

# Валентные и магнитные состояния примесных ионов железа в перовските $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$

© В.С. Покатилов, Н.Е. Горовой

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет),  
119454 Москва, Россия

E-mail: pokatilov@mirea.ru

(Поступила в Редакцию 15 мая 2006 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии в области температур 87–293 К исследовались локальные магнитные и валентные состояния примесных ионов железа в ромбоэдрическом перовските  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ . Мессбауэровские спектры при 293–215 К описываются одним дублетом. При 212–180 К спектры содержали парамагнитную и ферромагнитную компоненты, а при  $T < 180$  К — только широкий ферромагнитный секстет. Результаты исследования показали, что в области температур 87–295 К ионы железа находятся в одном (тетраэдрическом) состоянии с валентностью, равной +3. В области температур 180–212 К обнаружено два магнитных состояния ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , одно — в магнитоупорядоченных, а другое — в парамагнитных микрообластях, эти состояния обусловлены атомной гетерогенностью. В магнитоупорядоченных микрообластях в области температур 87–212 К магнитное состояние ионов железа хорошо описывается одним состоянием со средним значением спина  $S = 1.4 \pm 0.2$  и магнитным моментом  $\mu(\text{Fe}) = 2.6 \pm 0.4 \mu_B$ .

Работа поддерживалась РФФИ (грант № 03-02-16836а).

PACS: 76.80.+y, 75.20.Hr, 75.50.Dd

## 1. Введение

Магнитоупорядоченные соединения в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0-0.5$ ) привлекают большое внимание исследователей, так как в этих перовскитах обнаружены интересные электрические и магнитные свойства, например, огромное магнитосопротивление и большое значение эффекта Холла [1]. Соединение  $\text{LaCoO}_3$  является антиферромагнетиком и полупроводником при низких температурах. При самых низких температурах ионы трехвалентного кобальта  $\text{Co}^{3+}$  находятся в низкоспиновом состоянии ( $t_{2g}^6, S = 0$ ) [2,3]. При более высоких температурах ионы кобальта переходят в высокоспиновое состояние ( $t_{2g}^4 e_g^2, S = 2$ ), так как щель между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями мала [2,3].

Замещение ионов  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к значительным изменениям электрических и магнитных свойств. Когда ионы  $\text{Sr}^{2+}$  вводятся в  $\text{LaCoO}_3$ , образуются микрообласти, обедненные и обогащенные дырками [4–9]. В этих соединениях микрообласти, обедненные дырками, сохраняют антиферромагнитный порядок, тогда как микрообласти, обогащенные дырками, становятся ферромагнитными [5]. Это обусловлено переходом части ионов  $\text{Co}^{3+}$  в ионы  $\text{Co}^{4+}$  [1–6]. При  $x < 0.1$  эти микрообласти создают суперпарамагнитное состояние. При  $x = 0.2$  связь между ферромагнитными микрообластями достигает порога перколяции, и микрообласти упорядочиваются ферромагнитно при  $T \approx 240$  К [5]. Как показано в работах [4–7], при  $x = 0.2$  динамическое поведение намагниченности изменяется от спинового стекла ( $x < 0.2$ ) к кластерному стеклу ( $x > 0.2$ ). При  $0.3 \leq x \leq 0.5$  соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  являются уже

металлическими ферромагнетиками, в ферромагнитной матрице которых существуют антиферромагнитные микрообласти, обедненные дырками. В работе [7] магнитные свойства в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  были объяснены тем, что ионы кобальта находятся в промежуточном спиновом состоянии. С помощью нейтронографических и электронно-микроскопических исследований [8] установлено, что соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1-0.5$ ) содержат атомные и магнитные неоднородности, причем в области составов  $x = 0.20-0.30$  антиферромагнитные области уже отсутствуют и в магнитных областях существует дальний ферромагнитный порядок. Электронно-микроскопические исследования обнаружили микрообласти с разным содержанием стронция [8]. Локальная атомная и магнитная структуры рассматриваемых перовскитов исследовалась методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [9–11] и ядерного гамма-резонанса (эффекта Мессбауэра) [12]. Спектры ЯМР на ядрах  $^{59}\text{Co}$  содержали очень широкие распределения сверхтонких полей, обусловленные существованием разных магнитных состояний кобальта в различных микрообластях рассматриваемых соединений [9,10]. В работе [11] исследовались сверхтонкие взаимодействия на ядрах  $^{139}\text{La}$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  при  $x = 0.25$  и 0.50 и было показано, что в этих соединениях имеются микрообласти с разными локальными коэффициентами усиления и полями анизотропии. В работе [12] при низких температурах в мессбауэровских спектрах соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x < 0.5$ ) наблюдалось два состояния примесных ионов  $^{57}\text{Fe}$ , одно — от парамагнитной, а другое — от ферромагнитной фазы. Итак, согласно литературным данным, эти соединения являются гетероген-

