

Quadratisch-planar koordiniertes Eisen im Schicht-Ferrat(II) SrFeO_2

Jürgen Köhler*

Eisen · Festkörperstrukturen · Magnetismus · Sauerstoff · SrFeO_2

Eisen, eines der häufigsten Elemente der Erdkruste, bildet zahlreiche Oxide,^[1] von denen einige in der Industrie als preiswerte Ferritmagnete oder Pigmente zum Einsatz kommen. Sie zeigen eine Vielfalt elektronischer Eigenschaften, die von isolierendem Verhalten bis hin zu metallischer Leitfähigkeit reichen. Bei Eisenoxiden findet man auch die unterschiedlichsten magnetischen Eigenschaften, wie z. B. Pauli-Paramagnetismus oder Ferro- und/oder Antiferromagnetismus, die auf lokalen magnetischen Momenten basieren. Unter den komplexen Eisenoxiden weisen SrFeO_{3-x} ($0 < x < 0.5$) und seine verwandten Oxide mit Perowskitstruktur neben hoher elektronischer Leitfähigkeit aber auch eine gute Sauerstoff-Ionenleitfähigkeit selbst bei tiefen Temperaturen auf, sodass sie sich für zahlreiche Anwendungen eignen, z. B. als Materialien mit Riesenmagnetwiderstand (GMR),^[2] Elektroden zur Sauerstoffabtrennung über Membranen,^[3] Festkörper-Gassensoren,^[4] feste Sauerstoffbrennzellen, Batterien^[5] oder Katalysatoren.^[6]

Bis vor kurzem war die am stärksten reduzierte Phase des Sr-Fe-O-Systems das Oxoferat(III) $\text{SrFeO}_{2.5}$ ($x = 0.5$), der sogenannte Brownmillerit.^[7] Vor einigen Monaten berichteten Tsujimoto et al.^[8] über die Synthese des ersten ternären Erdalkalioxoferats(II), SrFeO_2 , durch Reduktion eines einfach herstellbaren Ausgangsmaterials, des leicht sauerstoffdefizitären Perowskits SrFeO_{3-x} ($x \approx 0.125$), bei tiefen Temperaturen (≈ 400 K) mit CaH_2 . Das überschüssige CaH_2 und das Nebenprodukt CaO wurden mit einer NH_4Cl /Methanol-Lösung ausgewaschen. Der Schlüssel zur Synthese dieses Oxides lag in der Verwendung eines Hydrids eines elektropositiven Metalls (CaH_2) als stark reduzierendes Agens, welches bei beträchtlich tieferen Temperaturen aktiv ist als konventionelle Reduktionsmittel. Diese Methode wurde in den letzten Jahren bereits erfolgreich zur Synthese einiger Oxide der 3d-Übergangsmetalle in ungewöhnlich niedrigen Oxidationsstufen eingesetzt, beispielsweise $\text{LaSrCoO}_{3.38}$,^[9] $\text{YSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{5.5}$ ^[10] und $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$.^[11]

Die tetragonale Struktur von SrFeO_2 ($P4/mmm$, $a = 399.11$ und $c = 347.48$ pm) ist isotyp zu SrCuO_2 .^[12] Sie enthält schachbrettartige Ebenen von eckenverknüpften FeO_4 -Qua-

draten mit Sr-Atomen dazwischen (Abbildung 1 a) und ähnelt dem schichtartigen Aufbau der supraleitenden Kupferoxide.^[13] Die Fe-O-Abstände liegen mit 199.5 pm in einem Be-

