forming the final perovskites at lower temperatures and within shorter reaction times. Under the reaction conditions employed (air atmosphere, 800-1350 °C), the perovskite  $La_{0.9}Sr_{0.1}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$  was obtained in an orthorhombic modification. By annealing under oxygen at 800 °C, however, a rhombohedral modification  $La_{0.9}Sr_{0.1}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3.1}$  with an excess oxygen content can be prepared. The structures of the other perovskites of the series (x = 0.2-0.5) were refined on the assumption of a rhombohedral distortion of the ideal perovskite structure (space group  $R\bar{3}c$ ). There are characteristic correlations between composition of samples, volume and distortion of the AO<sub>12</sub>- and BO<sub>6</sub>-polyhedra in the ABO<sub>3</sub> structure.

*Key words:* Perovskites (La,Sr)(Mn,Fe)O<sub>3</sub>, Freeze-Drying Method, Rietveld Refinement, Polyhedral Analysis

# Einleitung

Manganate(III/IV) mit Perowskitstruktur und davon abgeleiteten Strukturen werden seit längerer Zeit wegen ihrer interessanten elektrischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften intensiv untersucht. Insbesondere in jüngster Zeit ist das Interesse an derartigen Verbindungen mit der Entdeckung eines kolossalen Magnetwiderstandes (CMR) bei Seltenerd-Erdalkali-Manganaten Ln<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (Ln = Seltenerdion, A = Erdalkaliion, insbesondere Sr) sprunghaft angewachsen [1]. Die Korrelation zwischen magnetischen und elektrischen Eigenschaften sowie deren Veränderung ist eng mit einem gemischten Valenzzustand Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> verknüpft, welcher durch die Substitution von Ln<sup>3+</sup>-Ionen durch A<sup>2+</sup>-Ionen aber auch durch Leerstellen in den Kationenteilstrukturen erzeugt werden kann [2]. Die Feinstruktur der entsprechenden Perowskite ist in empfindlicher Weise von der Zusammensetzung und den Synthesebedingungen abhängig. So wird stöchiometrisches LaMnO3 mit orthorhombisch verzerrter Perowskitstruktur nur bei sehr hoher Synthesetemperatur und/oder vermindertem Sauerstoffpartialdruck bei der Synthese erhalten [3]. Der Grad der Verzerrung ist in hohem Maße

von den Synthesebedingungen abhängig [4]. Die partielle Substitution von La<sup>3+</sup> durch Sr<sup>2+</sup> führt zu Verbindungen mit rhomboedrisch verzerrter Perowskitstruktur. Da die Feinstruktur wiederum in empfindlicher Weise die elektrischen und magnetischen Eigenschaften mitbestimmt, resultieren insgesamt komplizierte Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften, welche in zahlreichen Details bereits verstanden werden, in ihrer Gesamtheit aber noch viele Fragen unbeantwortet lassen. Dies diente uns als Ausgangspunkt, zunächst eine Reihe von Verbindungen im quasibinären System LaMnO<sub>3+ $\delta$ </sub> -SrFeO<sub>3+ $\delta$ </sub> (Ersatz von Mn<sup>3+</sup> durch das isoelektronische Fe<sup>4+</sup> bei gleichzeitiger gekoppelter Substitution von La<sup>3+</sup> durch  $Sr^{2+}$ ) darzustellen und strukturell zu charakterisieren. SrFeO<sub>3 $\pm\delta$ </sub> ist ein kubischer Perowskit [5], die ideal kubische Struktur bleibt bei Substitution des Fe durch Mn bis zu hohen Substitutionsgraden erhalten [6]. Im System LaFe<sub>1-x</sub> $Mn_xO_3$  kristallisieren Verbindungen mit x = 0 bis x = 0,4 als Perowskite mit geringer orthorhombischer Verzerrung, zwischen x = 0,5 und x = 0,9 liegen rhomboedrische Perowskite vor [7]. Eine bisher nicht systematisch untersuchte gekoppelte Substitution ließ daher interessante Ergebnisse erwarten.

0932–0776 / 03 / 1100–1079 \$ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

# **Experimenteller Teil**

## Synthese

Zur Synthese der Perowskite  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x}Fe_xO_{3+\delta}$ (x = 0.1 - 0.5) wurde vorwiegend eine Gefriertrocknungsroute verwendet: Wässrige Lösungen der Acetate von La<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup> wurden mit flüssigem Stickstoff schockgefroren und in einer Gefriertrocknungsanlage Alpha 2-4 (Fa. Christ) bei einem Druck von ca. 0.2 mbar entwässert. Die erhaltenen Vorläufer (feine, rote, leicht staubende Pulver) wurden nach einem optimierten Regime in dünner Schicht in einem Kammerofen (Typ CWF 1100 bzw. RWF 1200, Fa. Carbolite) an Luft zersetzt (1. Aufheizrate 5 K/min bis 160 °C, 10 min Haltezeit, 2. Aufheizrate 1 K/min bis 300 °C, 30 min Haltezeit). Abschließende Temperungen unter Variation von Zeit, Temperatur und Atmosphäre (s. Teil 3) führten zu den erwünschten phasenreinen und hochkristallinen Perowskiten. Vergleichend zur Gefriertrocknungsroute wurden Festkörperreaktionen durchgeführt unter Verwendung von Lanthanoxid (p.a., Fa. Merck, La-Gehalt vor Verwendung komplexometrisch bestimmt), Strontiumcarbonat (reinst, Fa. ABCR), Mangan-(III)-oxid (reinst, Fa. Aldrich) und Eisen(III)-oxid (p.a., Fa. Riedel de Haën). Entsprechende Einwaagen wurden 6 h unter Aceton in der Planetenmühle Pulverisette 5 (Fa. Fritsch) in Achat-Bechern und mit Achat-Kugeln vermahlen.