ными с точки зрения электронной, атомной и магнитной структуры, а существующие экспериментальные результаты не дают однозначной картины о состояниях ионов кобальта, локальной атомной, электронной и магнитной структурах соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.2-0.5$ ).

В представленной работе методом ядерного гамма-резонанса (мессбауэровской спектроскопии) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в области температур 85–295 К подробно исследовались локальные состояния примесных ионов железа, занимающих места ионов кобальта в соединениях  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ .

## 2. Образцы и методы измерений

Поликристаллические образцы  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  были приготовлены методом твердотельной керамической технологии. Приготавливалась смесь оксидных порошков компонентов соединения в соответствующей пропорции. Порошок прессовался в таблетки, которые отжигались на воздухе при 1200 К одни сутки с промежуточным трехкратным перетирированием и прессованием в таблетки, а затем при 1573 К в течение двух суток (с трехкратным перетирированием и прессованием в таблетки) и последующим медленным охлаждением их с печью до комнатной температуры. Полученные образцы, как показали рентгеновские измерения, были однофазные и имели ромбоэдрическую структуру с параметрами  $a = 5.444$  и  $c = 13.174$  Å. Эти данные находятся в хорошем согласии с литературными [например, 7, 8]. Измерения спектров ядерного гамма-резонанса (ЯГР) на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  проводились на мессбауэровском спектрометре MS1100Em в области температур 85–295 К, причем в каждой точке измерений температура удерживалась с точностью  $\pm 0.1$  градуса. Использовался радиоактивный источник  $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$  при комнатной температуре. Спектры калибровались относительно чистого железа (фольга толщиной 18  $\mu\text{m}$ , отожженная в водороде). Модельная расшифровка мессбауэровских спектров проводилась с помощью программы SPECTR, а восстановление функций распределения сверхтонких полей  $P(B)$ , квадрупольных  $P(\varepsilon)$  и изомерных  $P(\delta)$  сдвигов с помощью программы DISTRI [13].

