

08,05

## Особенности магнитных состояний примесных ионов железа в перовските $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$

© В.С. Покатилов<sup>1</sup>, В.С. Русаков<sup>2</sup>, А.О. Макарова<sup>1</sup>, В.В. Покатилов<sup>1</sup>, М.Е. Мацнев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: pokatilov@mirea.ru

(Поступила в Редакцию 6 июля 2015 г.)

Однофазные поликристаллические образцы  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  были приготовлены методом твердотельной керамической технологии. Полученные образцы имели ромбоэдрическую структуру (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). Исследования перовскита  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  методом мессбауэровской спектроскопии на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в области температур 5–293 К показали, что в области температур 100–210 К имеет место суперпарамагнитная релаксация. Измерены параметры сверхтонких взаимодействий (сверхтонкие поля, сдвиги линий и квадрупольные смещения), энергия анизотропии, оценены частоты релаксации магнитных моментов ионов железа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-02-01147.

### 1. Введение

В настоящее время большое внимание исследователей привлекает система перовскитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0-0.5$ ). В этих перовскитах обнаружено огромное магнитосопротивление и большое значение эффекта Холла [1]. При низких температурах  $\text{LaCoO}_3$  является антиферромагнетиком и полупроводником. Ионы трехвалентного кобальта  $\text{Co}^{3+}$  находятся в низкоспиновом состоянии ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $S = 0$ ), так как щель между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями мала [2,3]. При более высоких температурах часть ионов кобальта за счет тепловой энергии переходят в высокоспиновое состояние  $\text{Co}^{4+}$  ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S = 2$ ) [2,3]. В работах [4–7] обнаружено, что замещение ионов  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к значительным изменениям электрических и магнитных свойств, к образованию дополнительно ионов  $\text{Co}^{4+}$ , к образованию магнитных наноразмерных областей [7].

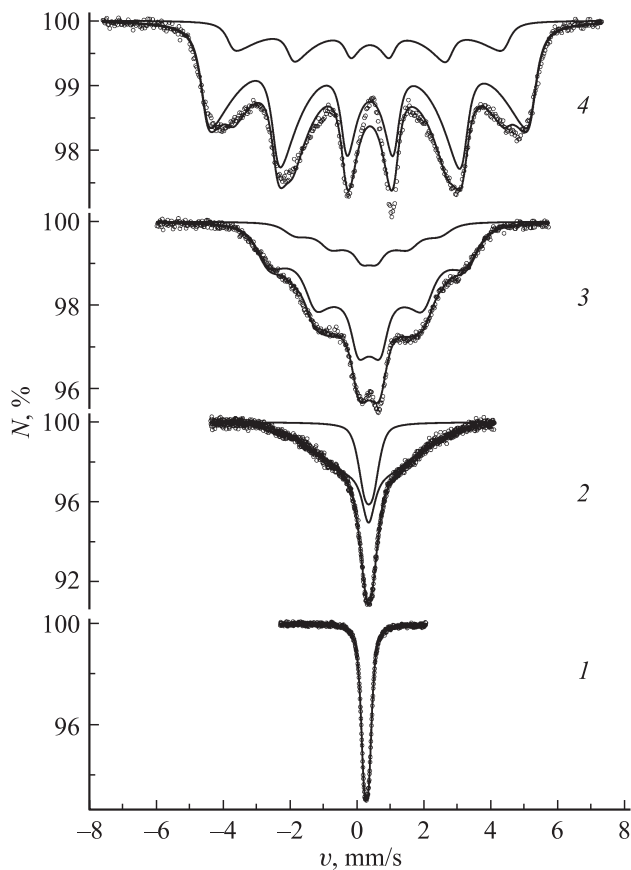
Методом мессбауэровской спектроскопии были исследованы локальные состояния примесных ионов железа, замещающих ионы кобальта в перовскитах  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  [8] и  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  [9]. В этих работах для анализа спектров использовался формально-математический подход, основанный на восстановлении распределений сверхтонких магнитных полей (СТМП). Было обнаружено, что в области температур, близких к температуре магнитного фазового перехода, спектры имеют характерные признаки, указывающие на релаксационные процессы — размытие мессбауэровских спектров, спектры в виде перевернутых пьедесталов. Наблюдаемые особенности спектров указывали на существование в этих перовскитах процессов суперпарамагнитной релаксации [8,9]. Однако анализ мессбауэровских спектров и сверхтонких параметров с учетом релаксационных эффектов в этой

системе перовскитов в литературе не проводился. Цель представленной работы — диагностика магнитных состояний примесных атомов железа в перовските  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  методом мессбауэровской спектроскопии на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  с целью получения информации о сверхтонких параметрах и физических константах с учетом релаксационных эффектов.

