

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕР ^{57}Fe В ЗАМЕЩЕННЫХ КОБАЛЬТИТАХ $\text{ScCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.4$)

Я. С. Глазкова^{a*}, А. В. Соболев^a, В. И^{b**}, А. А. Белик^b, И. А. Пресняков^a

^a Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
199991, Москва, Россия

^b Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science (NIMS),
Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

Поступила в редакцию 1 ноября 2017 г.

Представлены результаты мессбауэровского исследования ядер ^{57}Fe в кобальтитах $\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-3/2y}$ ($x = 0.05, 0.4$; $y = 0.1, 0.2$). Данные мессбауэровских спектров, а также расчеты параметров тензора градиента электрического поля показали, что катионы Fe^{3+} не только занимают характерные для них позиции с октаэдрической кислородной координацией, но и также частично замещают катионы Sc^{3+} в полиэдрах (ScO_n) с высоким координационным числом ($n = 8-12$). Характер распределения катионов железа по двум позициям зависит от состава исследуемых кобальтитов. В отличие от катионов Co^{3+} , в обеих позициях катионы Fe^{3+} стабилизируются в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$). Анализ магнитной сверхтонкой структуры спектров ^{57}Fe , измеренных при $T < T_N$, показал, что в октаэдрической подрешетке кобальтитов $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.85}$ и $\text{Sc}_{0.8}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ могут образовываться магнитоупорядоченные микрокластеры, обогащенные железом. В случае $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$ большая часть железа остается в парамагнитном состоянии вплоть до самых низких температур.

DOI: 10.7868/S0044451018040090

1. ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью перовскитоподобных кобальтитов RCoO_3 ($\text{R} = \text{PЗЭ}, \text{Y}$), содержащих катионы $\text{Co}(\text{III})$, является энергетическая близость низкоспинового $\text{Co}^{3+}(\text{LS}, S = 0)$ и высокоспинового $\text{Co}^{3+}(\text{HS}, S = 2)$ состояний, что приводит к обратимым фазовым переходам $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$, которые сопровождаются изменениями кристаллической структуры и характера проводимости этих соединений. Температуры фазовых переходов $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$ в существенной степени зависят от отношения внутриатомной обменной энергии и энергии расщепления кристаллическим полем, которая определяется геометрией полиэдров (CoO_6) и степенью эффективности косвенных взаимодействий $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$. В свою очередь, оба этих структурных параметра оказываются очень «чувствительными» к ионному радиусу РЗЭ. Известно большое количество работ, где была установлена корреляция между размером катионов

R^{3+} и многими электрофизическими и магнитными характеристиками данного семейства кобальтитов [1–3].

Недавно было показано, что использование в процессе синтеза перовскитоподобных оксидов ACoO_3 и AFeO_3 ($\text{A} = \text{Sc}, \text{In}$) высокого давления позволяет стабилизировать в их структурах небольшие катионы Sc^{3+} и In^{3+} в кислородных полиэдрах $(\text{ScO}_n)^{m-}$ и $(\text{InO}_n)^{m-}$ с высокими координационными числами ($n = 8-12$) [4–6]. Локализация катионов Sc^{3+} и In^{3+} в не характерных для них «просторных» полиэдрах $(\text{AO}_n)^{m-}$ с высокими координационными числами приводит к иному, нежели в изоструктурных оксидах редкоземельных элементов ($\text{R} = \text{PЗЭ}$), характеру искажения перовскитоподобной структуры. Подобные изменения структуры могут в существенной степени повлиять на функциональные характеристики ферритов-кобальтитов $\text{AFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Sc}, \text{In}$). Однако из-за больших трудностей синтеза этих необычных соединений в литературе практически полностью отсутствует какая-либо информация об их структурных и электрофизических свойствах. Недавние исследования показали, что в рассматриваемых

* E-mail: janglaz@bk.ru

** W. Yi

перовскитах возможна частичная «инверсия» положений близких по размеру катионов A^{3+} ($= Sc, In$) и M^{3+} ($= Fe, Co$), т. е. катионы переходных металлов (M^{3+}) локализуются в двух принципиально разных с точки зрения симметрии анионного окружения и числа магнитных соседей позициях структуры AMO_3 [4]. Данное обстоятельство позволяет предположить, что физические характеристики этих соединений также будут отличаться от перовскитов, образуемых редкоземельными металлами.

В нашей недавней работе [4] были представлены результаты исследования нового перовскита $ScCoO_3$, синтезированного при высоких давлениях и температурах (6 ГПа, 1570 К) [4]. Проведенные исследования показали, что состав кобальтита $ScCoO_3$, а также ряда железосодержащих твердых растворов на его основе $ScCo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x \approx 0.05-0.8$), отклоняется от стехиометрического:



где $y \approx 0.05-0.11$, т. е. в позициях Sc^{3+} стабилизируется часть переходных металлов (Co, Fe). Таким образом, образцы $ScCo_{1-x}Fe_xO_3$, состав которых изначально закладывается, исходя из стехиометрического соотношения $[Sc]/[Fe,Co] = 1$, всегда содержат некоторое количество примесной фазы Sc_2O_3 и характеризуются высокой степенью нестехиометрии в подрешетке скандия. Магнитные измерения показали, что катионы Co^{3+} в позициях В структуры $ScCoO_3$ находятся в низкоспиновом состоянии (LS), тогда как замещающие скандий — в высокоспиновом (HS) [4].