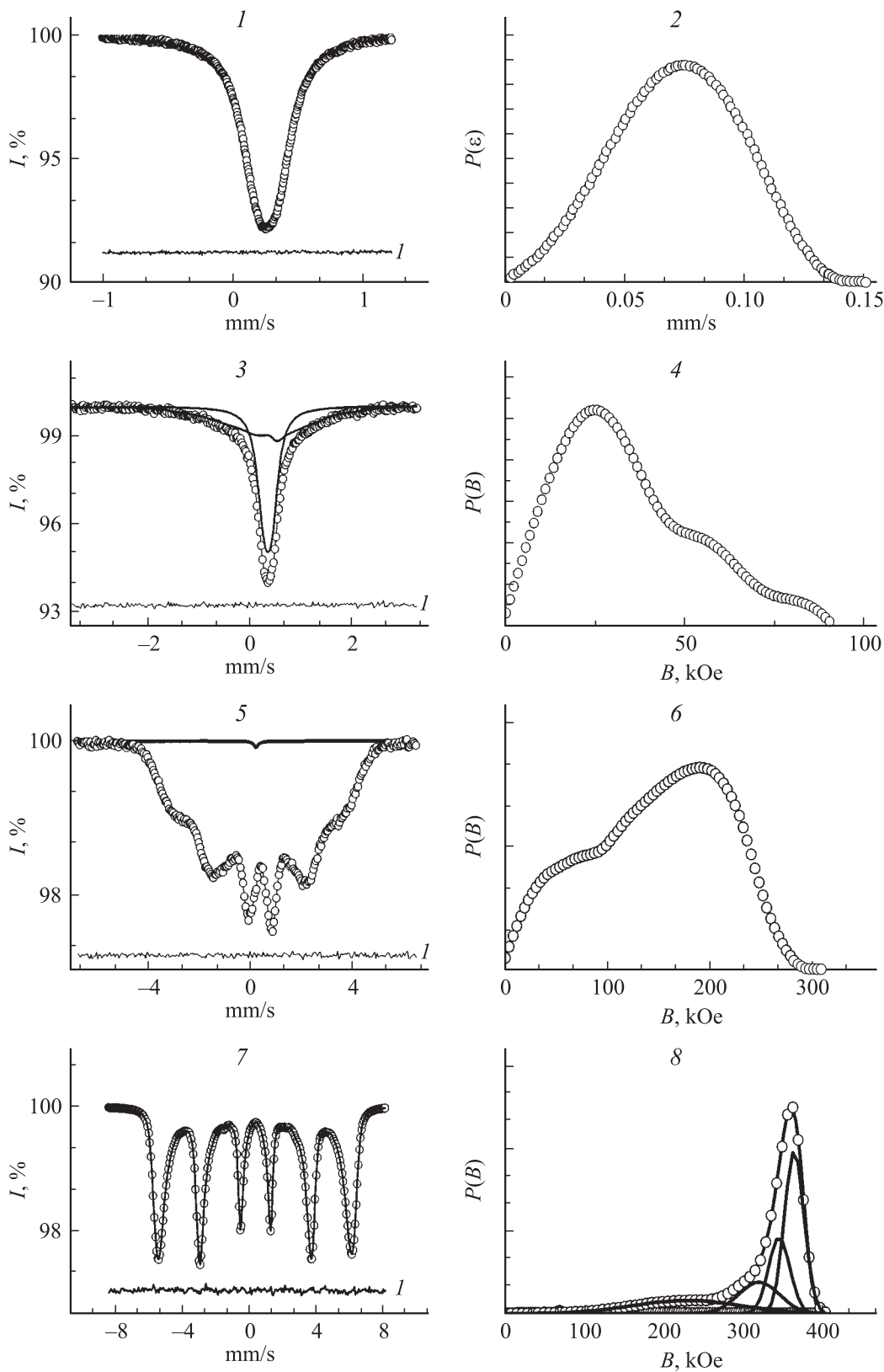
## 3. Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 представлены в качестве примера некоторые мессбауэровские спектры, измеренные в области температур 87–293 К. На рис. 1 приводятся экспериментальные спектры (точки) и восстановленные спектры (сплошные линии), а также разница ( $\Delta$ ) между экспериментальным и восстановленным спектром, причем максимальные отклонения  $\Delta$  не превосходят  $\pm 3\sigma$  ( $\sigma$  — среднеквадратичное отклонение).

