

# Quadratisch-planar koordiniertes Eisen im Schicht-Ferrat(II) $\text{SrFeO}_2$

Jürgen Köhler\*

Eisen · Festkörperstrukturen · Magnetismus ·  
Sauerstoff ·  $\text{SrFeO}_2$

Eisen, eines der häufigsten Elemente der Erdkruste, bildet zahlreiche Oxide,<sup>[1]</sup> 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  $\text{SrFeO}_{3-x}$  ( $0 < x < 0.5$ ) 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),<sup>[2]</sup> Elektroden zur Sauerstoffabtrennung über Membranen,<sup>[3]</sup> Festkörper-Gassensoren,<sup>[4]</sup> feste Sauerstoffbrennzellen, Batterien<sup>[5]</sup> oder Katalysatoren.<sup>[6]</sup>

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.<sup>[7]</sup> Vor einigen Monaten berichteten Tsujimoto et al.<sup>[8]</sup> über die Synthese des ersten ternären Erdalkalioxoferrats(II),  $\text{SrFeO}_2$ , durch Reduktion eines einfach herstellbaren Ausgangsmaterials, des leicht sauerstoffdefizitären Perowskits  $\text{SrFeO}_{3-x}$  ( $x \approx 0.125$ ), bei tiefen Temperaturen ( $\approx 400$  K) mit  $\text{CaH}_2$ . Das überschüssige  $\text{CaH}_2$  und das Nebenprodukt  $\text{CaO}$  wurden mit einer  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Methanol}$ -Lösung ausgewaschen. Der Schlüssel zur Synthese dieses Oxides lag in der Verwendung eines Hydrids eines elektropositiven Metalls ( $\text{CaH}_2$ ) 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 niederen Oxidationsstufen eingesetzt, beispielsweise  $\text{LaSrCoO}_{3.38}$ ,<sup>[9]</sup>  $\text{YSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{5.5}$ ,<sup>[10]</sup> und  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ .<sup>[11]</sup>

Die tetragonale Struktur von  $\text{SrFeO}_2$  ( $P4/mmm$ ,  $a = 399.11$  und  $c = 347.48$  pm) ist isotyp zu  $\text{SrCuO}_2$ .<sup>[12]</sup> Sie enthält schachbrettartige Ebenen von eckenverknüpften  $\text{FeO}_4$ -Qua-

dren mit Sr-Atomen dazwischen (Abbildung 1a) und ähnelt dem schichtartigen Aufbau der supraleitenden Kupferoxyde.<sup>[13]</sup> Die Fe-O-Abstände liegen mit 199.5 pm in einem Be-

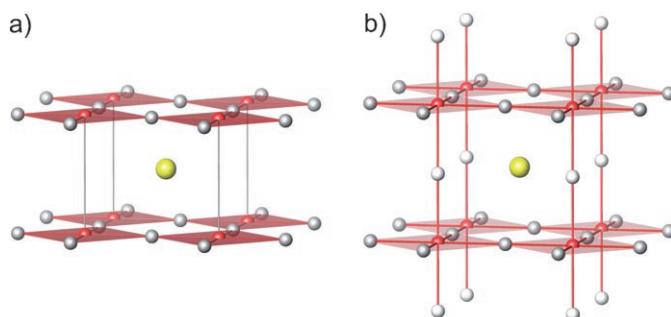


Abbildung 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstrukturen von a) der Schichtverbindung  $\text{SrFeO}_2$  und b) dem Perowskit  $\text{SrFeO}_3$ . Fe-, Sr- und O-Atome sind als rote, gelbe bzw. graue Kreise wiedergegeben.

reich, den man für ein vierfach koordiniertes  $\text{Fe}^{2+}$  erwartet. Auf den ersten Blick erscheint allerdings die quadratisch-planare O-Umgebung von  $\text{Fe}^{2+}$  mit  $d^6$ -Konfiguration ungewöhnlich, da  $\text{Fe}^{2+}$  in Oxiden in der Regel oktaedrisch, tetraedrisch oder seltener trigonal-planar wie in  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ <sup>[14]</sup> von O-Atomen koordiniert ist. Nur in dem Mineral Gillespit ( $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ )<sup>[15]</sup> findet man eine quadratisch-planare Koordination von O um Fe, wobei in diesem Falle die  $\text{FeO}_4$ -Quadratene nicht miteinander kondensiert sind. Eine vergleichbare Situation mit einem quadratisch-planar koordinierten Übergangsmetallatom mit  $d^6$ -Konfiguration findet man im  $\text{Mn}^1$ -Nitrid  $\text{Ce}_2\text{MnN}_3$ , das Ketten kondensierter planarer  $\text{MnN}_4$ -Einheiten enthält.<sup>[16]</sup>