В настоящей работе для исследования валентного состояния и структуры локального окружения ионов железа в замещенных кобальтитах-ферритах $Sc_{1-y}Co_{1-x}Fe_xO_{3-3/2y}$ ($x = 0.05, 0.4; y = 0.1, 0.2$) используется мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe . На основании проведенных нами исследований удалось показать, что большая часть катионов Fe^{3+} локализуется в позициях скандия с высоким координационным числом. Установлено, что характер распределения железа по двум разным позициям зависит от катионного состава x исследуемых оксидов. В отличие от катионов Co^{3+} , для обеих позиций катионы железа стабилизируются в высокоспиновом состоянии.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кобальтиты с общим составом $Sc_{1-y}Co_{1-x}Fe_xO_{3-3/2y}$ ($x = 0.05, 0.4; y = 0.1, 0.2$)

были получены из стехиометрической смеси оксидов Sc_2O_3 (99.9%), Co_3O_4 (99.9%), Fe_2O_3 (99.999%), а также перхлората $KClO_4$, использовавшегося в качестве «внутреннего» источника кислорода. Мольное соотношение исходных оксидов выбиралось с учетом того, что в процессе синтеза часть скандия не входит в структуру конечного образца, а выделяется в виде оксида. Для состава с низким содержанием железа ($x = 0.05$) использовался изотопно-обогащенный оксид железа $^{57}Fe_2O_3$ (95.5%). Синтез проводился в аппарате высокого давления belt-типа при давлении 6 ГПа. Образцы в золотых капсулах нагревались до $T = 1600$ К за 10 мин, отжиг проводился в течение 2 ч, затем образцы закаливались до комнатной температуры и медленно снижалось давление. Образовавшийся в результате разложения $KClO_4$ хлорид KCl удалялся дистиллированной водой.

Рентгеновская съемка образцов выполнялась на дифрактометре RIGAKU Miniflex600 (CuK_α -излучение, интервал измерений: $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с шагом 0.02° , время экспозиции составляет 1 мин/градус). Дифрактограммы всех синтезированных образцов были охарактеризованы в рамках пространственной группы $Pnma$. Полученные структурные параметры полностью соответствуют литературным данным [4]. Образец состава $Sc_{0.9}Co_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_{2.85}$ был однофазный, однако образец $Sc_{0.9}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.85}$ содержал примесь Sc_2O_3 , поэтому состав последнего образца был сдвинут в сторону еще большего дефицита скандия и образец с составом $Sc_{0.8}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.7}$ оказался однофазным. Следует подчеркнуть, что структурные исследования показали, что во всех исследуемых образцах нет катионных и кислородных вакансий, а их формулы с общим составом $Sc_{0.9}Co_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_{2.85}$ и $Sc_{0.9}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.85}$ могут быть записаны как $(Sc_{0.95}M_{0.05})MO_3$ соответственно с $M = Co_{0.95}^{57}Fe_{0.05}$ и $M = Co_{0.6}Fe_{0.4}$. Состав $Sc_{0.8}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.7}$ может быть представлен как $(Sc_{0.89}M_{0.11})MO_3$ с $M = Co_{0.6}Fe_{0.4}$.

Магнитные свойства образцов $Sc_{0.9}(Co_{0.6}Fe_{0.4})O_{2.85}$ и $Sc_{0.8}(Co_{0.6}Fe_{0.4})O_{2.7}$ измерялись на магнитометре Quantum Design MPMS-XL. Температурные зависимости χ^{-1} были измерены в полях 100 Э и 70000 Э в режимах ZFC и FCC (при охлаждении) в интервале температур 2–400 К. Полевые зависимости M были измерены при $T = 2$ К в интервале полей $-70-70$ кЭ.

Измерения мессбауэровских спектров на ядрах ^{57}Fe проводились на спектрометре электродинамического типа MS-1104Em, работающем в режиме по-

стоянных ускорений. Анализ и модельная аппроксимация спектров осуществлялись с помощью программного комплекса SpectrRelax [7]. Сдвиги мессбауэровских спектров приведены относительно α -Fe при комнатной температуре.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В больших магнитных полях между кривыми, измеренными в режимах ZFC и FCC, не было никакого различия (рис. 1а). С небольшими отклонениями зависимости $\chi^{-1}(T)$ подчиняются закону Кюри-Вейсса. Таким образом, из кривых $\chi^{-1}(T)$ при $H = 70$ кЭ невозможно однозначно установить температуру магнитного упорядочения. С другой стороны, кривые $\chi^{-1}(T)$ при 100 Э могут быть сильно подвержены влиянию магнитных примесей в количестве, не фиксируемом с помощью рентгенофазового анализа. Кривые $M(H)$, имеющие S-образную форму (рис. 1б), демонстрируют очень слабый гистерезис в широком полевом интервале, что характерно для спиновых стекол.

Мессбауэровский спектр образца $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$, измеренный при $T = 298$ К (рис. 2), состоит из двух дублетов Fe1 и Fe2, значения химических сдвигов ($\delta_{\text{Fe1}} < \delta_{\text{Fe2}}$) и квадрупольных расщеплений ($\Delta_{\text{Fe1}} < \Delta_{\text{Fe2}}$) которых соответствуют высокоспиновым (HS) катионам Fe^{3+} , занимающим в структуре данного соединения две кристаллографические позиции с различным анионным окружением. Можно предположить, что эти позиции соответствуют катионам Co^{3+} с октаэдрической кислородной координацией и катионам Sc^{3+} в окружении кислорода с координационным числом $n = 8-12$. Значения параметров дублета Fe1 ($\delta_{\text{Fe1}} = 0.32(1)$ мм/с и $\Delta_{\text{Fe1}} = 0.42(1)$ мм/с) хорошо согласуются с $\delta = 0.31-0.33$ мм/с и $\Delta = 0.38-0.50$ мм/с для катионов Fe^{3+} в позициях В структуры перовскитов $\text{RCo}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($R = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Lu}$) [8]. Принимая во внимание, что увеличение средних расстояний $\langle \text{Fe}-\text{O} \rangle$ обычно приводит к увеличению значений δ [9], дублет Fe2 с большим химическим сдвигом $\delta_{\text{Fe2}} = 0.45$ мм/с можно отнести к катионам $^{57}\text{Fe}^{3+}$, занимающим позиции скандия. Наблюдаемое при этом высокое значение квадрупольного расщепления $\Delta_{\text{Fe2}} = 1.26(1)$ мм/с указывает на очень низкую симметрию окружения катионов Fe^{3+} в позициях скандия. Для катионов 3d-металлов малых размеров, например, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , известны случаи замещения ими более крупных катионов с большими координационными