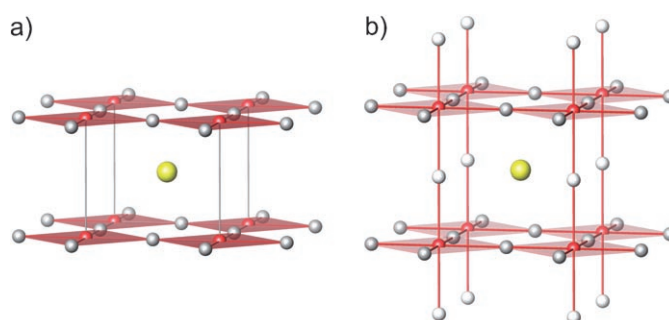


Abbildung 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstrukturen von a) der Schichtverbindung SrFeO_2 und b) dem Perowskit SrFeO_3 . Fe-, Sr- und O-Atome sind als rote, gelbe bzw. graue Kreise wiedergegeben.

reich, den man für ein vierfach koordiniertes Fe^{2+} erwartet. Auf den ersten Blick erscheint allerdings die quadratisch-planare O-Umgebung von Fe^{2+} mit d^6 -Konfiguration ungewöhnlich, da Fe^{2+} in Oxiden in der Regel oktaedrisch, tetraedrisch oder seltener trigonal-planar wie in Na_4FeO_3 ^[14] von O-Atomen koordiniert ist. Nur in dem Mineral Gillespite ($\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$)^[15] findet man eine quadratisch-planare Koordination von O um Fe, wobei in diesem Falle die FeO_4 -Quadrate nicht miteinander kondensiert sind. Eine vergleichbare Situation mit einem quadratisch-planar koordinierten Übergangsmetallatom mit d^6 -Konfiguration findet man im Mn^{I} -Nitrid Ce_2MnN_3 , das Ketten kondensierter planarer MnN_4 -Einheiten enthält.^[16]

Zweifel an der Zusammensetzung SrFeO_2 lassen sich aus mehreren Gründen zerstreuen. Der Einbau von Ca kann anhand von Analysen ausgeschlossen werden. Die Kristallstruktur von SrFeO_2 wurde aus Rietveld-Verfeinerungen von sowohl Synchrotron- als auch Neutronenpulverdaten erhalten. Gemäß dieser Verfeinerungen liegt die Besetzung der Sauerstoffposition innerhalb der Standardabweichung bei eins, und eine Besetzung durch ein extra O-Atom auf der apikalen Position zwischen den Fe-Atomen benachbarter Schichten wurde nicht beobachtet. Der Einbau von Wasserstoff in die Struktur unter Bildung eines Oxidhydrids, wie es bei der Reduktion von LaSrCoO_4 unter Bildung von LaSr-

[*] Prof. Dr. J. Köhler
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1091
E-Mail: j.koehler@fkf.mpg.de

$\text{CoO}_3\text{H}_{0.7}$ auftritt,^[17] konnte ebenfalls aufgrund der Verfeinerungen aus Neutronenpulverdaten ausgeschlossen werden. Ferner liegt der berechnete Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE)^[18] für SrFeO_2 bei $1967.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ und weicht nur 0.4 % von der Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten SrO ($902.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) und FeO ^[19] ($1072.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) ab. Ein derartig kleiner Unterschied ist ein deutlicher Hinweis, dass sowohl die Zusammensetzung von SrFeO_2 stimmt als auch eine gute Strukturbestimmung vorliegt.

Die Reduktion des sauerstoffdefizitären Perowskits SrFeO_{3-x} ($x=0.125$) zu dem neuen Oxid SrFeO_2 mit Schichtstruktur kann als eine Art topotaktische Synthese betrachtet werden, da die $\text{FeO}_{4/2}$ -Schichten bereits im Ausgangsmaterial vorliegen (Abbildung 1 b). Erhitzt man SrFeO_2 unter Sauerstoff, so oxidiert man es zum Perowskit SrFeO_{3-x} ($x=0.125$) zurück – was zeigt, dass sich Oxidionen wieder leicht in das Gitter einbauen lassen. Wie von den Autoren erwähnt, verläuft jedoch der Reduktions- bzw. Oxidationsprozess über die Zwischenstufe des Brownmillerits $\text{SrFeO}_{2.5}$,^[7] der zwar eine ähnliche Kationenanordnung wie SrFeO_2 und SrFeO_3 besitzt, jedoch tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertes Fe aufweist (Abbildung 2). Von daher können diese Reaktionen nicht rein topotaktisch verlaufen, und Sauerstoff hat in Verbindungen dieses System offensichtlich eine hohe Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen.