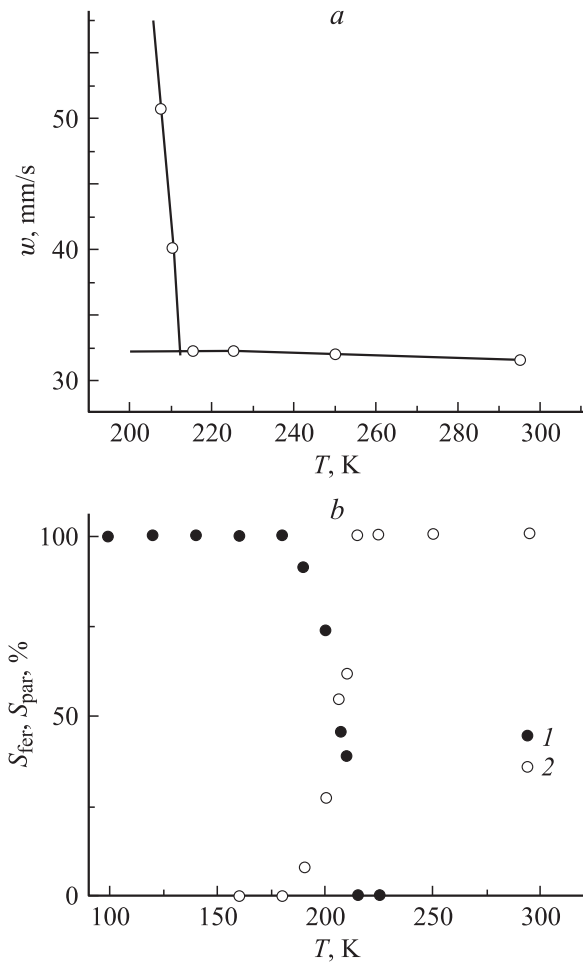
При комнатной температуре распределение квадрупольных сдвигов  $P(\varepsilon)$  содержит один узкий симметричный пик (рис. 1.2) с максимумом при  $\varepsilon = 0.075 \pm 0.003$  mm/s. Результат модельной расшифровки экспериментального спектра с помощью программы SPECTR также показал, что при комнатной температуре экспериментальный спектр описывается одним дублетом со следующими параметрами: изомерный сдвиг  $\delta = 0.261 \pm 0.003$  mm/s, квадрупольный сдвиг  $\varepsilon = 0.073 \pm 0.003$  mm/s. Таким образом, при комнатной температуре ионы железа находятся в одном кристаллографическом состоянии с параметрами сверхтонких взаимодействий, характерных для состояния железа в тетраэдрических позициях с валентностью, равной  $\text{Fe}^{3+}$ . В области температур  $215 \leq T \leq 293$  К экспериментальный спектр описывается одним парамагнитным дублетом с постоянным (в пределах ошибки) значением квадрупольного сдвига  $\varepsilon = 0.076 \pm 0.003$  mm/s, а изомерный сдвиг при уменьшении температуры растет от  $\delta = 0.261 \pm 0.003$  mm/s при комнатной температуре до  $\delta = 0.320 \pm 0.005$  mm/s при  $T = 215$  К.

В области температур  $210 \leq T \leq 180$  К мессбауэровские спектры имеют сложную структуру, характеризующуюся вкладами от магнитоупорядоченных и парамагнитных фаз, причем интенсивность парамагнитной части уменьшалась при уменьшении температуры. Магнитная компонента спектра уширяется при понижении температуры и перекрывает парамагнитную линию в центре спектра. На рис. 2 представлена температурная зависимость ширины  $W$  экспериментального спектра на полувысоте от максимального поглощения в области 200–293 К. При переходе через температуру магнитного упорядочения  $T_C$  ширина  $W$  спектров начинает увеличиваться из-за вклада от магнитоупорядоченной фазы. Поэтому точка пересечения двух прямых, экстраполированных от температур выше и ниже  $T_C$ , может определить начало ферромагнитного упорядочения в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ , и эта температура равна  $T = 212 \pm 0.2$  К. Это значение  $T_C$  находится в хорошем согласии с данными [4–8].

Анализ экспериментальных спектров и определение значений параметров сверхтонких взаимодействий в области температур  $210 \leq T \leq 180$  К были проведены при помощи программ DISTRI. На рис. 1.3–1.6 приводятся примеры мессбауэровских спектров (экспериментальные точки) для области температур  $T = 210-180$  К и результаты их обработки по программе DISTRI (одновременно восстанавливались распределения  $P(\varepsilon)$  и  $P(B)$ ). На рис. 1.4 и 1.6 приводятся восстановленные распределения сверхтонких полей  $P(B)$  для ферромагнитной компоненты. Распределения сверхтонких полей очень широкие. Для температуры  $T = 180$  К вклад парамагнитной компоненты составлял не более 0.5% (рис. 1.5). На рис. 2, *b* приводятся температурные зависимости относительного распределения площадей спектров для парамагнитного и ферромагнитного вклада



**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ , (точки на рис. 1.1, 1.3, 1.5, 1.7) и результат восстановления функций распределения квадрупольных сдвигов  $P(\epsilon)$  и сверхтонких полей  $P(B)$  при температурах 293 (1, 2), 207 (3, 4), 180 (5, 6) и 87 К (7, 8) (линии, проходящие через точки, а также распределения на рис. 1.2, 1.4, 1.6, 1.8);  $I$  — разность между экспериментальными точками и модельным спектром ( $\Delta$ ).



**Рис. 2.** Температурная зависимость параметров мессбауэровских спектров в перовските  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ : ширины спектра  $w$  (а); площади ферромагнитной  $S_{fer}$  (1) и парамагнитной  $S_{par}$  (2) компонент спектров (b). Точка пересечения прямых (а) — температура Кюри  $T_C = 212.2$  К.