#### Analysemethoden

Thermische Analysen (DTA/TG/DTG) wurden am Simultan-Thermoanalysegerät STA 409 (Fa. Netzsch) unter Argon-Atmosphäre (4.6) mit einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt. Röntgenpulveraufnahmen wurden am Diffraktometer D5000 (Fa. Siemens) unter Verwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung und eines Graphit-Monochromators sowie am Diffraktometer Stadi P (Fa. STOE, CuK $_{\alpha 1}$ -Strahlung, Ge(111)-Monochromator) vorgenommen. IR-Spektren wurden von KBr-Tabletten mit dem FTIR-Gerät Excalibur der Fa. BIO-RAD aufgenommen. Die Sauerstoffstöchiometrie wurde durch Auflösung der Proben in 30-proz. Schwefelsäure in Anwesenheit einer bestimmten Menge an Mohrschem Salz und cerimetrische Rücktitration des überschüssigen Fe(II) ermittelt. Der Sauerstoffgehalt der verwendeten Synthesegase wurde mittels Festelektrolytzellen auf der Basis von ZrO2 überprüft.

#### Strukturverfeinerung

Rietveld-Verfeinerungen wurden auf der Basis von Pulverdiffraktogrammen im Bereich von  $5-110^{\circ}$  (Schrittweite  $0.02^{\circ}$ , Messzeit pro Schritt 10 s) mit dem Programm DBWS 9006 unter Zugrundelegen der in [8] mitgeteilten Daten von La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.28</sub>Mn<sub>0.99</sub>O<sub>3</sub> als Startmodell durchgeführt. Das Reflexprofil wurde als pseudo-Voigt-Funktion verfeinert, zur Modellierung des Untergrunds wurde gemäß [9]



Abb. 1. Synthese von La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> via Festkörperreaktion. 1: nach 6 h bei 800 °C; 2: nach 6 h bei 1000 °C; 3: nach 6 h bei 1200 °C, 4: nach 24 h bei 1350 °C.



Abb. 2. Synthese von  $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  via Gefriertrocknung und thermische Zersetzung des gefriergetrockneten Vorläufers an der Luft. 1: nach 6 h bei 600 °C; 2: nach 6 h bei 800 °C; 3: nach 6 h bei 1000 °C; 4: nach 6 h bei 1200 °C, 5: nach 24 h bei 1350 °C.

ein 5-gliedriges Polynom in  $2\theta$  verwendet. Auf die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren sowie des isotropen Temperaturfaktors von O wurde verzichtet. Bindungslängen und zugehörige -winkel wurden mit dem Programm Diamond (Version 2.1c) berechnet, die Polyederanalysen mit dem Programm Excel 2000 durchgeführt.

## **Ergebnisse und Diskussion**

#### Phasenausbildungsverhalten

Während sich die gewünschten Perowskite durch Festkörperreaktion phasenrein erst nach längeren Temperzeiten und höheren Temperaturen ausbilden (Abb. 1), erscheint ausgehend vom bei 300 °C zersetzten Vorläufer als einzige röntgenografisch nachweisbare Phase der Zielperowskit *via* Gefriertrocknungsroute schon nach 6 h bei 600 °C (Abb. 2). Das erhaltene Pro-



Abb. 3. Thermogramm eines gefriergetrockneten La-Sr-Mn-Fe-Acetat-Vorläufers mit dem Metallionenverhältnis 1:1:1:1 (Kurve 1) und einer Festkörpereinmischung mit gleichem Metallionenverhältnis (Kurve 2), jeweils unter Argon.

dukt ist noch wenig kristallin, weist aber eine hohe spezifische Oberfläche auf. IR-spektroskopisch sind in den bei niedrigen Temperaturen via Gefriertrocknung hergestellten Produkten noch deutlich Carbonat-Spuren nachweisbar, die von einer unvollständigen Umsetzung intermediär gebildeten Strontiumcarbonats oder auch gemischter Oxocarbonate, wie sie z. B. in [10] als Intermediate bei der Bildung von La-Sr-Manganaten mit Perowskitstruktur diskutiert werden, herrühren. Letzte Carbonat-Spuren sind erst nach einer abschließenden 24-stündigen Temperung bei 1350 °C verschwunden. Aus den Ergebnissen der thermogravimetrischen Untersuchung (Abb. 3) kann jedoch geschlussfolgert werden, dass deren Anteil nur äußerst niedrig sein kann, da selbst bei der relativ hohen Heizrate von 10 Kmin<sup>-1</sup> oberhalb 800 °C kein signifikanter, durch Carbonatzersetzung verursachter Masseverlust mehr zu beobachten ist, d. h. die Zersetzung des Gefriertrocknungsproduktes bei dieser Temperatur praktisch abgeschlossen ist.