### 2. Экспериментальные данные и их обсуждение

Поликристаллические образцы  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  были приготовлены методом твердотельной керамической технологии. Полученные образцы, как показали рентгеновские измерения, были однофазны и имели ромбоэдрическую структуру (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) с параметрами  $a = 5.444 \text{ \AA}$  и  $c = 13.174 \text{ \AA}$ , что согласуется с литературными данными [7,10]. Измерения спектров ядерного гамма резонанса (эффекта Мессбауэра) на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  проводились на мессбауэровском спектрометре Ms1100Em в области температур 100–293 К. В качестве мессбауэровского источника использовался изотоп  $^{57}\text{Co}$  в Rh-матрице. Обработка мессбауэровских спектров осуществлялась с помощью программы SpectrRelax [11].

На рис. 1 представлены в качестве примеров мессбауэровские спектры, измеренные при температурах 100–293 К. При комнатной температуре спектр содержит одиночный дублет с параметрами: сдвигом мессбауэровских линий, равным  $\delta = 0.263 \pm 0.008 \text{ mm/s}$ , и квадрупольным смещением  $\varepsilon = 0.072 \pm 0.009 \text{ mm/s}$ . Эти данные показывают, что при комнатной температуре ионы железа находятся в одном кристаллографическом состоянии с параметрами сверхтонких взаимодействий,



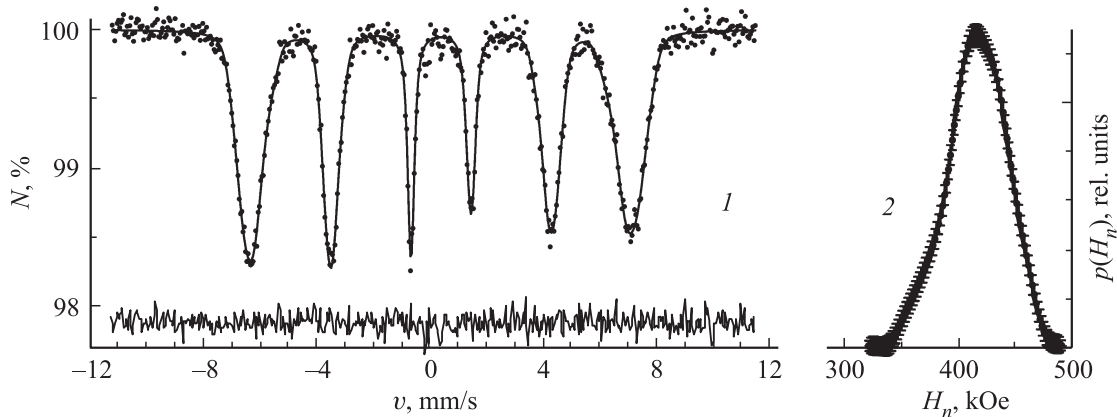
**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры (экспериментальные точки) перовскита  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ , измеренные при температурах 293 К (1), 200 К (2), 190 К (3), 160 К (4). Сплошные линии — результаты обработки мессбауэровских спектров по программе SpectrRelax.

характерными для трехвалентных ионов железа в октаэдрическом кислородном окружении. Экспериментальные спектры в области температур  $215 \text{ К} \leq T \leq 293 \text{ К}$  также описывались одним парамагнитным дублетом

с постоянным (в пределах ошибки) значением квадрупольного смещения  $\varepsilon = 0.072 \pm 0.009 \text{ mm/s}$ , а сдвиг мессбауэровской линии  $\delta$  при уменьшении температуры возрастает до  $0.314 \pm 0.001 \text{ mm/s}$  при 210 К.

