

УДК 538.945

Д.В. КАРПИНСКИЙ, В.М. ДОБРЯНСКИЙ, А.Н. ЧОБОТ, А.П. САЗОНОВ

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_{0,78}\text{Y}_{0,22}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$

The system $\text{Sr}_{0,78}\text{Y}_{0,22}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$ has been studied by *X*-ray and neutron diffraction methods as well as magnetization measurements. Crystal structure of compositions with $x \leq 0,12$ is described by the *Immm* space group based on the $2a_p \cdot 2a_p \cdot 4a_p$ -unit cell. The crystal structure of these compositions includes alternating layers of CoO_6 and $\text{CoO}_{4,5}$. Magnetic structure is determined as anti-ferromagnetic of *G*-type. Magnetic moments in the CoO_6 layers are much larger than those in the $\text{CoO}_{4,5}$ ones. Small ferromagnetic component ($0,2 \mu\text{B}/\text{Co}$) is observed by magnetic measurements in the $x = 0$ composition below $T_N \approx 350 \text{ K}$. Doping with Fe ions leads to the ferromagnetic component suppression and sharp increase of average magnetic moment in the both layers. The ferromagnetic component is supposed to result from the non-collinearity of magnetic moments which may be caused by a competition between positive and negative exchange interactions as well as magnetic anisotropy.

Сложные оксиды кобальта со структурой перовскита привлекают внимание многих исследователей, так как обладают физическими свойствами, имеющими большое практическое значение [1, 2]. Хорошо известно, что ионы Co^{3+} могут принимать состояние: низкоспиновое (LS), промежуточное спиновое (IS) или высокоспиновое (HS), которые почти вырождены по энергии, поэтому температура, давление или магнитное поле могут привести к смене основного состояния [3]. Обычно высокая температура или магнитное поле стабилизируют HS -состояние, тогда как внешнее давление способствует переходу ионов в LS -состояние. В некоторых кобальтитах наблюдалась резко выраженная связь между их магнитными и магнитотранспортными свойствами, например, в сложных кобальтитах типа $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ (Ln – лантаноид) переход из антиферромагнитного состояния в неколлинеарное ферромагнитное ведет к скачку электросопротивления и эффекту колоссального магнитосопротивления [4, 5].

Недавно было обнаружено новое семейство сложных перовскитов с химической формулой $\text{Sr}_{0,75}\text{Ln}_{0,25}\text{CoO}_{2,625}$ [6, 7]. Ионы стронция и лантаноида частично упорядочиваются, что ведет к увеличению количества формульных единиц в элементарной ячейке, и химическую формулу записывают в виде $\text{Sr}_3\text{LnCo}_4\text{O}_{10,5}$. Эти соединения магнитно упорядочиваются при $T = 335$ К, в них при температуре, близкой к комнатной, проявляется небольшая ферромагнитная компонента (около $0,2\mu_B/\text{Co}$), которая является результатом орбитального упорядочения [8, 9], так как незначительные добавки ионов марганца приводят к полному подавлению спонтанной намагниченности, что нельзя объяснить эффектом магнитного разбавления.

Кристаллическая структура $\text{Sr}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{CoO}_{2,62}$ была уточнена в рамках тетрагональной пространственной группы $I4/mmm$ с элементарной ячейкой $2a_p \cdot 2a_p \cdot 4a_p$, где a_p – параметр примитивной кубической ячейки. В этой структуре слои номинального состава $\text{CoO}_{4,5}$ чередуются с октаэдрическими слоями CoO_6 . В [9, 10] было показано, что кристаллическая структура $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\gamma}$ меняется при уменьшении содержания иттрия. При концентрации иттрия в интервале $0,15 \leq x \leq 0,25$ наблюдался орторомбический тип искажений элементарной ячейки. Данная структура была описана в рамках орторомбической пространственной группы $Cmma$ на основе элементарной ячейки $2\sqrt{2}a_p \cdot 4a_p \cdot 2\sqrt{2}a_p$ [10], увеличение размеров которой обусловлено дополнительным упорядочением вакансий кислорода. Однако в [9] структура состава $\text{Sr}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{CoO}_{2,625}$ была уточнена в моноклинной пространственной группе $A2/m$ и было показано, что в этом соединении происходят два структурных перехода: при $T \sim 510$ К, который является результатом упорядочения вакансий кислорода; при $T \sim 360$ К связан с возникновением орбитального упорядочения. Вблизи этой температуры происходит такое магнитное упорядочение.

Для выяснения причины появления ферромагнитной компоненты мы провели нейтронографическое исследование твердых растворов $\text{Sr}_{0,78}\text{Y}_{0,22}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$. При указанной концентрации иттрия в образцах, не содержащих ионов железа, наблюдался концентрационный максимум спонтанной намагниченности [8, 9]. Ионы железа характеризуются основным S -состоянием, поэтому замещение ионов Co^{3+} на Fe^{3+} должно привести к разрушению орбитального упорядочения. Однако в результате проведенных нами исследований было установлено, что легирование ионами железа ($x = 0,12$) не ведет к снятию структурных искажений октаэдров CoO_6 , хотя ферромагнитная компонента исчезает. При этом отмечалось резкое увеличение магнитных моментов ионов кобальта, которое можно объяснить в рамках модели магнетизма делокализованных электронов. Авторами предложена модель, согласно которой появление ферромагнитной компоненты связано с неколлинеарной магнитной структурой, которая может возникнуть в результате конкуренции обменных взаимодействий разного знака и магнитной анизотропии.