в мессбауэровский спектр. Как видно, наблюдается существование двух магнитных фаз в области температур 212–180 К. В этой области температур наблюдался небольшой рост квадрупольного сдвига для парамагнитной компоненты. При температурах  $T < 180$  К парамагнитная компонента в спектрах ЯГР не наблюдалась.

Сложная форма мессбауэровских спектров в области температур 180–212 К в аналогичных соединениях в работе [12] объяснялась суперпарамагнитным эффектом. В настоящей работе рассмотрены другие, более реальные с нашей точки зрения причины, которые могут обусловить наблюдаемую форму мессбауэровских спектров и их температурную эволюцию в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ , а именно атомную и магнитную неоднородность. Согласно электроннографическим исследованиям [8], микрообласти, обогащенные дырками, для составов  $x = 0.15$  и  $0.30$  имеют размер от 8 до 40 нм. Кроме того, эти исследования обнаружили присутствие аperiodически чередующихся плоскостей

(011), обогащенных или ионами стронция, или ионами лантана. Согласно данным малоуглового рассеяния нейтронов, в этих соединениях наблюдаются магнитные кластеры, размеры которых зависят от температуры [8]. В области составов  $x = 0.15$ – $0.30$  наблюдается сильный рост температур Кюри [3–5]. Все перечисленные эффекты могут быть причиной сложной формы мессбауэровских спектров в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  при 210–180 К. Заметим, что в этой области температур наблюдается изменение типа проводимости от металлической к полупроводниковой [3].

В области температур 180–87 К мессбауэровские спектры сложные (на рис. 1.7 приведены пример спектра при 87 К и результат его обработки по программе DISTRI). Они характеризуются заметно асимметричным, затянутым к центру спектра уширением линий секстетов, свидетельствующим о распределении сверхтонких полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Для каждой температуры из мессбауэровских спектров были восстановлены функции распределения сверхтонкого поля  $P(B)$ . На рис. 1.8 приводится пример восстановленного распределения сверхтонких полей  $P(B)$  при 87 К. При понижении температуры от 180 К спектры смещаются в область больших полей, а ширина распределений резко уменьшается. При  $T = 87$  К в распределении  $P(B)$  имеется сравнительно узкий пик, несколько неразрешенных пиков при меньших полях и широкий хвост.

Спектры ЯМР на ядрах  $^{59}\text{Co}$  в соединениях  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  и  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  [9,10], измеренные в нулевом внешнем магнитном поле, имели сложную форму, широкое распределение сверхтонких полей  $P(B)$  с интенсивным максимумом при высоких полях, обусловленных ядрами в ферромагнитных областях, и широким хвостом со стороны более низких полей, обусловленных, как предполагалось в [10], ядрами в низкоспиновых или антиферромагнитных состояниях. Сравнение ЯМР спектров  $^{59}\text{Co}$  в указанных соединениях и мессбауэровского спектра  $^{57}\text{Fe}$ , измеренного при 87 К в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ , показывает, что они подобны. Спектры ясно указывают на неоднородную магнитную структуру соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . В [10] для объяснения экспериментальных распределений сверхтонких полей на ядрах  $^{59}\text{Co}$  было сделано предположение о том, что ионы кобальта находятся в одном спиновом состоянии.

Распределения сверхтонких полей  $P(B)$  на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ , полученные при 87–120 К, были разложены на четыре гауссовских пика (используя программу ORIGIN). Например, при 87 К это разложение показано на рис. 1.8. Были построены температурные зависимости парциальных сверхтонких полей  $B_i$  для каждого пика и каждой температуры измерения. На рис. 3 приводятся температурные зависимости этих парциальных сверхтонких полей  $B_i(T)$  для каждого из четырех пиков (точки) и их аппроксимация функцией Бриллюэна (сплошные линии). Для каждой температурной зависимости  $B_i(T)$  определены значения локальных сверхтонких полей  $B_{0i}$  при 0 К, локальных

Параметры функции Бриллюэна для парциальных спектров  $i$  в распределениях  $P(B_i)$