На рис. 2 представлен мессбауэровский спектр исследуемого образца, измеренный при 5.2 К и восстановленное из спектра распределение СТМП  $p(H_n)$ . Распределение  $p(H_n)$  асимметричное. Модельная обработка спектра двумя парциальными спектрами, соответствующих двум магнитным состояниям примесных ионов железа показала, что ширина парциальных спектров очень высока и составляла  $\Gamma = 0.6\text{--}0.8 \text{ mm/s}$ , что указывает на широкое распределение локальных магнитных состояний примесных ионов железа. Среднее СТМП равно  $(H_n)_{av} = 414 \pm 1 \text{ kOe}$  при 5.2 К.

В области температур  $100 \text{ К} \leq T \leq 210 \text{ К}$  мессбауэровские спектры имеют сложную структуру. Необходимо отметить, что форма мессбауэровских спектров указывает на релаксационные процессы в перовските  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  в диапазоне температур 100–210 К. Такая форма мессбауэровских спектров характерна для атомов железа в суперпарамагнитном состоянии в магнитных наночастицах [12,13]. Анализ экспериментальных мессбауэровских спектров, определение значений параметров сверхтонких взаимодействий и релаксационных свойств в области температур  $100 \text{ К} \leq T \leq 212 \text{ К}$  были проведены в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации при помощи программ SpectrRelax [11]. Как следует из спектров в области температур  $200 \text{ К} < T < 210 \text{ К}$  наблюдается существование двух фаз: парамагнитной и магнитоупорядоченной, а в области температур 100–190 К — двух магнитоупорядоченных фаз. Отношение интенсивностей этих двух состояний примесных ионов железа в перовските получалось равным 80:20 ( $\pm 3$ ) в области температур 100–210 К. Эти две магнитные фазы с разными сверхтонкими магнитными полями на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , обусловлены ионами железа, которые нахо-



**Рис. 2.** 1 — мессбауэровский спектр (экспериментальные точки) образца  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ , измеренный при температуре 5.2 К; сплошные линии — результаты обработки с помощью программы SpectrRelax. 2 — восстановленное из мессбауэровского спектра распределение СТМП  $p(H_n)$ .

дятся в двух магнитных микрообластях, обогащенных и обедненных двухвалентным стронцием [например, 6, 7].

Для описания наблюдаемых изменений мессбауэровских спектров была использована многоуровневая релаксационная модель [13], основанная на квантово-механическом описании однородно намагниченной частицы с плотностью энергии магнитной анизотропии

$$E = -KV \cos^2 \vartheta, \quad (1)$$

где  $K$  — константа магнитной анизотропии,  $V$  — объем частицы,  $E_{\text{ан}} = KV$  — энергия магнитной анизотропии,  $\cos \vartheta = S_z/S$ ,  $\vartheta$  — угол между осью легчайшего намагничивания  $Z$  и направлением намагниченности  $\mathbf{M}$ . Переходы между  $(2S + 1)$  случайными состояниями проекциями спина  $m = -S, -S + 1, \dots, S$  обусловлены поперечными компонентами случайного магнитного поля. Наряду со сверхтонкими параметрами спектра (сдвига мессбауэровской линии  $\delta$ , квадрупольного смещения  $\varepsilon$  и сверхтонкого магнитного поля  $H_n$ ) использовались параметры релаксационной модели  $R = \exp(-KV/kT)$ , где  $R$  — частота релаксации,  $k$  — константа Больцмана.