Der Vergleich mit dem Thermogramm der Festkörpereinmischung, deren Zersetzung erst oberhalb 1000 °C abgeschlossen ist, belegt die deutlich höhere Reaktivität des gefriergetrockneten Vorläufers. Der geringe Masseverlust der Festkörpereinmischung unterhalb 500° beruht auf der Abgabe von Wasser aus La(OH)<sub>3</sub>. Die Zersetzung der SrCO<sub>3</sub>-Komponente des innig gemahlenen Gemenges beginnt bei etwa 700 °C. Der gefriergetrocknete Vorläufer zersetzt sich in drei Hauptschritten: Zwischen 50 und 200 °C erfolgt zunächst die Abgabe von Wasser, in einer komplexen Reaktionsfolge entstehen im Temperaturbereich 250–550 °C Essigsäure, Aceton und CO<sub>2</sub> als



Abb. 4. Röntgenpulverdiffraktogramme von Perowskiten  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x}Fe_xO_3$ : Synthese aus gefriergetrockneten Vorläufern unter Luft, Zersetzung bei 300 °C, 1 h 800 °C, 24 h 1350 °C; 1: x = 0, 5; 2: x = 0, 4; 3: x = 0, 3; 4: x = 0, 2; 5: x = 0, 1.

hauptsächliche gasförmige Produkte. Oberhalb 550 °C entsteht durch Zersetzung von intermediär gebildetem SrCO<sub>3</sub> nur noch CO<sub>2</sub>. Der hohe Dispersionsgrad des Gefriertrocknungsproduktes und die durch den hohen Anteil gasförmiger Zersetzungsprodukte hohe Porosität der Proben ermöglichen eine optimale Abdiffusion von Reaktionsgasen und verhindern das Auftreten von lokal erhöhten CO<sub>2</sub>-Partialdrücken, so dass die Reaktion bei 800 °C bereits weitgehend abgeschlossen ist. Die gasförmigen Produkte wurden massenspektroskopisch detektiert. Eine eingehende Diskussion des Verlaufs der Zersetzung ähnlich zusammengesetzter Gefriertrocknungsprodukte erfolgte bereits in [11].

Die Synthese von gut kristallinen Perowskiten  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x}Fe_xO_3$  mit x = 0.1-0.5 gelingt aus bei 300 °C zersetzten Vorläufern durch 1 h Tempern bei 800 °C und abschließende 24 h bei 1350 °C an Luft. Nach dem einstündigen Tempern bei 800 °C liegen in allen Fällen röntgenografisch einphasige Perowskite mit einem kubischen Reflexmuster vor (vergleichbar mit Diffraktogramm 4 in Abb. 2). Die große Halbwertsbreite der Peaks resultiert aus der noch sehr kleinen Primärkristallitgröße und insgesamt geringen Kristallinität. Ein analoges Diffraktogramm mit ähnlich breiten Peaks wurde von Verelst et al. [12] für LaMnO<sub>3+ $\delta$ </sub> erhalten, welches über einen Sol-Gel-Prozess mit nachfolgendem Tempern bei 1070 K in O2-Atmosphäre dargestellt wurde. Die Autoren ordnen das Diffraktogramm einem kubischen Perowskit der Raumgruppe Fm3m mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle zu. Eine diesbezügliche Schlussfolgerung zur Synthese kubischer Modifikationen unserer  $La_{1-x}Sr_{x}Mn_{1-x}Fe_{x}O_{3}$ -Proben bei 800 °C soll nicht gezogen werden. Wahrscheinlicher ist zunächst eine infolge großer Halbwertsbreite nicht aufgelöste Peakaufspaltung. Wie aus Abb. 4. ersichtlich ist, wird diese nach Tempern der Proben bei 1350 °C auch tatsächlich beobachtet. Nach entsprechender Analyse (s. 3.3.) liegen nach der 1350 °C-Behandlung für Proben mit x = 0, 2-0,5 rhomboedrische Perowskite vor. Unter gleichen Bedingungen bildet sich bei La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> ein schwach orthorhombisch verzerrter Perowskit, dessen Diffraktogramm dem einer in [13] als *O*-Modifikation bezeichneten Form von LaMnO<sub>3+ $\delta$ </sub> mit  $\delta = 0, 07-0, 11$  entspricht (Abb. 4).

# Phasenübergang

Ein Tempern der La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Proben nach entsprechender 800 °C-Vorbehandlung bei 1200 °C unter reduziertem Sauerstoffpartialdruck (6 h in Argon / ca. 100 vpm O<sub>2</sub>) liefert Proben, welche sich weder in der Struktur noch in der Sauerstoffstöchiometrie signifikant von den bei 1350 °C an der Luft behandelten Proben unterscheiden. Innerhalb der Fehlerbreite der Analysen liegt stets eine ABO3-Stöchiometrie vor. Der geringe Einfluss der Synthesebedingungen auf die Sauerstoffstöchiometrie der Produkte in dem p(O2)-Bereich von etwa  $10^{-4}$  bis  $2 \times 10^{-1}$  bar lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Synthesen im Bereich eines "Plateaus" mit  $\delta \approx 0$  in den entsprechenden  $(3 + \delta) = f(\lg p(O_2))$ -Abhängigkeiten erfolgten. Ein Vergleich mit Untersuchungsergebnissen von Mizusaki et al. [14] zur Sauerstoffstöchiometrie von Perowskiten  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$  offenbart enge Beziehungen zu dem von uns untersuchten System mit gekoppelter Substitution. Bei Extrapolation der Daten kann erwartet werden, dass bei den von uns angewendeten Synthesebedingungen für x = 0, 1bis 0,5 ebenfalls  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ -Proben mit  $\delta \approx 0$ erhalten werden.