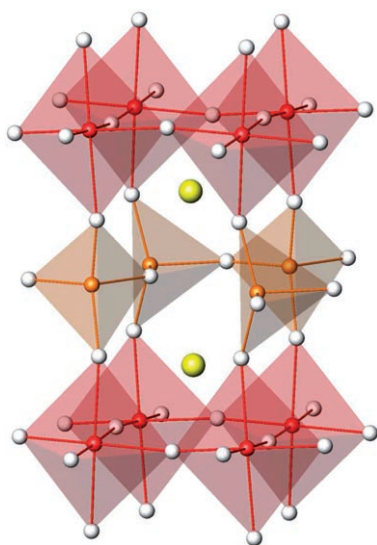


Abbildung 2. Perspektivische Darstellung eines Ausschnitts der Kristallstruktur von SrFe_2O_5 . Fe(1)-, Fe(2)-, Sr- und O-Atome sind als rote, orange, gelbe bzw. graue Kreise wiedergegeben. Die Koordinationspolyedern um Fe sind graphisch hervorgehoben.

Das schichtartige Strontiumferrat(II) SrFeO_2 weist aber auch sehr interessante elektronische und magnetische Eigenschaften auf. Das Neutronenpulverdiagramm von SrFeO_2 gibt das Vorliegen einer dreidimensionalen (π, π, π) antiferromagnetischen Ordnung zu erkennen, bei der die magnetischen Momente senkrecht zur c - und b -Achse stehen (Abbildung 3). Aus dem Verlauf der mit der Temperatur sich ändernden Intensität der magnetischen Reflexe im Neutronen-

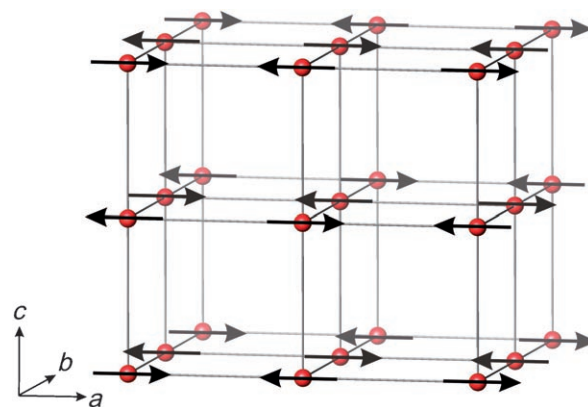


Abbildung 3. Magnetische $2 \times 2 \times 2$ -Überstruktur von SrFeO_2 mit roten Kreisen für die Fe-Positionen. Die Pfeile zeigen die Richtung der magnetischen Momente an.