Мы провели анализ серии из 8 мессбауэровских спектров поглощения образца  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ , измеренных при разных температурах в области 100–210 К, в рамках описанной выше модели и метода наименьших квадратов. Спектры описывались двумя парциальными магнитными релаксационными состояниями примесных ионов железа, относящихся к двум разным магнитным нанообластям образца. В процедуре минимизации функционала хи-квадрат ( $\chi^2$ ) для каждого спектра варьировались зависящие от температуры параметры сдвига мессбауэровской линии  $\delta(T)$ , квадрупольных смещений  $\varepsilon(T)$  и сверхтонких магнитных полей (СТМП)  $H(T)$ . Кроме того, для всех спектров серии варьировались параметры средней энергии анизотропии  $E_{\text{ан}}$  и частоты релаксации  $R$ . Как видно на рис. 1 спектры удовлетворительно описываются в рамках данной модели. Результаты анализа спектров показали, что сдвиг мессбауэровской линии  $\delta$  уменьшается от  $0.3224 \pm 0.0008$  mm/s до  $\delta = 0.263 \pm 0.008$  mm/s при увеличении температуры от 100 до 293 К. Квадрупольное смещение  $\varepsilon = -0.0130 \pm 0.0005$  mm/s не изменяется в пределах ошибки в области 100–207 К для магнитных компонент и затем скачком возрастает до  $\varepsilon = 0.072 \pm 0.009$  mm/s при переходе через локальные температуры Кюри  $T_C = 210$  К для первой компоненты и  $T_C = 200$  К для второй компоненты. СТМП  $H_1$  и  $H_2$  для магнитных компонент уменьшаются от  $H_1 = 362.1$  kOe при 100 К до нуля при 210 К для 1-й компоненты и от  $H_2 = 348.4$  kOe при 100 до нуля при 200 для 2-й компоненты.

Энергия анизотропии  $R_{\text{ан}}$  в области температур 100–150 К равна  $6 \cdot 10^{-24}$  J и затем при повышении температуры падает до нуля при 210 К (рис. 3). Частота релаксации слабо изменяется в области температур 100–150 К и равна  $\ln R = 13.5$  при 100 К и затем быстро возрастает до  $\ln R = 26.0$  при 207 К. Эти значения

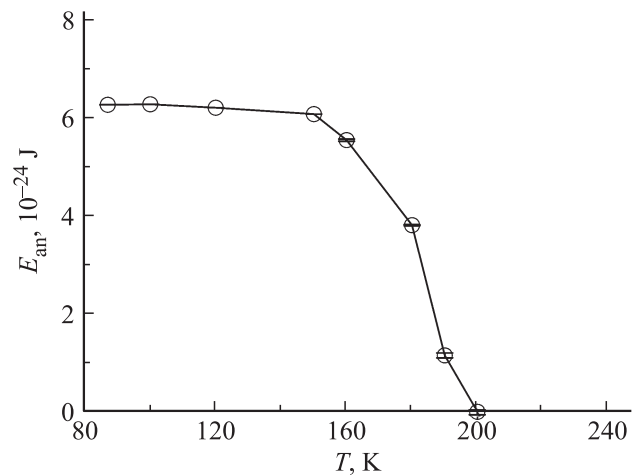


Рис. 3. Температурная зависимость средней энергии магнитной кристаллографической анизотропии  $E_{\text{ан}}$  в перовските  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ .

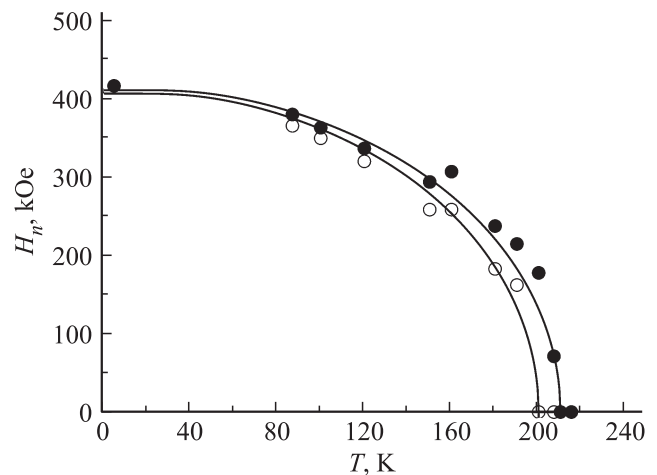


Рис. 4. Температурные зависимости СТМП  $H_n$  магнитных состояний ионов железа в двух магнитоупорядоченных нанообластях образца перовскита  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ; сплошные линии — рассчитанная функция Бриллюэна для спина иона  $\text{Fe}^{3+}$   $S = 5/2$ .

частоты релаксации указывают на то, что в исследуемом перовските осуществляется процесс медленной релаксации [13].