$i$	$T_{0i}, \text{K}$	$B_{0i}, \text{kOe}$	$S_i$	$S_{av}$
1	$182.3 \pm 0.3$	$220.6 \pm 0.9$	$1.4 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.2$
2	$188.7 \pm 0.4$	$314.2 \pm 4.2$	$1.3 \pm 0.2$	
3	$204.0 \pm 0.3$	$349.8 \pm 3.2$	$1.6 \pm 0.2$	
4	$212.1 \pm 0.5$	$369.4 \pm 2.9$	$1.3 \pm 0.2$	

Примечание.  $T_{0i}$  — температура Кюри;  $B_{0i}$  — сверхтонкое поле, экстраполированное на 0 К;  $S_i$  — эффективный спин;  $S_{av}$  — среднее значение спина для всех парциальных состояний железа.

температур Кюри  $T_{Ci}$  и локальных спинов  $S_i$ . Значения этих параметров приведены в таблице. Обращает на себя внимание существование разных локальных температур магнитных переходов, лежащих в области температур 180–212 К. Этот факт может отражать значительную анизотропию в обменных взаимодействиях или флуктуации температур магнитного перехода в исследуемом перовските из-за атомной сегрегации. Полученные результаты мессбауэровских исследований показывают, что в перовските  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$  существуют локальные магнитные неоднородности, обусловленные атомной неоднородностью. Как следует из таблицы, в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  ионы железа  $\text{Fe}^{+3}$  имеют одинаковые значения спинов, равные  $S = 1.4 \pm 0.2$ . Разброс в значениях спинов  $S_i$ , вероятно, обусловлен недостаточно большим количеством экспериментальных точек в температурных зависимостях  $B_i(T)$ . Наши данные находятся в хорошем согласии с результатами работы [7], где анализировались спиновые состояния в перовскитах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  при  $x = 0.2-0.5$  из температурных зависимостей намагниченности и было показано, что ионы кобальта находятся в промежуточном спиновом состоянии со спином  $S = 1.1 \pm 0.2$  для данной концентрационной области. Оценим локальный магнитный момент  $\mu(\text{Fe})$  ионов  $\text{Fe}^{+3}$ , используя формулу  $\mu(\text{Fe}) = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ . Оценка дает значение  $\mu(\text{Fe}) = 2.6 \pm 0.4\mu_B$  ( $S = 1.4$ ,  $g$ -фактор равен  $g = 1.27$  [14]).

Итак, в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  распределения сверхтонких полей  $P(B)$  на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  широкие. Как известно, сверхтонкое поле  $B$  на ядре  $^{57}\text{Fe}$  в ферро(ферри)магнитной матрице диэлектрика пропорционально локальному магнитному моменту  $\mu(\text{Fe})$  иона железа  $B = A_{\text{hf}}\mu(\text{Fe})$ , где  $A_{\text{hf}}$  — параметр сверхтонкой связи (вклады в  $B$  от дипольного взаимодействия и от поля Лорентца составляют, как правило, несколько процентов от величины  $B$ ) [15]. Обычно параметр  $A_{\text{hf}}$  является константой для сверхтонкой связи одного типа иона (или атома) в магнитоупорядоченном веществе и служит для оценки магнитного момента иона или атома для данных по сверхтонкому полю. В соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  получаем ситуацию, когда имеем широкое распределение сверхтонких полей

и одно значение магнитного момента  $2.6\mu_B$  для всех состояний ионов железа. Следовательно, следует предположить, что в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  параметр  $A_{\text{hf}}$  не является константой и имеет место распределение  $A_{\text{hf}}$ . Аналогичный эффект наблюдался в работе [10] для ядер  $^{59}\text{Co}$ . Он может быть обусловлен локальными искажениями решетки. В рассматриваемых соединениях ионы лантана замещаются ионами стронция, имеющими больший радиус, что приводит к изменениям  $d$ -орбиталей для соответствующих ионов железа и как следствие к изменениям поляризации  $S$ -электронов внутренних заполненных оболочек и широкому распределению констант сверхтонких связей для ядер  $^{57}\text{Fe}$  [10].