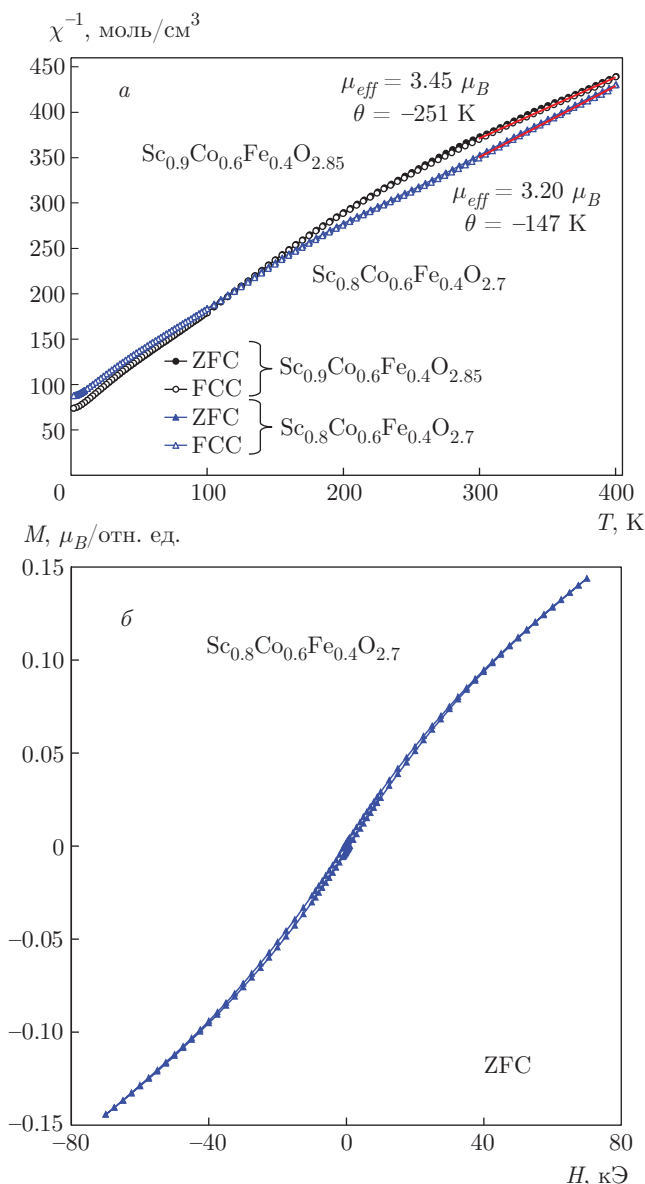
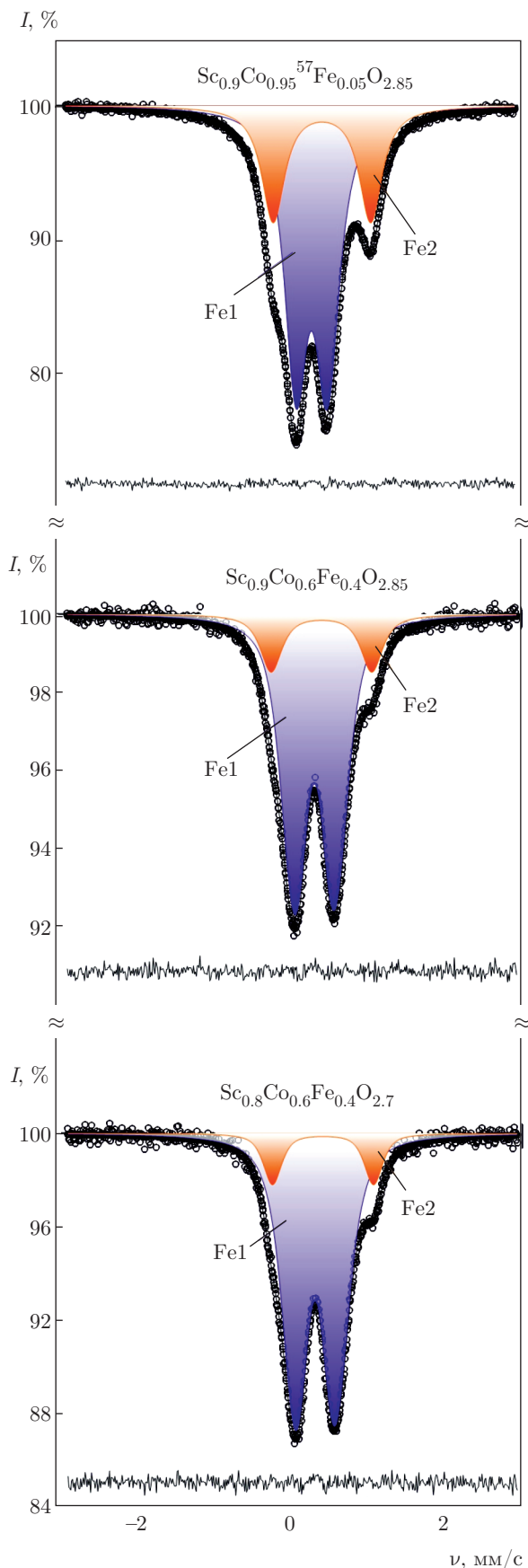


Рис. 1. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ кобальтитов $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.85}$ и $\text{Sc}_{0.8}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ в режимах ZFC и FCC в поле 70 кЭ (а) и изотермические кривые намагничивания $M(H)$ образца $\text{Sc}_{0.8}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ при $T = 2$ К (б)

числами [10]. Исходя из экспериментальных значений парциальных вкладов дублетов $I_2/I_1 > 0.4$, можно сделать вывод о том, что распределение катионов Fe^{3+} по двум позициям значительно отклоняется от статистического: около 30% катионов Fe^{3+} предпочтительно локализуются в позициях скандия (при статистическом распределении это количество не должно превышать 5%).



