

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА
В ПЕРОВСИТАХ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3-y}$ ($x=0-0.5$) МЕТОДОМ
ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА**

© 2016 г. А.О. МАКАРОВА, В.С. ПОКАТИЛОВ, Е.Ф. ПЕВЦОВ,
В.В. ПОКАТИЛОВ, В.В. КИТАЕВ*

Московский технологический университет (МИРЭА),
*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону
e-mail: a.o.konovalova@gmail.com

Перовскиты системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_0\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.5$) привлекают большое внимание исследователей. При замещении трехвалентных ионов лантана на двухвалентные ионы стронция происходит ряд магнитных переходов, обусловленных изменением спинового состояния ионов кобальта [1,2]. Кобальтиты являются перспективными материалами для практических применений, например как материалы, обладающие большим значением магнитосопротивления и эффекта Холла [3]. В работах [1 -3] обнаружено, что замещение ионов La^{3+} на Sr^{2+} существенно изменяет электрические и магнитные свойства. Замещение трехвалентных ионов лантана La^{3+} с ионным радиусом ($R(\text{La}^{3+})=1.36 \text{ \AA}$) на двухвалентные ионы стронция Sr^{2+} с большим ионным радиусом ($R(\text{Sr}^{2+}) = 1.46 \text{ \AA}$) приводят к появлению решеточных искажений, например, за счет изменение длин и углов связей Fe-O-Co, Fe-O-Fe, Co-O-Co. Прямым методом диагностики локальных структурных неоднородностей является метод эффекта Мёссбауэра (ЭМ). Целью представленной работы являлось исследование влияния замещения ионов La^{3+} ионами Sr^{2+} на локальные структурные состояния ионов железа в перовскитах системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0.00, 0.15, 0.25, 0.30$ и 0.50) методом эффекта Мёссбауэра на примесных ядрах ^{57}Fe .

Поликристаллические образцы системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0.00, 0.15, 0.25, 0.30$ и 0.50) были приготовлены методом твердотельной керамической технологии на воздухе. Стехиометрическая смесь указанных составов из сухих высокочистых (не хуже 99.9%) La_2O_3 , Co_3O_4 , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ и SrCO_3 тщательно перемешивалась, перетиралась и прессовалась в таблетки, которые отжигались при температуре 950°C в течение 48 часов с двукратным промежуточным перетиранием. Затем охлаждались с печью до комнатной температуры, перетирались, прессовались в таблетки и отжигались при 1250°C 48 часов.

Рентгенографический анализ образцов проводился на дифрактометре фирмы Rigaku при комнатной температуре. Все образцы, за исключением образца с содержанием стронция $x = 0.15$, являлись однофазными. В образце $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ была обнаружена малая примесная фаза и ее природа не определялась. Образцы с содержанием стронция $x = 0 - 0.25$, имели ромбоэдрическую структуру с параметрами решетки, которые слегка увеличиваются при росте содержания стронция от $a = 5.36 \text{ \AA}$ и $c = 13.17 \text{ \AA}$ при $x = 0.00$ до $a = 5.386 \text{ \AA}$ и $c = 13.20 \text{ \AA}$ при $x = 0.25$. Образец $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ имел кубическую структуру с параметром решетки $a = 5.40 \text{ \AA}$. Согласно литературным данным в стехиометрических образцах, приготовленных по технологии, описанной выше, дефицит по кислороду в перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02-y}\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.15, 0.25, 0.30$ и 0.50) лежит в пределах $y = \pm 0.03$. Отсутствие дефицита кислорода, который мог бы быть в этих образцах при замещении La^{3+} на Sr^{2+} объясняется образованием ионов Co^{4+} .

Измерения эффекта Мёссбауэра на примесных ядрах ^{57}Fe выполнены при комнатной температуре в геометрии поглощения на спектрометре MS1104em (НИИ Физики, г. Ростов-на-Дону) с источником $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ активностью 40 мКи. Калибровка мёссбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя $\alpha - \text{Fe}$. Обработка мессбауэровских спектров проводилась в приближении лоренцевской формы линии методом наименьших квадратов по программе DISTRI-M (многоядерное восстановление распределения сдвигов мёссбауэровских линий $P(\delta)$ и квадрупольных смещений $P(\epsilon)$ ($\epsilon = Q/2$, Q - квадрупольное расщепление) из пакета программ MStools [4].

Мессбауэровские спектры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0.00, 0.15, 0.25, 0.30$ и 0.50). Особенности спектров состоят в том, что при замещении ионов висмута на ионы стронция при росте содержания стронция ширина спектра на уровне 0.5 максимума поглощения уменьшается, однако наблюдается значительное уширение спектров на уровне «хвостов». Мессбауэровские спектры неоднородны и сложно уширены. Для поиска наиболее вероятных состояний ионов железа и средних значений их сверхтонких параметров в неоднородно уширенных спектрах ионов железа использовалась программа DISTRI-M. Из данных $P(\delta)$ и $P(\epsilon)$ получены средние значения $\bar{\delta}_{\text{av}}$ и ϵ_{av} , а также ширины распределений G и они приведены табл. 1.

Таблица 1

Средние значения сдвигов линий $\bar{\delta}_{\text{av}}$, квадрупольных смещений ϵ_{av} и ширины спектров, полученных из распределений сдвигов и квадрупольных смещений в перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.15$ и 0.25) при комнатной температуре

| Образец | $\bar{\delta}_{\text{av}} (\pm 0.005)$, мм/с | $\epsilon_{\text{av}} (\pm 0.005)$, мм/с | $G, (\pm 0.01)$, мм/с |
|--|---|---|------------------------|
| $\text{LaCo}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ | 0.354 | 0.036 | 0.43 |
| $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ | 0.349 | 0.042 | 0.40 |
| $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ | 0.263 | 0.069 | 0.30 |
| $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ | 0.179 | 0.122 | 0.28 |

Из табл. 1 видно, что при увеличении количества стронция $\bar{\delta}_{\text{av}}$ уменьшается, а ϵ_{av} увеличивается. Валентное состояние ионов железа остается трехвалентным для составов $x = 0.00, 0.15, 0.25$ и, вероятно, промежуточным валентным состоянием (+3.5) для $x = 0.50$. Локальное структурное состояние изменяется от числового октаэдрического ($x = 0.00, 0.15, 0.25$) до пирамидального при $x = 0.50$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№14-02-01147а), МинобрНауки РФ (госзадание проект 2014 № 3.1137 и 2014/112 №35).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abbate M., Feggle J.C., Fujimiri A., Tjeng L.H., Chen C.T., Potze R., Savatzky G.A., Eisak H., Uchida I, S. Electronic structure and spin-state transition of LaCoO_3 // Phys. Rev. B — 1993, V.47, p. 16124-16130.
2. Nam D.N.H., Jonason K., Nordblad P., Khiem N.X. Phuc N.V. Coexistence of ferromagnetic and glassy behavior in the $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ perovskite compound // Phys. Rev. B — 1999, V.59, p. 4189-4194.
3. Briceno G., Chang H., Sun X., Schuitz P.G., Xiang X.-I. A class of cobalt oxide magnetoresistance materials discovered with combinatorial synthesis // Science — 1995, V.270, p. 273-275.
4. Пусаков. В.С. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. — Алматы: изд-во института ядерной физики НЯЦ, 2000. — 430 с.