Была проведена дополнительно и модельная расшифровка (по программе SPECTR) экспериментальных спектров ферромагнитной фазы для отдельных температур в области 87–210 К. Экспериментальные мессбауэровские спектры представлялись четырьмя отдельными модельными секстетами. Эта расшифровка позволила также определить значения  $B_i$ ,  $\delta_i$  и  $\varepsilon_i$  для каждого секстета. Значения  $B_i$ , полученные из модельных спектров, в пределах ошибок совпадали со значениями  $B_i$ , полученными из гауссовского разложения  $P(B_i)$ . Модельные секстеты позволили определить средние значения и ширину распределения изомерных  $\delta$  и квадрупольных  $\varepsilon$  сдвигов при каждой температуре. Температурная зависимость средних значений  $\delta$  в области температур 87–210 К для ферромагнитной компоненты и значений  $\delta$  в области температур 180–293 К для парамагнитной компоненты представлены на рис. 4 (ширина их распределений показана на рис. 4 вертикальными линиями). Прямая, проведенная через экспериментальные значения изомерных сдвигов  $\delta$  в парамагнитной области температур, была получена при помощи линейной аппроксимации этих данных в

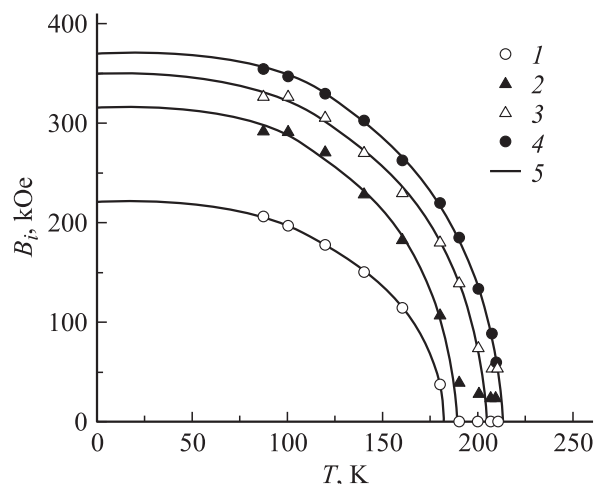
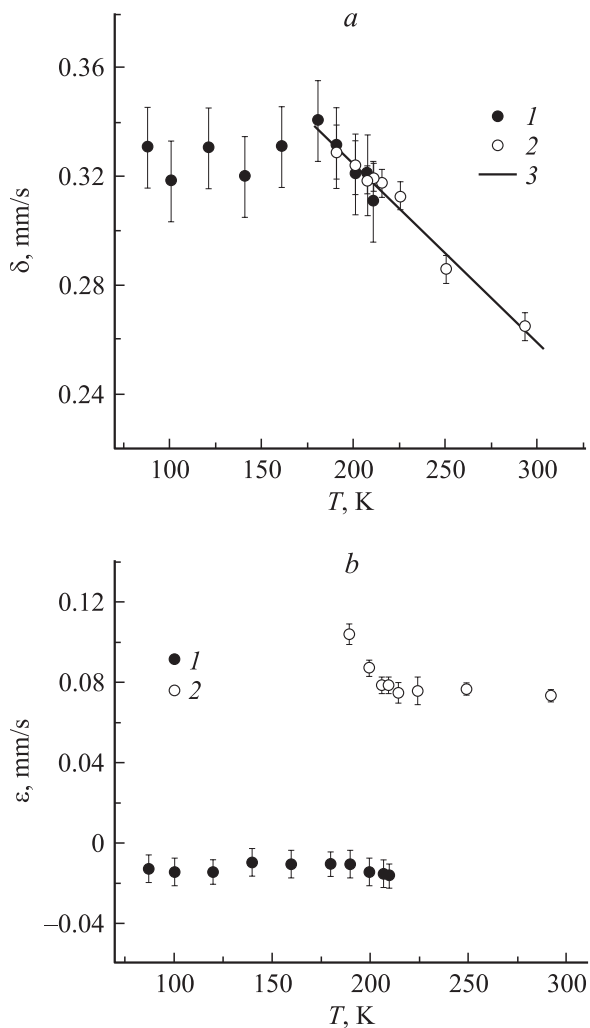


Рис. 3. Температурная зависимость парциальных сверхтонких полей  $B_i$  (1–4) и аппроксимация их функциями Бриллюэна (кривые 5, проходящие через точки для каждой температурной зависимости  $B_i$ ) в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ . Параметры аппроксимации для каждой кривой Бриллюэна приведены в Таблице.