Для независимой проверки правильности предложенной нами кристаллохимической идентификации парциальных спектров Fe1 и Fe2 были рассчитаны решеточные вклады (\tilde{V}^{lat}) в тензор градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{57}Fe в обеих подрешетках. Результаты расчетов с использованием кристаллографических данных для незамещенного кобальтита ($\text{Sc}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{CoO}_3$ [4] показали, что для достижения наилучшего согласия с экспериментальными значениями $\Delta_{\text{Fe}i}$, помимо монополярного вклада \tilde{V}^{mon} , зависящего от параметров кристаллической решетки, необходимо учитывать дипольные вклады \tilde{V}^{dip} , которые параметрически зависят от дипольных моментов анионов p :

$$V_{ij}^{mon} = \sum_k Z_k(3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)/r_k^5,$$

$$V_{ij}^{dip} = \sum_k -3 [(x_{ik}p_{ik})(5x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)/r_k^7 - (x_{ik}p_{ik} + x_{jk}p_{jk})/r_k^5], \quad (2)$$

где x_{ik} (x_{jk}) и r_k — соответственно декартовы координаты и радиус-вектор k -го иона. Предполагалось, что проекция дипольного момента p_{ik} пропорциональна напряженности действующего на него электрического поля \mathbf{E} , создаваемого окружающими ионами:

$$p_{ik} = \sum_i \alpha_{ij}^k E_j^k, \quad (3)$$

где α_{ij}^k — компоненты тензора поляризуемости k -го иона. В наших расчетах допускалось, что отличную от нуля поляризуемость имеют анионы O^{2-} , а само значение поляризуемости α_0 является скалярной (изотропной) величиной, выступающей в качестве варьируемого параметра. В качестве наглядной иллюстрации на рис. 3 для двух позиций катионов Fe^{3+} представлены зависимости квадрупольных расщеплений

$$\Delta = (1 - \gamma_\infty)\epsilon Q V_{ZZ}(1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

от значения поляризуемости кислорода α_0 , где

$$\eta = (V_{YY} - V_{XX})/V_{ZZ}, \quad |V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$$

— параметр асимметрии ГЭП и $Q = 0.15$ барн [11] — квадрупольный момент ядра ^{57}Fe в возбужденном

Рис. 2. Мессбауэровские спектры кобальтитов $\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-3/2y}$ ($x = 0.05, 0.4$; $y = 0.1, 0.2$), измеренные при $T = 298$ К

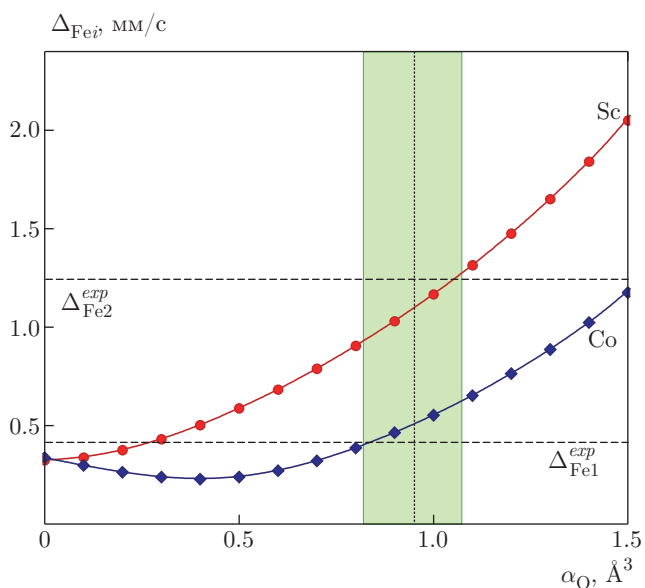


Рис. 3. Зависимости теоретических значений квадрупольных расщеплений Δ_{Fei} от значения поляризуемости кислорода α_O . Штриховыми линиями приведены экспериментальные значения Δ_{Fe1} и Δ_{Fe2}

состоянии, $\gamma_\infty = -9.14$ [11] — фактор антиэкранирования Штернхеймера. Из приведенных зависимостей видно, что наилучшего согласия с экспериментом для обеих позиций железа удастся достичь в диапазоне поляризуемостей $0.8 \text{ \AA}^3 \leq \alpha_O \leq 1.1 \text{ \AA}^3$ (для формальных зарядов $Z_O = -2$, $Z_{Sc} = +3$ и $Z_{Co} = +3$). Полученные значения α_O хорошо согласуются с литературными данными для других оксидов [12, 13]. Некоторый разброс значений α_O для двух позиций катионов железа в одном соединении может быть связан с практически неконтролируемыми локальными искажениями решетки кобальтита $ScCoO_3$, происходящими при внедрении в нее микроколичеств зондовых атомов ^{57}Fe . Однако даже с учетом небольших расхождений между экспериментальными (табл. 1) и теоретическими значениями $\Delta_B^{theor} = 0.51 \text{ мм/с}$ и $\Delta_A^{theor} = 1.10 \text{ мм/с}$ (предполагается одинаковое для Fe1 и Fe2 значение $\alpha_O \sim 0.95 \text{ \AA}^3$, см. рис. 3) проведенные расчеты убедительно демонстрируют, что предложенная модель корректно описывает экспериментальный спектр, а наблюдаемые парциальные спектры Fe1 и Fe2 соответствуют позициям железа в подрешетках A и B структуры $Sc_{0.9}Co_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_{2.85}$.

Увеличение содержания железа в образцах $Sc_{0.9}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.85}$ и $Sc_{0.8}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.7}$ не приводит к существенным изменениям мессбауэровских спектров, которые по-прежнему представляют