Zweifel an der Zusammensetzung  $\text{SrFeO}_2$  lassen sich aus mehreren Gründen zerstreuen. Der Einbau von Ca kann anhand von Analysen ausgeschlossen werden. Die Kristallstruktur von  $\text{SrFeO}_2$  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  $\text{LaSrCoO}_4$  unter Bildung von  $\text{LaSr}$ -

[\*] 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,<sup>[17]</sup> konnte ebenfalls aufgrund der Verfeinerungen aus Neutronenpulverdaten ausgeschlossen werden. Ferner liegt der berechnete Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE)<sup>[18]</sup> für  $\text{SrFeO}_2$  bei  $1967.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  und weicht nur 0.4 % von der Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten  $\text{SrO}$  ( $902.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und  $\text{FeO}$ <sup>[19]</sup> ( $1072.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ab. Ein derartig kleiner Unterschied ist ein deutlicher Hinweis, dass sowohl die Zusammensetzung von  $\text{SrFeO}_2$  stimmt als auch eine gute Strukturbestimmung vorliegt.

Die Reduktion des sauerstoffdefizitären Perowskites  $\text{SrFeO}_{3-x}$  ( $x=0.125$ ) zu dem neuen Oxid  $\text{SrFeO}_2$  mit Schichtstruktur kann als eine Art topotaktische Synthese betrachtet werden, da die  $\text{FeO}_{4/2}$ -Schichten bereits im Ausgangsmaterial vorliegen (Abbildung 1b). Erhitzt man  $\text{SrFeO}_2$  unter Sauerstoff, so oxidiert man es zum Perowskit  $\text{SrFeO}_{3-x}$  ( $x=0.125$ ) 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  $\text{SrFeO}_{2.5}$ ,<sup>[7]</sup> der zwar eine ähnliche Kationenanordnung wie  $\text{SrFeO}_2$  und  $\text{SrFeO}_3$  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 Systems offenbar eine hohe Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen.

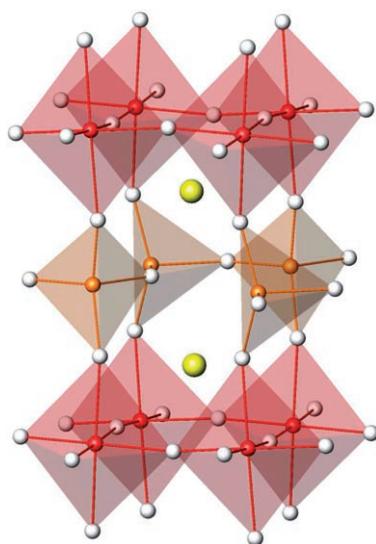


Abbildung 2. Perspektivische Darstellung eines Ausschnitts der Kristallstruktur von  $\text{SrFe}_2\text{O}_5$ . Fe(1)-, Fe(2)-, Sr- und O-Atome sind als rote, orange, gelbe bzw. graue Kreise wiedergegeben. Die Koordinationsphären um Fe sind graphisch hervorgehoben.

Das schichtartige Strontiumferrat(II)  $\text{SrFeO}_2$  weist aber auch sehr interessante elektronische und magnetische Eigenschaften auf. Das Neutronenpulverdiagramm von  $\text{SrFeO}_2$  gibt das Vorliegen einer dreidimensionalen ( $\pi, \pi, \pi$ ) 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 Neutro-

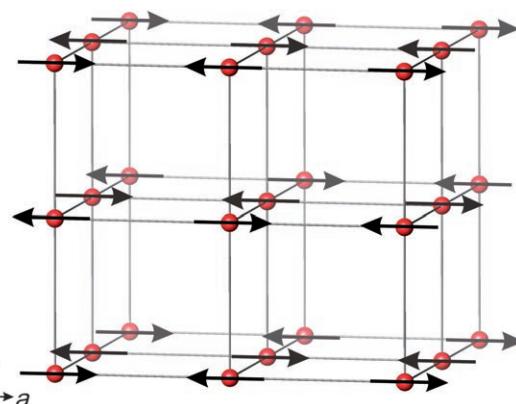


Abbildung 3. Magnetische  $2 \times 2 \times 2$ -Überstruktur von  $\text{SrFeO}_2$  mit roten Kreisen für die Fe-Positionen. Die Pfeile zeigen die Richtung der magnetischen Momente an.