Die Reihe der rhomboedrischen Perowskite im System La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> mit x = 0,1 bis 0,5 lässt sich durch weitere Variation der Synthesebedingungen vervollständigen (Abb. 5). Wird ein nach obigen Angaben bei 1200 °C in Argonatmosphäre dargestellter orthorhombisch verzerrter Perowskit mit x = 0,1sechs Stunden bei 800 °C in O<sub>2</sub>-Atmosphäre getempert, entsteht ein rhomboedrischer Perowskit, der jedoch einen Sauerstoffüberschuss gegenüber der "O<sub>3</sub>-Stöchiometrie" aufweist ( $\delta \approx 0,1$ ). Diese temperatur-



Abb. 5. Phasenübergang orthorhombisch-rhomboedrisch bei La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3+ $\delta$ </sub> bei Variation der Syntheseatmosphäre. 1: nach Tempern unter Argon (6 h, 1200 °C),  $\delta = 0,0$ ; 2: Nachbehandlung unter O<sub>2</sub> (6 h, 800 °C),  $\delta = 0,1$ ; 3: nach erneutem Tempern unter Argon (6 h, 1200 °C),  $\delta = 0,0$ .

und atmosphärenbedingte Veränderung von Sauerstoffstöchiometrie und Struktur ist völlig reversibel. Für Proben mit x = 0, 2 bis 0,5 bleiben rhomboedrische Struktur und Sauerstoffstöchiometrie bei einer analogen Behandlung unverändert.

Interessant ist wiederum ein Vergleich mit dem System  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ . Auch für x = 0, 1 entsteht bei Synthese an der Luft (1300 °C) so wie bei höheren Substitutionsgraden in diesem System ein rhomboedrischer Perowskit, die Darstellung der schwach orthorhombisch verzerrten Form  $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_3$  erfordert stärker reduzierende Bedingungen (Argon/0,1 % H<sub>2</sub> bei 1100 °C) [4].

# Strukturverfeinerung

Da Diffraktometeraufnahmen mit eliminierter K $\alpha_2$ -Komponente keine Hinweise auf das Vorliegen einer höheren oder niedrigeren Symmetrie lieferten, wurde bei den Verfeinerungen der Kristallstruktur der rhomboedrischen Perowskite stets die Raumgruppe  $R\bar{3}c$ (bisweilen als LaAlO3-Struktur bezeichnet) zu Grunde gelegt. Bzgl. der Ergebnisse s. Abb. 6 und Tab. 1. Bindungslängen und -winkel (Tab. 2) liegen in dem für Manganat-Perowskite typischen Bereich. Ein Vergleich der erhaltenen Gitterkonstanten mit denen anderer Perowskite ist möglich, wenn man auf eine pseudokubische (pc) Elementarzelle normiert und den Mittelwert bildet; dabei gilt:  $a_{rh.} = \sqrt{2} \cdot a_{pc}$  und  $c_{rh.} =$  $2\sqrt{3} \cdot a_{pc}$ . Es ergibt sich ein linearer Verlauf (Abb. 7). In diesen linearen Verlauf der pseudokubischen Gitterparameter passt sich auch die mit  $a = \sqrt{2} \cdot a_{pc}$ ,