собой суперпозицию парциальных дублетов Fe1 и Fe2 (рис. 2). Однако в отличие от образца $Sc_{0.9}Co_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_{2.85}$, наиболее интенсивный дублет Fe1 значительно уширен, что может быть связано с появлением в локальном окружении Fe^{3+} подрешетки B различных конфигураций $\{nCo^{3+}, (6-n)Fe^{3+}\}$. С учетом этого спектры $Sc_{0.9}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.85}$ и $Sc_{0.8}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.7}$ были представлены в виде суперпозиции дублета Fe2 и распределения $p(\Delta_{Fe1})$ квадрупольных расщеплений, в котором предполагалась линейная зависимость между Δ_{Fe1} и δ_{Fe1} [14]. Для того чтобы можно было провести дальнейшие сравнения, аналогичным образом был аппроксимирован спектр кобальтита $Sc_{0.9}Co_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_{2.85}$. Из полученных распределений $p(\Delta_{Fe1})$ (рис. 4) были оценены средние значения $\langle \delta_{Fe1} \rangle$ и $\langle \Delta_{Fe1} \rangle$, а также относительные интенсивности I_i (табл. 1). Сопоставление данных для трех составов показывает, что изменение общего содержания железа не оказывает заметного влияния на сверхтонкие параметры (δ и Δ) обоих дублетов Fe1 и Fe2, в то время как их относительные интенсивности претерпевают существенные изменения. Для составов $Sc_{0.9}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.85}$ и $Sc_{0.8}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.7}$ распределение катионов Fe^{3+} по позициям A и B близко к статистическому (около 10%, если катионы железа статистически замещают скандий). В то же время, для состава $Sc_{0.9}Co_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_{2.85}$ полученное распределение $p(\Delta_{Fe1})$ имеет небольшую ширину и симметричный профиль, свидетельствуя тем самым о большей однородности ближайшего окружения катионов Fe^{3+} .

При понижении температуры до $T = 11 \text{ К}$ в спектрах кобальтитов $Sc_{0.9}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.85}$ и $Sc_{0.8}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.7}$ появляется зеемановская структура (рис. 5а), свидетельствующая о полном магнитном упорядочении катионов железа. Наблюдаемое значительное уширение компонент зеемановских секстетов указывает на неоднородность магнитного окружения железа. Основываясь на результатах модельной расшифровки парамагнитных спектров (рис. 2), согласно которым катионы Fe^{3+} занимают позиции двух типов, низкотемпературные спектры мы также представили в виде суперпозиции двух зеемановских компонент с такими же значениями I_{Fe1}/I_{Fe2} , как и при $T = 298 \text{ К}$. Наиболее интенсивный парциальный спектр Fe1, соответствующий катионам железа в октаэдрической подрешетке кобальтита, был аппроксимирован в виде распределения сверхтонких магнитных полей (H_{hf}) на ядрах ^{57}Fe . Профили полученных распределений $p(H_{hf})$ приведены на рис. 5б. С учетом того,

Таблица 1. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров кобальтитов $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$, $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.85}$ и $\text{Sc}_{0.8}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ при $T = 298 \text{ K}$

Соединение	Парциальный спектр	δ , мм/с	Δ , мм/с	Γ , мм/с	I , %
$\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$	Fe1	0.32(1)	0.42(1)	0.31(2)	69(1)
	Fe2	0.45(1)	1.26(1)	0.34(1)	31(1)
$\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.85}$	Fe1	0.32(1)*	0.54(1)*	0.24(2)	84(1)
	Fe2	0.42(1)	1.30(1)	0.36(1)	16(1)
$\text{Sc}_{0.8}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.7}$	Fe1	0.33(1)*	0.55(1)*	0.25(2)	88(1)
	Fe2	0.43(1)	1.30(1)	0.28(1)	12(1)

Примечание: δ — химический сдвиг, Δ — квадрупольное расщепление, Γ — ширина резонансной линии на полувысоте, I — относительная интенсивность, звездочкой отмечены средние значения $\langle\delta_{\text{Fe1}}\rangle$ и $\langle\Delta_{\text{Fe1}}\rangle$, полученные из функций распределения $p(\delta_{\text{Fe1}})$ и $p(\Delta_{\text{Fe1}})$.

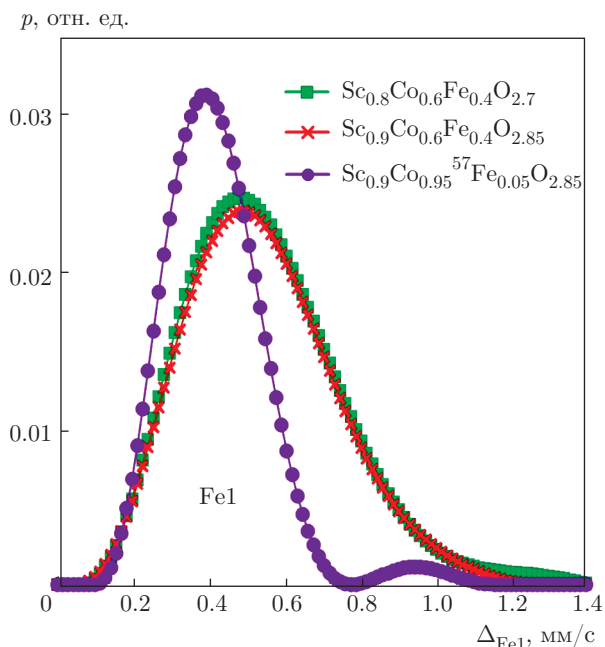


Рис. 4. Восстановленные функции распределений $p(\Delta_{\text{Fe1}})$ квадрупольных расщеплений Δ_{Fe1} парциального спектра Fe1 кобальтитов $\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-3/2y}$ ($x = 0.05, 0.4$; $y = 0.1, 0.2$)

что в октаэдрической подрешетке катионы Co^{3+} находятся в диамагнитном низкоспиновом (LS, $S = 0$) состоянии [4], наблюдаемое из спектров ядер ^{57}Fe магнитное упорядочение железа может быть связано с обменными взаимодействиями Fe1–O–Fe1, Fe1–O–Fe2 и Fe1–O–Co2 (где Co2 — высокоспиновые катионы Co^{3+} в полиэдрах $(\text{Co}^{3+}\text{O}_8)$ [4]). Широкие компоненты секстета Fe1, по-видимому, связаны