nepulverdiagramm ergibt sich eine Néel-Temperatur ( $T_N = 473 \text{ K}$ ), die sogar größer als die von  $\text{FeO}$  ( $T_N \approx 200 \text{ K}$ ) 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  $\text{SrFeO}_2$  zu  $3.1 \mu_B$  bei  $293 \text{ K}$  bzw.  $3.6 \mu_B$  bei  $10 \text{ K}$  pro Fe-Atom bestimmt. Die Größe selbst und ihre kleine Änderung über einen großen Temperaturbereich weisen eindeutig auf das Vorliegen von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen im High-Spin-Zustand hin. Im Einklang mit der Ligandenfeldtheorie<sup>[20]</sup> nahmen die Autoren eine  $(\text{d}_{xz}, \text{d}_{yz})^3(\text{d}_{xy})^1(\text{d}_{z^2})^1(\text{d}_{x^2-y^2})^1$ -Konfiguration für das quadratisch-planar koordinierte  $\text{Fe}^{2+}$  mit einem Spin von  $S = 4 \times \frac{1}{2} = 2$  an (Abbildung 4a). Wenn jedoch das einzelne Down-Spin-Elektron des High-Spin- $\text{Fe}^{2+}$ -Ions ( $\text{d}^6$ ) das entartete  $(\text{d}_{xz}, \text{d}_{yz})$ -Orbital besetzt, so sollte man mit abnehmender Temperatur Orbitalordnung bzw. eine Jahn-Teller-Verzerrung für  $\text{SrFeO}_2$  beobachten.<sup>[21]</sup> Dies ist allerdings nicht der Fall.  $\text{SrFeO}_2$  zeigt keinerlei strukturelle Instabilität, und die Raumgruppe  $P4/mmm$  bleibt bis  $4.2 \text{ K}$  erhalten, was auch durch  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie bestätigt wurde.<sup>[8]</sup> Darüber hinaus ist die Besetzung der  $(\text{d}_{xz}, \text{d}_{yz})$ -

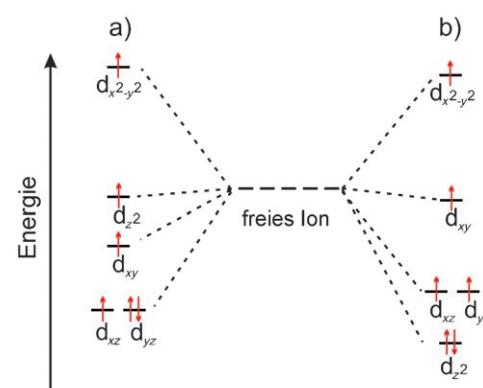


Abbildung 4. a) Angenommenes<sup>[8]</sup> und b) berechnetes<sup>[23]</sup> Diagramm der Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale eines quadratisch-planar koordinierten  $\text{Fe}^{2+}$  mit High-Spin- $\text{d}^6$ -Konfiguration in  $\text{SrFeO}_2$ .

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

Die rätselhaften und ungewöhnlichen strukturellen und magnetischen Eigenschaften von SrFeO<sub>2</sub> verlangen nach einer Erklärung, und kurz nachdem die Publikation von Tsujimoto et al. erschienen war,<sup>[8]</sup> wurden die magnetischen Eigenschaften von SrFeO<sub>2</sub> durch Bandstrukturrechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Berechnungen der Gesamtenergie zur Ermittlung der Spinaustauschwechselwirkungen untersucht.<sup>[23]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass das Down-Spin-Fe-3d-Elektron das *nicht*-entartete d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Niveau und nicht, wie angenommen, das entartete (d<sub>xz</sub>,d<sub>yz</sub>)-Niveau besetzt (Abbildung 4b). Offensichtlich ist in der schichtartigen Struktur von SrFeO<sub>2</sub> die Energie des d<sub>z<sup>2</sup></sub>-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 SrFeO<sub>2</sub> ist.<sup>[23]</sup>

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das neue Schichtferrat(II) SrFeO<sub>2</sub> nicht nur eine ungewöhnliche Struktur mit quadratisch-planar koordiniertem Fe<sup>2+</sup> hat, sondern auch exotische magnetische und elektronische Eigenschaften aufweist. Die hohe Beweglichkeit der Atome in Verbindungen des Systems SrFeO<sub>2</sub>/SrFeO<sub>2.5</sub> bei relativ niedrigen Temperaturen weist darauf hin, dass Varianten von SrFeO<sub>2</sub> möglicherweise geeignet sind, die Arbeitstemperaturen von Brennstoffzellen, Membranen zur Sauerstoffabtrennung und Sensormaterialien zu reduzieren. Es erscheint auch vielversprechend, die Möglichkeiten einer Löcherdotierung innerhalb der FeO<sub>2</sub>-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. Oxoferrate(I), wie K<sub>3</sub>FeO<sub>2</sub>,<sup>[24]</sup> sind ebenfalls bekannt, sodass auch Elektronendotierung in SrFeO<sub>2</sub> durch Substitution von Sr mit einem dreiwertigen Metall wie La denkbar wäre. Bei solchen Materialien, die sich von SrFeO<sub>2</sub> 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 und 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 und 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. Damljanovic, 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.