A. Börger - H. Langbein · Zur Kenntnis rhomboedrischer Perowskite (La,Sr)(Mn,Fe)O3

x	0.2	0.3	0.4	0.5
<i>a</i> [Å]	5.5348(1)	5.5151(1)	5.4960(1)	5.4814(1)
c [Å]	13.3771(1)	13.3701(1)	13.3625(1)	13.3622(2)
$x(O^{2-})$	0.5532(8)	0.5467(7)	0.5377(8)	0.5311(8)
$B(La^{3+}, Sr^{2+}) [Å^2]$	0.09(2)	0.29(2)	0.19(2)	0.45(2)
$B(Mn^{3+}, Mn^{4+}, Fe^{3+})$ [Å <sup>2</sup> ]	0.02(2)	0.03(2)	0.01(2)	0.11(3)
$B(O^{2-}) * [Å^2]$	0.5	0.5	0.5	0.5
$N(\text{La}^{3+})$	0.8	0.7	0.6	0.5
$N(\mathrm{Sr}^{2+})$	0.2	0.3	0.4	0.5
$N(Mn^{3+})$	0.6	0.4	0.2	_
$N(Mn^{4+})$	0.2	0.3	0.4	0.5
$N(\mathrm{Fe}^{3+})$	0.2	0.3	0.4	0.5
$N(O^{2-})$	1	1	1	1
$R_P$	10.65	10.16	10.63	10.28
$R_{wP}$	14.70	13.84	14.26	14.37
R <sub>exp</sub>	11.25	10.32	10.31	9.47
S	1.31	1.34	1.38	1.52
R <sub>B</sub>	4.62	4.50	3.89	3.11
<u>x</u>	0.2	0.3	0.4	0.5
Mn(Fe)-O in A	$1.970(\times 6)$	$1.960(\times 6)$	$1.949(\times 6)$	$1.942(\times 6)$
La(Sr)-O in A	$2.473(\times 3)$	$2.500(\times 3)$	$2.541(\times 3)$	$2.570(\times 3)$
	$2.759(\times 6)$	$2.751(\times 6)$	$2.742(\times 6)$	$2.737(\times 6)$
	$3.062(\times 3)$	$3.015(\times 3)$	$2.955(\times 3)$	$2.911(\times 3)$
$\angle$ (O-Mn(Fe)-O) in $^{\circ}$	$88.86(\times 6)$	$89.12(\times 6)$	$89.40(\times 6)$	$89.60(\times 6)$
	$91.14(\times 6)$	$90.88(\times 6)$	$90.60(\times 6)$	$90.40(\times 6)$
$\angle$ (O-La(Sr)-O) in $^{\circ}$	63.37(×6)	$62.97(\times 6)$	$62.40(\times 6)$	$62.00(\times 6)$
	61.33(×6)	$61.03(\times 6)$	$60.70(\times 6)$	$60.47(\times 6)$
	$60.00(\times 6)$	$60.00(\times 6)$	$60.00(\times 6)$	$60.00(\times 6)$
	56.29(×6)	56.77(×6)	$57.40(\times 6)$	$57.87(\times 6)$

Tab. 1. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen für La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Proben in Raumgruppe  $R\bar{3}c$ . La<sup>3+</sup> und Sr<sup>2+</sup> besetzen statistisch die Wyckoff-Lage 6a, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> und Fe<sup>3+</sup> die Lage 6b und O<sup>2-</sup> die Lage 18e.

Tab. 2. Berechnete Bindungslängen und -winkel in  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x}Fe_xO_3$ . Die geschätzten Standardabweichungen der Bindungslängen liegen in der Größenordnung von 0.01 Å, die der Bindungswinkel bei 0.1°.



Abb. 6. Rietveld-Plot für  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.7}Sr_{0.3}O_3$ . –: gemessen, +: berechnet, D: Differenzplot ( $Y_{obs} - Y_{calc}$ ).

 $b = 2 \cdot a_{pc}, c = \sqrt{2} \cdot a_{pc}$  und Mittelwertbildung errechnete pseudokubische Konstante des für x = 0, 1 erhaltenen orthorhombischen Perowskits (Raumgruppe *Pnma*, a = 5,5197 Å; b = 7,8120 Å; c = 5,5399 Å) mit  $a_{pc} = 3,9088$  Å gut ein.

Der analoge Verlauf der Gitterparameter für  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x}Fe_xO_3$  und  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  (Abb. 7,



Abb. 7. Verlauf der Gitterkonstanten der pseudokubischen Perowskite  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x}Fe_xO_3$  ( $\blacksquare$ ) und Vergleich mit Daten von Dann *et al.* zu  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  [15] ( $\blacktriangle$ ).

[15]) spricht dafür, dass die Substitution von La<sup>3+</sup> durch Sr<sup>2+</sup> und die damit verbundene Bildung von Mn<sup>4+</sup> mit einem gegenüber Mn<sup>3+</sup> bzw. Fe<sup>3+</sup> kleinerem Ionenradius den dominierenden Einfluss ausübt. Die gleichzeitige Substitution von Mn<sup>3+</sup>- durch nahezu gleich große Fe<sup>3+</sup>-Ionen hat offensichtlich nur einen untergeordneten Einfluss auf die Gitterparame-

x	V(Mn/Fe)	V(La/Sr)	V(La/Sr)	$\lambda$ (La/Sr)	$\sigma^2$ (La/Sr)	$\lambda$ (Mn/Fe)	$\sigma^2$ (Mn/Fe)
	$[A^3]$	$[A^3]$	V(Mn/Fe)		$[(^{\circ})^{2}]$		$[(^{\circ})^{2}]$
0.2	10.19	48.96	4.806	1.016	7.01	1.000	1.42
0.3	10.04	48.66	4.849	1.013	5.30	1.000	0.85
0.4	9.87	48.39	4.903	1.008	3.39	1.000	0.39
0.5	9.76	48.18	4.935	1.005	2.28	1.000	0.17
0.1	10.48	49.24	4.70	1.027	13.66	1.001	0.78
0.0	10.89	50.28	4.62	1.048	34.81	1.007	5.56

Tab. 3. Polyederanalyse nach Thomas; letzte Zeile: Berechnung nach Strukturdaten aus ICSD Collection Code 16280 für LaMnO<sub>3</sub>.

ter. Der für La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> ermittelte pseudokubische Gitterparameter ist 3,8697 Å und stimmt mit dem in [16] für die gleiche Zusammensetzung mitgeteilten Wert von 3,873(2) Å befriedigend überein. In [16] wird die rhomboedrische Verzerrung allerdings nicht beobachtet bzw. nicht erkannt.