с наличием в ближайшем окружении октаэдрически координированных катионов Fe^{3+} различных конфигураций $\{n\text{Co}^{3+}, (6-n)\text{Fe}^{3+}\}$, где $0 \leq n \leq 1$. Предполагая случайное (статистическое) распределение катионов Co^{3+} и Fe^{3+} , мы рассчитали относительные вероятности $P_n^{(6-n)}(x)$ возможных конфигураций:

$$P_n^{(6-n)}(x) \propto x^{(6-n)}(1-x)^n \frac{6!}{(6-n)!n!}. \quad (4)$$

Результаты расчетов представлены на рис. 5б в виде гистограмм, наложенных на распределения $p(H_{hf})$. Плохое согласие расчетов с экспериментальными профилями $p(H_{hf})$ свидетельствует о значительном отклонении от статистического распределения катионов Fe^{3+} в исследуемых образцах. Учитывая, что магнитная сверхтонкая структура спектров ^{57}Fe возникает для составов кобальтитов с довольно высоким содержанием диамагнитных катионов Co^{3+} (LS), которые не могут принимать участия в обменных взаимодействиях с железом, можно предположить образование кластеров, обогащенных катионами железа. Аналогичный вывод был сделан в работе [15], в которой исследовались твердые растворы $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.7$). На основании магнитных измерений было показано, что для составов с $x < 0.4$ катионы Fe^{3+} предпочитают группироваться в виде изолированных друг от друга магнитных кластеров. Дальнейшее увеличение содержания железа ($x \geq 0.4$) приводит к превышению перколяционного порога и началу установления дальнего магнитного порядка.

Второй парциальный спектр Fe2, относящийся к катионам Fe^{3+} в позициях скандия, был представ-

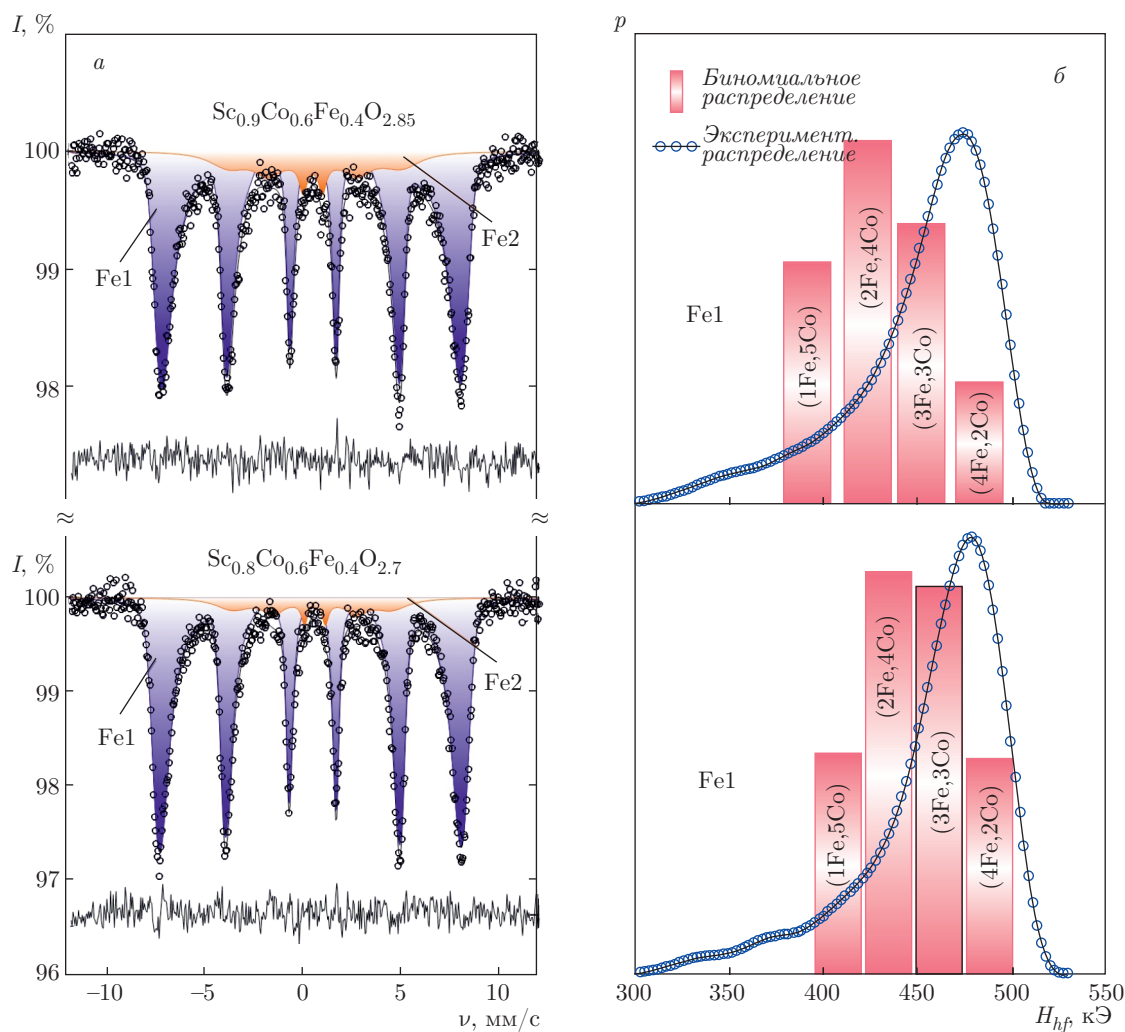


Рис. 5. Мессбауэровские спектры кобальтитов $Sc_{0.9}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.85}$ и $Sc_{0.8}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.7}$, измеренные при $T = 11 \text{ К}$ (а); восстановленные функции распределения $p(H_{hf})$ сверхтонких магнитных полей H_{hf} на ядрах ^{57}Fe для частичного спектра Fe1 (б)

лен в виде одиночной релаксационной зеемановской структуры. Мы использовали модель одноионной релаксации иона (single ion relaxation [16]), в которой предполагается стохастическая флуктуация магнитного момента катиона Fe^{3+} между шестью зеемановскими подуровнями $S_z = \{\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2\}$, возникающими в результате действия на катион Fe^{3+} эффективного молекулярного поля Вейсса. Подробное описание данной модели, использующейся ранее для описания мессбауэровских спектров многих систем с конкурирующими обменными взаимодействиями, можно найти в работах [16, 17]. В литературе практически полностью отсутствует информация о магнитном поведении микроколичеств переходных металлов в позициях А структуры перовскита. Од-