**Рис. 4.** Температурная зависимость средних значений изомерных  $\delta$  (a) и квадрупольных сдвигов  $\epsilon$  (b). 1 — ферромагнитная, 2 — парамагнитная компоненты, вертикальные линии — ширина распределения  $\delta$  и  $\epsilon$ , 3 — температурный сдвиг за счет эффекта Доплера второго порядка.

виде  $\delta(T) = A + CT$  (с помощью метода наименьших квадратов), причем  $C = -6.5 \times 10^{-4} (\pm 0.4 \times 10^{-4})$  и эта величина  $C$  соответствует температурному коэффициенту увеличения изомерного сдвига  $\delta$ , обусловленного эффектом Доплера второго порядка. В области температур 87–210 К средние значения изомерных сдвигов  $\delta$  для ферромагнитных компонент практически не зависят от температуры и соответствуют значениям изомерного сдвига для трехвалентного иона  $\text{Fe}^{3+}$ .

Средние значения квадрупольных сдвигов  $\epsilon$  для парамагнитной фазы при  $T = 210$ –293 К не зависят от температуры. При понижении температуры от 210 до 180 К значения  $\epsilon$  слегка возрастают. Это может быть связано с локальными искажениями решетки в области перехода в магнитоупорядоченное состояние (вероятно, из-за высокой магнитострикции). Переход в ферромагнитную фазу приводит к резкому спаду значений  $\epsilon$

до малых отрицательных значений. Как следует из рис. 4, b (кривая 1), квадрупольные сдвиги в области температур  $T = 87$ –210 К в этой фазе не зависят от температуры. Малые значения  $\epsilon$  в области температур 87–180 К показывают, что угол между осью градиента электрического поля и осью легкого намагничивания близок к значению  $\sim 56^\circ$ .

Итак, результаты исследования соединения  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ , обогащенного стабильным изотопом  $^{57}\text{Fe}$ , методом мессбауэровской спектроскопии на примесных ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в области температур 87–293 К показали, что в этой области температур ионы железа находятся только в одном (тетраэдрическом) состоянии с валентностью, равной +3. В области температур 180–212 К обнаружено два магнитных состояния ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , одно в магнитоупорядоченных, а другое в парамагнитных микрообластях, и эти состояния обусловлены атомной гетерогенностью (разным содержанием ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  в микрообластях рассматриваемого соединения). В магнитоупорядоченных микрообластях в диапазоне температур 87–212 К состояния ионов железа хорошо описываются одним магнитным состоянием со средним значением спина  $S = 1.4 \pm 0.2$  и магнитным моментом  $\mu(\text{Fe}) = 2.6 \pm 0.4 \mu_B$ .

## 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. Raccach, 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. Phuc. Phys. Rev. **59**, 4159 (1994).
- [6] M.A. Señaris-Rodríguez, J.B. Goodenough. J. Solid State Chem. **118**, 323 (1995).
- [7] J. Wu, C. Leighton. Phys. Rev. B **67**, 174 408-1 (2003).
- [8] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Darucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Señaris-Rodríguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **59**, 1068 (1999).
- [9] M. Itoh, I. Natori. J. Phys. Society Japan **64**, 970 (1975).
- [10] P.L. Kuhns, M.J.R. Hoch, W.G. Moulton, A.P. Reyes, J. Wu, C. Leighton. Phys. Rev. Lett. **91**, 127 202-4 (2003).
- [11] В.С. Покатилов. ФТТ **48**, 1436 (2006).
- [12] V.G. Bhide, D.S. Rajoria, C.N.R. Rao, V.G. Jadhao. Phys. Rev. B **12**, 2832 (1975).
- [13] В.С. Русаков. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Институт ядерной физики, Алматы (2000). С. 430.
- [14] D. Bahadur, S. Kollali, C.N.R. Rao, M.J. Pathi, C.M. Srivastava. J. Phys. Chem. Sol. **40**, 981 (1979).
- [15] Г.А. Смоленский, В.В. Леманов, Г.М. Недлин, М.П. Петров, П.В. Писарев. Физика магнитных диэлектриков. Наука, Л. (1974). С. 454