На рис. 4 представлены температурные зависимости СТМП магнитных состояний ионов железа в двух магнитоупорядоченных нанообластях образца перовскита. Согласно нейтронным дифракционным исследованиям [14], в перовските  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  при понижении температуры от 290 до 210 К происходит ферромагнитный переход для ферромагнитных нанокластеров, обогащенных двухвалентными ионами стронция. При 200 К наблюдается переход типа спин-гласс ( $T_g$ ) [14]. Из рис. 4 видно, что в исследуемом образце температура ферромагнитного перехода (температура Кюри  $T_C$ ) для состояний ионов железа с более высоким

СТМП равна  $T_C = 210$  К, а для состояний ионов железа с меньшим СТМП при  $T = 200$  К наблюдается спин-глас переход для примесных ионов железа в нанокластерах, обедненных двухвалентными ионами стронция. Наблюдаемые эффекты обусловлены атомной неоднородностью и, как следствие, магнитной неоднородностью (образованием магнитных кластеров) в перовските  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ . В работах [4–7,10,15] было обнаружено, что в перовскитах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$   $x = 0.15, 0.25$  и  $0.30$  существуют области, обогащенные и обедненные двухвалентным стронцием, и размеры которых равны 8–40 нм, причем области, обогащенные стронцием рассматриваются ферромагнитными. Они расположены в антиферромагнитной матрице образца, которая обеднена двухвалентным стронцием. Ионы кобальта в матрице находятся в промежуточном спиновом состоянии [10]. Наблюдаемые магнитные эффекты обусловлены существованием и конкуренцией обменных аниферромагнитных  $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ , а также  $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{4+}$  ферромагнитных взаимодействий [1–8,10,15].

### 3. Заключение

Результаты исследования перовскита  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ , методом муссбаэровской спектроскопии на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в области температур 100–293 К показали, что в области температур 87–210 К имеет место суперпарамагнитная релаксация. Получена информация о сверхтонких параметрах и релаксационных свойствах ядер  $^{57}\text{Fe}$  в широкой области температур 100–210 К в двух типах наноразмерных областей в перовските  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ . Энергия анизотропии  $E_{\text{ан}}$  в области температур 100–150 К равна  $6 \cdot 10^{-24}$  Дж и затем при понижении температуры падает до нуля при 210 К. Частота релаксации слабо изменяется в области температур 100–150 К и равна  $\ln R = 13.5$  при 100 К и затем быстро возрастает до  $\ln R = 26.0$  при 207 К.

### Список литературы

- [1] G. Briceño, H. Chang, X. Sun, P.G. Schuitz, X.-I. Xiang. *Science* **270**, 273 (1995).
- [2] J.B. Goodenough. *Mater. Res. Bull.* **6**, 967 (1971).
- [3] P.M. Raccah, J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
- [4] M. Abbate, J.C. Feggle, A. Fujimiri, L.H. Tjeng, C.T. Chen, R. Potze, G.A. Savatzky, H. Eisaki, S. Uchida. *Phys. Rev. B* **47**, 16 124 (1993).
- [5] D.N.H. Nam, K. Jonason, P. Nordslad, N.V. Khiem, N.X. Phne. *Phys. Rev.* **59**, 4159 (1994).
- [6] M.A. Señaris-Rodriguez, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **118**, 323 (1995).
- [7] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Darucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Señaris-Rodriguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **59**, 1068 (1999).
- [8] Z. Nemeth. *Eur. Phys. J.* **43**, (2005). P. 297.
- [9] В.С. Покатилов, Н.Е. Горовой. *ФТТ* **49**, 685 (2007).
- [10] J. Wu, C. Leighton. *Phys. Rev. B* **67**, 174 408 (2003).
- [11] М.Е. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proceedings.* **1489**, 178–1854 (2012).
- [12] М.А. Чуев, В.М. Черепанов, М.А. Поликарпов. *Письма в ЖЭТФ* **92**, 21 (2010).
- [13] D.H. Jones, K.K.P. Srivastava. *Phys. Rev. B* **34**, 7542 (1986).
- [14] В.С. Русаков. *Мессбаэровская спектроскопия локально неоднородных систем*. Изд-во Ин-та ядерной физики НЯЦ, Алматы (2000). 430 с.
- [15] Y.J. Yoo, K.K. Yu, Y.P. Lee, J.Y. Kim. *J. Korean Phys. Soc.* **49**, 2397 (2006).