nenpulverdiagramm ergibt sich eine Néel-Temperatur ($T_N = 473 \text{ K}$), die sogar größer als die von FeO ($T_N \approx 200 \text{ K}$) mit einer 3D-Kristallstruktur ist. Eine derartig hohe antiferromagnetische 3D-Ordnungstemperatur einer Verbindung mit schichtartiger Struktur ist bemerkenswert und unerwartet, da T_N bei reduzierter Dimensionalität üblicherweise stark abnimmt. Aus den Neutronenpulver-Untersuchungen wurde das magnetische Moment von SrFeO_2 zu $3.1 \mu_B$ bei 293 K bzw. $3.6 \mu_B$ bei 10 K pro Fe-Atom bestimmt. Die Größe selbst und ihre kleine Änderung über einen großen Temperaturbereich weisen eindeutig auf das Vorliegen von Fe^{2+} -Ionen im High-Spin-Zustand hin. Im Einklang mit der Ligandenfeldtheorie^[20] nahmen die Autoren eine $(d_{xz}, d_{yz})^3 (d_{xy})^1 (d_{z^2})^1 (d_{x^2-y^2})^1$ -Konfiguration für das quadratisch-planar koordinierte Fe^{2+} mit einem Spin von $S = 4 \times \frac{1}{2} = 2$ an (Abbildung 4 a). Wenn jedoch das einzelne Down-Spin-Elektron des High-Spin- Fe^{2+} -Ions (d^6) das entartete (d_{xz}, d_{yz}) -Orbital besetzt, so sollte man mit abnehmender Temperatur Orbitalordnung bzw. eine Jahn-Teller-Verzerrung für SrFeO_2 beobachten.^[21] Dies ist allerdings nicht der Fall. SrFeO_2 zeigt keinerlei strukturelle Instabilität, und die Raumgruppe $P4/mmm$ bleibt bis 4.2 K erhalten, was auch durch ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie bestätigt wurde.^[8] Darüber hinaus ist die Besetzung der (d_{xz}, d_{yz}) -

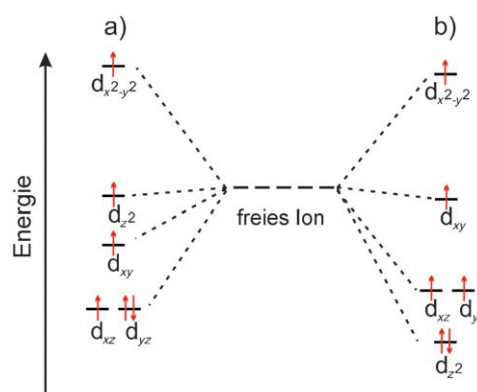


Abbildung 4. a) Angenommenes^[8] und b) berechnetes^[23] Diagramm der Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale eines quadratisch-planar koordinierten Fe^{2+} mit High-Spin- d^6 -Konfiguration in SrFeO_2 .

Orbitale mit drei Elektronen nicht im Einklang mit der Tatsache, dass die magnetischen Momente senkrecht zur *c*-Achse liegen.^[22] Die Autoren „believe that the orbital instability is overcome by the extremely strong covalency that favours directional and symmetrical Fe–O bonding“.^[8]

Die rätselhaften und ungewöhnlichen strukturellen und magnetischen Eigenschaften von SrFeO₂ verlangen nach einer Erklärung, und kurz nachdem die Publikation von Tsujimoto et al. erschienen war,^[8] wurden die magnetischen Eigenschaften von SrFeO₂ durch Bandstrukturrechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Berechnungen der Gesamtenergie zur Ermittlung der Spinaustauschwechselwirkungen untersucht.^[23] Es konnte gezeigt werden, dass das Down-Spin-Fe-3d-Elektron das *nicht*-entartete d_{z²}-Niveau und nicht, wie angenommen, das entartete (d_{xz}, d_{yz})-Niveau besetzt (Abbildung 4b). Offensichtlich ist in der schichtartigen Struktur von SrFeO₂ die Energie des d_{z²}-Zustands aufgrund von Coulomb-Abstoßung signifikant erniedrigt, was die Abwesenheit einer Jahn-Teller-Instabilität erklärt. Ferner zeigen Monte-Carlo-Simulationen unter Verwendung extrahierter Spinaustauschparameter für die unterschiedlichen Pfade, dass ein starker Spinaustausch zwischen den Schichten essenziell für die hohe Néel-Temperatur in SrFeO₂ ist.^[23]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das neue Schichtferrat(II) SrFeO₂ nicht nur eine ungewöhnliche Struktur mit quadratisch-planar koordiniertem Fe²⁺ hat, sondern auch exotische magnetische und elektronische Eigenschaften aufweist. Die hohe Beweglichkeit der Atome in Verbindungen des Systems SrFeO₂/SrFeO_{2.5} bei relativ niedrigen Temperaturen weist darauf hin, dass Varianten von SrFeO₂ möglicherweise geeignet sind, die Arbeitstemperaturen von Brennstoffzellen, Membranen zur Sauerstoffabtrennung und Sensormaterialien zu reduzieren. Es erscheint auch vielversprechend, die Möglichkeiten einer Löcherdotierung innerhalb der FeO₂-Schichten zu untersuchen, z.B. durch partielle Besetzung der apikalen Position durch O-Atome bei tiefen Temperaturen oder durch Austausch von Sr gegen ein einwertiges Metall wie Na. Oxoferate(I), wie K₃FeO₂,^[24] sind ebenfalls bekannt, sodass auch Elektronen-dotierung in SrFeO₂ durch Substitution von Sr mit einem dreiwertigen Metall wie La denkbar wäre. Bei solchen Materialien, die sich von SrFeO₂ ableiten, lassen sich Übergänge von einer elektronischen oder magnetischen Phase zu einer anderen durch Änderung der Temperatur oder des Druckes möglicherweise einstellen, womit sie vielversprechende Kandidaten für zahlreiche Anwendungen wären.