нако можно предположить, что из-за очень слабых обменных взаимодействий между подрешетками А и В (взаимодействия А–А отсутствуют) магнитные моменты оказавшихся в позициях А переходных металлов будут испытывать сильные тепловые флуктуации, частота которых может оказаться соизмеримой с частотой ларморовской прецессии ω_L ядерного спина \mathbf{I} вокруг направления сверхтонкого поля \mathbf{H}_{hf} на ядрах ^{57}Fe : $\omega_L \propto (\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{hf})/\hbar$ [18]. Возможно, что в нашем случае такое динамическое поведение проявляется в виде релаксационной зеемановской структуры (рис. 5а) с частотой спиновой релаксации Ω_S , относительной заселенностью соседних зеемановских уровней $p_{S_z/S_z \pm 1}$ и статическими сверхтонкими параметрами $\delta, \epsilon_Q, H_{hf}$, представлен-

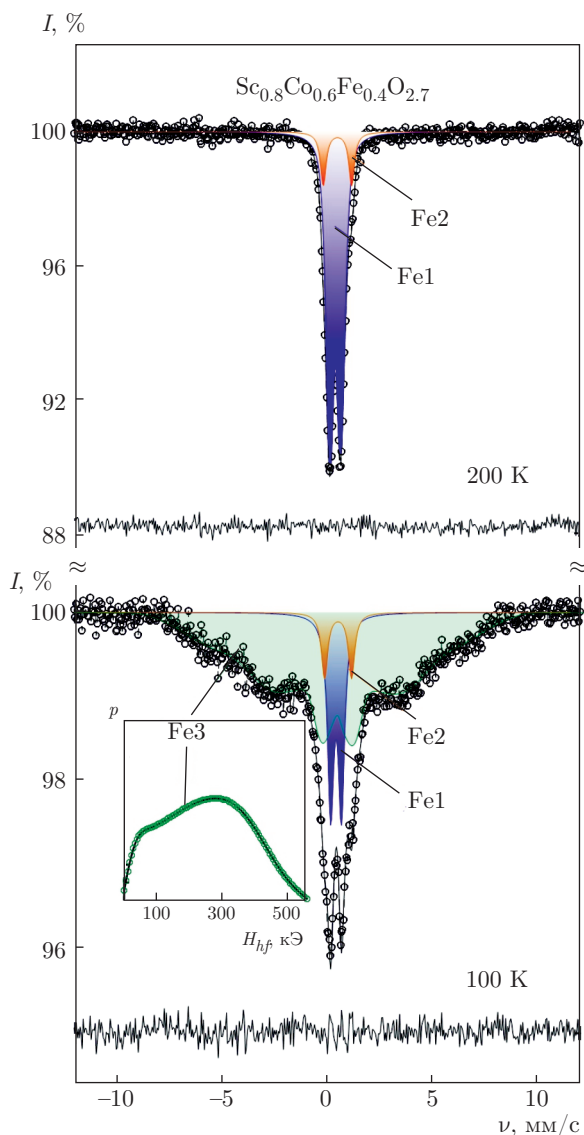


Рис. 6. Мессбауэровские спектры кобальтита $Sc_{0.8}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.7}$, измеренные при $T = 100$ К и $T = 200$ К; на вставке изображена восстановленная функция распределения $p(H_{hf})$ сверхтонких магнитных полей H_{hf} на ядрах ^{57}Fe для частичного спектра Fe3

ными в табл. 2. Следует однако подчеркнуть, что из-за небольшого вклада спектра Fe2 на фоне основного зеемановского секстета Fe1 мы не можем провести детальный анализ и предложить более полную его физическую интерпретацию. Более того, нельзя исключить формального представления этого частичного спектра как статического распределения сверхтонких магнитных полей, отражающего, как и в случае компоненты Fe1, магнитную неоднородность катионов Fe^{3+} в подрешетке А.

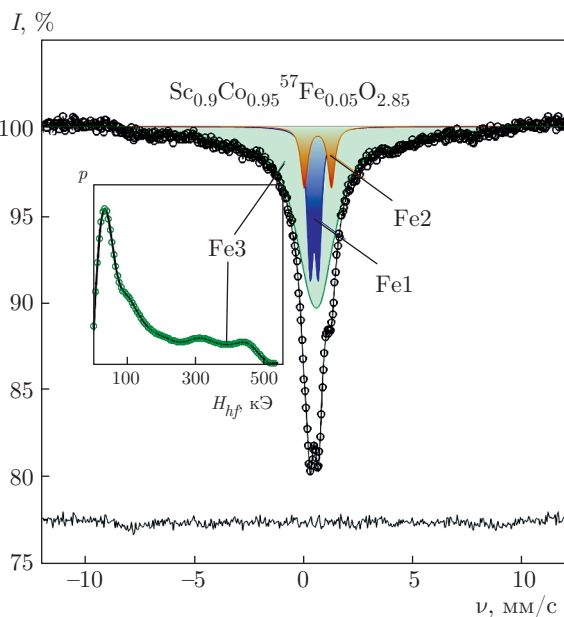


Рис. 7. Мессбауэровский спектр кобальтита $Sc_{0.9}Co_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_{2.85}$ при $T = 11$ К; на вставке изображена восстановленная функция распределения $p(H_{hf})$ сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe для частичного спектра Fe3

По мере повышения температуры спектры образцов с большим содержанием железа приобретают все более размазанную магнитную сверхтонкую структуру, на фоне которой постепенно появляются квадрупольные дублеты (рис. 6), близкие по своим параметрам к спектрам при $T = 298$ К (рис. 2). При $T > 200$ К спектр образца $Sc_{0.8}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.7}$ окончательно трансформируется в суперпозицию двух квадрупольных дублетов (рис. 6), свидетельствуя о переходе кобальтита в парамагнитное состояние.