Zur Auswertung der erhaltenen strukturellen Daten wurde ferner eine von Thomas ursprünglich für ferroelektrische Perowskite vorgeschlagene Polyeder-Analyse benutzt [17] (vgl. auch [18]). Im Rahmen dieser Analyse werden folgende Parameter definiert:

1. die Volumina V der Koordinationspolyeder der Kationen **D** (Kuboktaeder) und **G** (Oktaeder) sowie deren Verhältnis V(D)/V(G),

2. die mittleren quadratischen Auslenkungen  $\lambda$  der Kationen **D** und **G**, welche folgendermaßen definiert sind:

$$\lambda = rac{\sum\limits_{i=1}^n \left(rac{l_i}{l_0}
ight)^2}{n}$$

 $\lambda$ : mittlere quadratische Auslenkung; *n*: Koordinationszahl;  $l_i$ : tatsächlich vorgefundene Bindungslänge;  $l_0$ : Bindungslänge in einem idealen (maximal symmetrischen) Koordinationspolyeder gleichen Volumens, wobei  $l_{0D}$  (Abstand D - X in einem idealen Kuboktaeder) und  $l_{0G}$  (Abstand G - X in einem idealen Oktaeder) nach folgenden Gleichungen zu ermitteln sind:

$$l_{0\mathbf{D}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{\mathbf{D}}}{5 \cdot \sqrt{2}}} \qquad l_{0\mathbf{G}} = \sqrt[3]{0.75 \cdot V_{\mathbf{G}}}$$

3. die Bindungswinkelstreuungen für die Bindungswinkel  $\angle$ (**XDX**) bzw.  $\angle$ (**XGX**), welche folgendermaßen definiert sind:

$$\sigma^2 = \frac{\sum\limits_{i=1}^{m} (\theta_i - \theta_0)^2}{m - 1}$$

 $\sigma^2$ : Bindungswinkelstreuung; *m*: Anzahl der Bindungswinkel;  $\theta_i$ : tatsächlich vorgefundener Bindungs-



Abb. 8. Zusammenhang zwischen mittlerer quadratischer Auslenkung  $\lambda_D$  und Bindungswinkelstreuung  $\sigma_D^2$  der Kuboktaeder. •: rhomboedrische Perowskite,  $\mathbf{\nabla}$ : orthorhombischer Perowskit.

winkel;  $\theta_0$ : Bindungswinkel in einem idealen (maximal symmetrischen) Koordinationspolyeder, d. h. 60° im Falle des Kuboktaeders und 90° für das Oktaeder.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse der Polyederanalyse zusammengefasst. Eine zunehmende Substitution der La<sup>3+</sup>-Ionen durch die größeren Sr<sup>2+</sup>-Ionen führt zwar zur Vergrößerung von drei La/Sr-O-Abständen, gleichzeitig aber auch zur Verkürzung der anderen La/Sr-O-Abstände (Tab. 2). Damit verbunden ist eine Verringerung des Volumens sowie eine Abnahme der mittleren quadratischen Auslenkung und der Bindungswinkelstreuungen der Kuboktaeder. Bemerkenswert ist der lineare Zusammenhang zwischen quadratischer Auslenkung und Bindungswinkelstreuung der La(Sr)O12-Kuboktaeder (Abb. 8). Mit Zunahme von x in der Substitutionsreihe der rhomboedrischen Perowskite geht eine prozentual höhere Verringerung des Volumens der Mn(Fe)O<sub>6</sub>-Oktaeder einher. Die mittlere quadratische Auslenkung und die Bindungswinkelstreuung der Oktaeder sind vergleichsweise klein. Dies spricht dafür, dass für x = 0,2 bis x = 0,5 vorzugsweise sterische und weniger elektronische Effekte die Geometrie des Gitters bestimmen. Mit zunehmendem x erfolgt eine zunehmende Substitution von high spin- $Mn^{3+}$ -Ionen durch  $Mn^{4+}$ - und  $Fe^{3+}$ -Ionen mit kleinerem Ionenradius. Dies führt zu einer Verringerung des Volumens der  $Mn(Fe)O_6$ -Oktaeder und einer zunehmenden Annäherung der Bindungswinkel an 90°. Dies bedingt die gleichzeitige Abnahme des Verzerrungsgrades und auch des Volumens der Kuboktaeder trotz Substitution der La<sup>3+</sup>-Ionen durch Sr<sup>2+</sup>-Ionen mit größerem Ionenradius (und kleinerem Ladung/Radius-Verhältnis). Ein kooperativer Jahn-Teller-Effekt der high spin- $Mn^{3+}$ -Ionen spielt praktisch keine Rolle. Bezieht man trotz vergleichsweise schlechter Gütewerte der Rietveld-Verfeinerung die von uns für die schwach orthorhombisch verzerrte Perowskitverbindung mit x = 0, 1 erhal-