Online veröffentlicht am 5. Mai 2008

- [1] a) U. Schwertmann, M. R. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, 2. Aufl., VCH, New York, **2000**; b) C. N. R. Rao, B. Raveau, *Transition Metal Oxides*, VCH, New York, **1995**; c) P. A. Cox, *Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structure and Properties*, Clarendon, Oxford, **1992**.
- [2] a) A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard, A. Boris, A. Pimenov, A. Maljuk, C. T. Lin, C. Ulrich, B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 037202; b) P. Adler, A. Lebon, V. Damjanovic, C. Ulrich, C. Bernhard, A. V. Boris, A. Maljuk, C. T. Lin, B. Keimer, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 094451.
- [3] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 993.
- [4] Y. D. Wang, J. B. Chen, X. H. Wu, *Mater. Lett.* **2001**, 49, 361.
- [5] Z. Shao, S. M. Haile, *Nature* **2004**, 431, 170.
- [6] H. Falcon, J. A. Barbero, J. A. Alonso, J. L. G. Fierro, M. J. Martinez-Lope, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2325.
- [7] J.-C. Grenier, A. Wattiaux, J.-P. Doumerc, P. Dordor, L. Fournes, J.-P. Chaminade, M. Pouchard, *J. Solid State Chem.* **1992**, 96, 20.
- [8] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, W. Paulus, *Nature* **2007**, 450, 1062.
- [9] M. A. Hayward, M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2182.
- [10] M. A. Hayward, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 321.
- [11] V. V. Poltavets, K. A. Lokshin, S. Dikmen, M. Croft, T. Egami, M. Greenblatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9050.
- [12] M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto, T. Kusaka, *Physica C* **1989**, 159, 375.
- [13] a) H.-K. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 723; b) M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough, *Nature* **1991**, 351, 549; c) M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, *Nature* **1992**, 356, 775.
- [14] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 437, 95.
- [15] R. M. Hazen, C. W. Burnham, *Am. Mineral.* **1974**, 59, 1166.
- [16] R. Niewa, G. V. Vajenine, F. J. DiSalvo, H. Luo, W. B. Yelon, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 63.
- [17] M. A. Hayward, E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. Bieringer, M. J. Rosseinsky, C. J. Kiely, S. J. Blundell, M. Marshall, F. L. Pratt, *Science* **2002**, 295, 1882.
- [18] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 110.
- [19] H. Fjellvåg, F. Grønvold, S. Stølen, B. Hauback, *J. Solid State Chem.* **1996**, 124, 52.
- [20] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1962**.
- [21] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 582.
- [22] D. Dai, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4407.
- [23] H. J. Xiang, S.-H. Wei, M.-H. Whangbo, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 167207.
- [24] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 969.