В отличие от составов с большим содержанием железа, низкотемпературный спектр образца $Sc_{0.9}Co_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_{2.85}$ содержит два парамагнитных дублета Fe1 и Fe2 (рис. 7), которые по своим параметрам (табл. 3) соответствуют (с учетом температурного сдвига) спектру при $T = 298$ К (рис. 2). Этот результат согласуется с тем, что при малом содержании железа большая часть катионов Fe^{3+} содержит в своем окружении диамагнитные катионы Co^{3+} , оставаясь при низких температурах в парамагнитном состоянии. Присутствие же в спектре довольно большого вклада размазанной магнитной компоненты, представленной в виде распределения полей H_{hf} (рис. 7), свидетельствует о том, что даже при очень низкой концентрации катионы железа стремятся сегрегироваться, об-

Таблица 2. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров кобальтитов $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.85}$ и $\text{Sc}_{0.8}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ при $T = 11$ К (приведены данные для парциального спектра Fe2)

Соединение	δ , мм/с	ε_Q , мм/с	H_{hf} , кЭ	$\ln \Omega_S$	$p_{S_z/S_z \pm 1}$
$\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.85}$	0.53(1)	0.06(3)	370(1)	18.5(2)	0.61(2)
$\text{Sc}_{0.8}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.7}$	0.53(1)	-0.08(3)	370(1)	19.2(1)	0.57(2)

Примечание: ε_Q — квадрупольное смещение, H_{hf} — величина сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe , Ω_S — частота спиновой релаксации, $p_{S_z/S_z \pm 1}$ — относительная заселенность зеемановских уровней.

Таблица 3. Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$, измеренного при $T = 11$ К

Парциальный спектр	δ , мм/с	Δ , мм/с	Γ , мм/с	$\langle H_{hf} \rangle$, кЭ	I , %
Fe1	0.42(1)	0.42(1)	0.35(2)	—	17(1)
Fe2	0.57(1)	0.54(1)	0.39(3)	—	9(1)
Fe3	0.47(1)	-0.02(1)*	0.57(17)	150(4)	74(1)

Примечание. Звездочкой отмечено значение квадрупольного смещения ε_Q .

разу в структуре кобальтита микрокластеры. Согласно данным работы [15], при концентрации в образцах $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ железа $x < 0.4$ (ниже порога перколяции) микрокластеры остаются изолированными и, по-видимому, проявляют суперпарамагнитные свойства. Для $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$ понижение температуры может приводить к замедлению флуктуации намагниченности наибольших по размеру обогащенных железом кластеров, что проявляется в мессбауэровских спектрах в виде несформированной сверхтонкой магнитной структуры (рис. 7).

В заключение отметим, что стабилизация небольших катионов Fe^{3+} в позициях А перовскитоподобной структуры ABO_3 , а особенно их предпочтение занимать эти позиции при малых концентрациях железа, — довольно редкое и необычное явление. Соединения вида $(\text{Sc}_{1-y}\text{M}_y)\text{MO}_3$ являются пока единственными примерами такого поведения. Тем не менее в ряде работ, посвященных мессбауэровскому исследованию легированных ^{57}Fe двойных перовскитов $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, упоминается факт обнаружения части примесных катионов $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в позициях А', например, в $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ [19] и $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [20]. Однако в этих системах зондовые катионы Fe^{3+} замещают другие катионы переходных металлов (Cu^{2+} и Mn^{3+}) в квадратной кислородной

координации ($\text{A}'\text{O}_4$), что существенно отличается от полиэдров AO_8 – AO_{12} в рассматриваемых нами перовскитах $\text{ACo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мессбауэровские данные для кобальтитов-ферритов $\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-3/2y}$ показывают, что наряду с ранее установленным частичным замещением катионами Co^{3+} более крупных катионов Sc^{3+} также происходит стабилизация части катионов Fe^{3+} в подрешетке скандия. Для образца с малым содержанием железа $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$ распределение катионов Fe^{3+} значительно отклоняется от статистического (около 30% катионов ^{57}Fe стабилизируется в подрешетке скандия). При увеличении содержания железа происходит перераспределение катионов Fe^{3+} между двумя позициями. В отличие от катионов Co^{3+} , все катионы железа локализируются исключительно в высокоспиновом состоянии. Анализ магнитной структуры спектров ^{57}Fe показал, что в октаэдрической подрешетке кобальтитов $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.85}$ и $\text{Sc}_{0.8}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ происходит образование обогащенных железом магнитоупорядоченных кластеров. В случае $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$ большая часть железа остается в парамагнитном состоянии вплоть до самых низких температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 16-33-00760, 16-03-01065).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, C. de la Callea et al., *J. Mater. Chem.* **16**, 1555 (2006).
2. A. Patil, S. C. Parida, S. Dash et al., *Thermochim. Acta* **465**, 25 (2000).
3. M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji et al., *Phys. Rev. B* **77**, 094402 (2008).
4. W. Yi, I. A. Presniakov, A. V. Sobolev et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 024801 (2015).
5. K. Fujita, T. Kawamoto, I. Yamada et al., *Chem. Mater.* **28**, 6644 (2016).
6. K. Fujita, T. Kawamoto, I. Yamada et al., *Inorg. Chem.* **56**, 11113 (2017).
7. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).
8. И. А. Пресняков, Частное сообщение.
9. F. Menil, *J. Phys. Chem. Sol.* **46**, 763 (1985).
10. I. Levin, V. Krayzman, J. C. Woicik et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 052904 (2010).
11. D. P. E. Dickson and F. J. Berry, *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1986).
12. C. A. Taft, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **10**, L369 (1977).
13. A. V. Sobolev, V. S. Rusakov, A. S. Moskvin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 275803 (2017).
14. В. С. Русаков, *Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем*, Алматы (2000).
15. D. V. Karpinsky, I. O. Troyanchuk, K. Bärner et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 7219 (2005).
16. M. Blum and J. A. Tjon, *Phys. Rev.* **165**, 456 (1968).
17. S. C. Bhargava, *Phys. Rev. B* **58**, 3240 (1998).
18. P. Gütllich, E. Bill, and A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Fundamentals and Applications*, Springer (2011).
19. I. Yamada, K. Takata, N. Hayashi et al., *Angew. Chem. Int. Edn.* **47**, 7032 (2008).
20. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, T. V. Gubaidulina et al., *Phys. Rev. B* **76**, 214407 (2007).