kooperativer Jahn-Teller-Effekt der high spin-Mn<sup>3+</sup>-Ionen spielt praktisch keine Rolle. Bezieht man trotz vergleichsweise schlechter Gütewerte der Rietveld-Verfeinerung die von uns für die schwach orthorhombisch verzerrte Perowskitverbindung mit x = 0, 1 erhaltenen Werte in die Betrachtung ein (s. vorletzte Zeile in Tabelle III), kann diese Aussage auch weitgehend auf diese Verbindung ausgedehnt werden, obwohl sich mit dem deutlichen Herausfallen der entsprechenden Werte der mittleren Bindungswinkelstreuung und der quadratischen Auslenkung aus der in Abb. 8 dargestellten linearen Abhängigkeit  $\lambda = f(\sigma^2)$  bereits ein weiterer Einfluss andeutet. Erst bei praktisch ausschließlicher Besetzung der Oktaeder-Plätze mit Mn<sup>3+</sup>-Ionen in LaMnO3 wirkt der kooperative Jahn-Teller-Effekt und führt zu einem stärker orthorhombisch verzerrten Perowskit. Die nach Angaben in der Literatur zur Struktur der Verbindung errechneten Polyederdaten (letzte Zeile in Tab. III) spiegeln dies in Form von deutlich höheren Werten für die Bindungswinkelstreuung und die mittlere quadratische Auslenkung in beiden Polyedern wider.

# Schlussfolgerungen

Eine Gegenüberstellung des Verlaufs der Phasenausbildung von (La,Sr)(Mn,Fe)O<sub>3</sub>-Perowskiten bei der konventionellen Festkörperreaktion und der thermischen Zersetzung gefriergetrockneter Acetatvorläufer belegt eindeutig die hohe Reaktivität der Gefriertrocknungsprodukte. Die durch den schnellen Einfrierprozess erhaltene Homogenität der flüssigen Lösung im Festprodukt ermöglicht beim Zersetzungsprozess die direkte Bildung der kristallinen Perowskitphase aus dem röntgenamorphen primären Zersetzungsprodukt ohne intermediäre Bildung kristalliner Einzeloxide bereits bei 600 °C. Nach sechstündiger Behandlung der Proben bei 800 °C ist die Phasenausbildung bereits weitestgehend abgeschlossen.

Die aus der relativ hohen Halbwertsbreite der Peaks in den Pulverdiffraktogrammen ableitbare geringe Primärkristallitgröße weckt das Interesse für katalytische Anwendungen. Diesbezüglich durchgeführte orientierende Untersuchungen zur Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen weisen tatsächlich auf eine höhere Reaktivität im Vergleich zu der konventionell präparierter Materialien hin.

Die Gewinnung detaillierter Aussagen zur Feinstruktur der Verbindungen unter Einbeziehung von Rietveld-Verfeinerungen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit vorgesehen war, erfordert jedoch eine thermische Behandlung bei Temperaturen, welche für konventionelle Festkörperreaktionen typisch sind. In der untersuchten Zusammensetzungsreihe  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x}Fe_xO_{3+\delta}$  mit gekoppelter Substitution hat die Substitution von La<sup>3+</sup>- durch Sr<sup>2+</sup>-Ionen und die damit einher gehende Erhöhung des Mn4+-Anteils im Gitter den Haupteinfluss auf die resultierende Struktur. Für  $x \ge 0, 2$  entstehen wie im Fall der einfachen Substitutionsreihe La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> mit  $x \ge 0, 1$  in einem relativ breiten p(O2)-T-Bereich rhomboedrisch verzerrte Perowskite. Nach Untersuchungen von Bogush *et al.* an LaMnO<sub>3+ $\delta$ </sub> erfordert das Auftreten der rhomboedrischen Modifikation einen kritischen Gehalt an Mn<sup>4+</sup>-Ionen von 22 % ( $\delta = 0, 11$ ), bei Mn<sup>4+</sup>-Ionen-Anteilen zwischen 14 und 22 % ist eine schwach orthorhombisch verzerrte O-Modifikation stabil. Bei weniger als 14 % Mn<sup>4+</sup>-Anteil führt der kooperative Jahn-Teller-Effekt der Mn<sup>3+</sup>-Ionen zu einer stärker orthorhombisch verzerrten O'-Modifikation [13].

Ohne die in [13] angegebenen Absolutwerte zu übertragen, sollte auch für substituierte Manganate gelten, dass mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck während der Synthese und damit zunehmendem Mn<sup>4+</sup>-Anteil eine Phasenfolge O'  $\rightarrow$  O  $\rightarrow$  rhomboedrisch realisierbar ist. Der kritische Mn<sup>4+</sup>-Gehalt für die Ausbildung der rhomboedrischen Modifikation wird bei La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> mit x = 0, 1 bereits durch wenige zusätzliche Kationenvakanzen erreicht. Die erforderliche Stöchiometrie stellt sich bei Synthese an der Luft bei 1300 °C ein [4].

Die Substitution von Mn durch Fe führt bei gleichen Synthesebedingungen durch Erniedrigung des Gesamtmangangehalts tendenziell zu einer Verringerung des Mn<sup>4+</sup>-Anteils auf den B-Plätzen des Perowskits und damit tendenziell zu einer Stabilisierung der schwach orthorhombisch verzerrten O-Modifikation. Bei einer La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3+δ</sub>-Probe mit x = 0, 1 wird nach Synthese an der Luft mit  $\delta = 0$  und einem daraus ableitbaren maximalen Mn<sup>4+</sup>-Anteil von etwa

11 % folgerichtig auch die O-Modifikation erhalten. Erst durch Tempern in O<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 800 °C wird mit  $\delta > 0$  der kritische Mn<sup>4+</sup>-Gehalt für die Ausbildung der rhomboedrischen Modifikation überschritten (für  $\delta = 0, 1$  errechnet sich ein maximaler Mn<sup>4+</sup>-Anteil von 33 %).

Orientierend an den Proben mit x = 0, 1; 0, 3 und 0,5 durchgeführte <sup>57</sup>Fe-Mössbauer-Untersuchungen bei Raumtemperatur weisen für alle Proben eine Quadrupolaufspaltung aus. Bei der Probe mit x = 0, 1 spiegelt sich der geringe strukturelle Unterschied nach Behandlung der Probe in Ar 4.6 bei 1200 °C (schwach orthorhombisch verzerrt) bzw. in O2-Atmosphäre bei 800 °C (rhomboedrisch) in einer geringfügig unterschiedlichen Quadrupolaufspaltung wider (0,21 bzw. 0,29 mms<sup>-1</sup>). In Übereinstimmung mit den analogen Röntgendiffraktogrammen und der gleichen Sauerstoffstöchiometrie der jeweils in Argon- oder O2-Atmosphäre getemperten Proben mit x = 0,3 und x = 0,5 gibt es auch keine signifikanten Unterschiede in den entsprechenden Quadrupolaufspaltungen. Das Raumtemperatur-Mössbauerspektrum der Probe mit x = 0.5 gibt zusätzlich Hinweise auf eine beginnende Zeeman-Aufspaltung durch Wechselwirkung mit einem inneren magnetischen Feld. Tatsächlich wird nach Abkühlung auf 108 K ein gut aufgelöstes Sextett beobachtet. Der für den Aufbau eines geordneten inneren Feldes offensichtlich notwendige Substitutionsgrad von x = 0,5 stimmt gut mit Ergebnissen von Untersuchungen an La  $Mn_{1-x}Fe_xO_3$  überein [7]. In [7] wird ein Übergang von einer Dublett- zu einer Sextett-Struktur der Raumtemperatur <sup>57</sup>Fe-Mössbauerspektren zwischen x = 0,5 und 0,6 beobachtet. Eine eingehendere Interpretation von Mössbauerdaten der La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Proben und deren Korrelation mit den strukturellen Parametern erfordert weitere Untersuchungen, insbesondere bei niedriger Temperatur.

# Dank

Die Autoren danken Frau H. Dallmann (TU Dresden) für die Durchführung der thermischen Analysen sowie Frau I. Schubert für die sachkundige Unterstützung bei präparativen und analytischen Arbeiten. Für die orientierend durchgeführten mössbauerspektroskopischen Untersuchungen danken wir Herrn Prof. Dr. K. D. Becker und Herrn DC D. E. Mack, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Braunschweig.

- [1] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, Adv. Mater. 9, 1009 (1997).
- [2] I. Maurin, P. Barboux, Y. Lassailly, J.-P. Boilot, V. Villain, P. Dordor, J. Solid State Chem. 160, 123 (2001).
- [3] P. Norby, I.G. Krogh Anderses, E. Krogh Andersen, N.H. Andersen, J. Solid State Chem. 119, 191 (1995).
- [4] T. Mori, K. Inoue, N. Kamegashira, J. Alloys Compds. 308, 87 (2000).
- [5] J. Mizusaki, M. Okayasu, S. Yamauchi, K. Fueki, J. Solid State Chem. 99, 166 (1992).
- [6] I.D. Fawcett, G.M. Veith, M. Greenblatt, M. Croft, I. Nowik, Solid State Sci. 2, 821 (2000).
- [7] Y. Q. Jia, S. T. Liu, Y. Wu, M. Z. Jin, X. W. Liu, M. L. Liu, Phys. Stat. Sol. (a) **143**, 15 (1994).
- [8] T. Shimura, T. Hayashi, Y. Inaguma, M. Itoh, J. Solid State Chem. 124, 250 (1996).
- [9] R.J. Hill, L. M. D. Cranswick, J. Appl. Crystallogr. 27, 802 (1994).
- [10] S. Bilger, E. Syskasis A. Naoumidis, H. Nickel, J. Am. Ceram. Soc. 75, 964 (1992)

- [11] A. Börger, H. Dallmann, H. Langbein, Thermochim. Acta 387, 141 (2002).
- [12] M. Verelst, N. Rangavittal, C. N. R. Rao, A. Rousset, J. Solid State Chem. **104**, 74 (1993).
- [13] A. K. Bogush, V. I. Pavlov, L. V. Balyko, Cryst. Res Technol. 18, 589 (1983).
- [14] J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, T. Hashimoto, Solid State Ionics **129**, 163 (2000).
- [15] S.E. Dann, D.B. Currie, M.T. Weller, M.F. Thomas, A.D. Al-Rawwas, J. Solid State Chem. **109**, 134 (1994).
- [16] K. Ramesha, V. Thangadurai, D. Sutar, S. V. Subramanyam, G. N. Subbanna, J. Gopalakrishnan, Mater. Res. Bull. 35, 559 (2000).
- [17] N.W. Thomas, Acta Crystallogr. B45, 337 (1989).
- [18] K. Robinson, G. V. Gibbs, P.H. Ribbe, Science 172, 567 (1971).