Эксперимент

Образцы состава $\text{Sr}_{0,78}\text{Y}_{0,22}\text{CoO}_{3-d}$ были получены методом твердофазных реакций из смеси следующих компонентов – SrCO_3 , Y_2O_3 , CoO и Fe_2O_3 , взятых в стехиометрическом соотношении. Помол проведен в планетарной мельнице «RETSCH». Образцы синтезировались на воздухе при температуре $1150 \div 1200$ °С с последующим охлаждением со скоростью 100 °С/ч. Образец состава $x = 0$ был также закален при температуре 1150 °С и выше. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении. Измерения намагниченности проведены на магнетометре MPMS-5 (Quantum Design), нейтронографические измерения – на порошковом дифрактометре высокого разрешения E9 (FIREPOD) в Ханн-Майтнер Институте (Берлин), а также на дифрактометре высокого разрешения (Гаршинг, Германия) с длиной волны $\lambda = 1,549$ Å. Результаты структурных исследований обрабатывались с использованием программы «FullProf».

Результаты и их обсуждение

Зависимость намагниченности от температуры твердых растворов $\text{Sr}_{0,78}\text{Y}_{0,22}\text{CoO}_{3-d}$, измеренная в режиме нагрева после охлаждения в магнитном поле 300 Э (FC) и без поля (ZFC), показывает, что спонтанная намагниченность появляется вблизи $T_N = 350$ К и достигает максимального значения при 280 К, а затем начинает уменьшаться. Такое же температурное поведение намагниченности наблюдалось и в сильном поле (50 кЭ).

Это свидетельствует о том, что при температурах ниже 280 К происходит изменение магнитного состояния. Данный вывод подтверждается измерением петель гистерезиса при различных температурах (рис. 1). Из рисунка видно, что намагниченность при 300 К значительно больше, чем при гелиевой температуре, величина коэрцитивной силы при которой составляет около 20 кЭ. Спонтанная намагниченность по результатам магнитных измерений соответствует 0,2 мВ на ион кобальта. При замещении ионов кобальта на ионы железа происходит качественное изменение поведения намагниченности. В образце состава $x = 0,12$ магнитное упорядочение появляется приблизительно при той же температуре (350 К), что и в образцах, не содержащих ионы железа, однако спонтанная намагниченность уменьшается на несколько порядков. Зависимость намагниченности от напряженности поля при 5 К является линейной, что свидетельствует об антиферромагнитном состоянии образца.

Нейтроннографические исследования были проведены для составов $x = 0$ и $x = 0,12$ при температурах 5 и 450 К. Кристаллическая структура этих образцов при 450 К была описана в рамках орторомбической пространственной группы $Immm$ с элементарной ячейкой типа $2a_p \cdot 2a_p \cdot 4a_p$. Уточнение кристаллической структуры на основе тетрагональной пространственной группы $I4/mmm$ показало, что кристаллическая структура характеризуется чередованием слоев из октаэдров CoO_6 и тетраэдров и пирамид $\text{CoO}_{4,5+\gamma}$ вдоль оси c , как это было ранее установлено для состава $\text{Sr}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{CoO}_{2,62}$ [6].

На нейтронограмме образца $x = 0$ при $T = 5$ К было обнаружено несколько новых пиков слабой интенсивности, которые не удалось описать в сверхструктуре типа $2a_p \cdot 2a_p \cdot 4a_p$. Эти пики были идентифицированы на основе $2\sqrt{2}a_p \cdot 4a_p \cdot 2\sqrt{2}a_p$ -элементарной ячейки. Попытки описать эти рефлексы как результат магнитного рассеяния нейтронов оказались безуспешными, их появление обусловлено структурным фазовым превращением. Согласно [10] кристаллическую структуру $\text{Sr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{CoO}_{3-\gamma}$ при комнатной температуре можно описать, используя орторомбическую пространственную группу $Stma$ на основе $2\sqrt{2}a_p \cdot 4a_p \cdot 2\sqrt{2}a_p$ -сверхъячейки. Однако попытки уточнить кристаллическую структуру с помощью пространственной группы $Stma$ в однофазной модели, так как и использование моноклинной пространственной группы $A2/m$, как это было предложено в [9], оказались неудачными. Наилучшие результаты были получены в структурно-двухфазной модели. Основная фаза была описана на основе ромбической пространственной группы $Immm$ с $2a_p \cdot 2a_p \cdot 4a_p$ -ячейкой, тогда как другая фаза, содержание которой составляло около 10 %, – с использованием орторомбической пространственной группы $Stma$ с ячейкой $2\sqrt{2}a_p \cdot 4a_p \cdot 2\sqrt{2}a_p$ (рис. 2).

На нейтронограмме образца $x = 0,12$, полученной при 5 К, дополнительных рефлексов, не согласующихся с $2a_p \cdot 2a_p \cdot 4a_p$ -сверхструктурой, не обнаружено (рис. 3), и кристаллическая структура была уточнена в рамках кристаллоструктурно-однофазной модели, как и при 450 К.

Величина кристаллоструктурных искажений слабо меняется с понижением температуры от 450 до 5 К для образцов с $x = 0$ и $x = 0,12$. Из расчета кристаллической структуры следует, что величина ис-

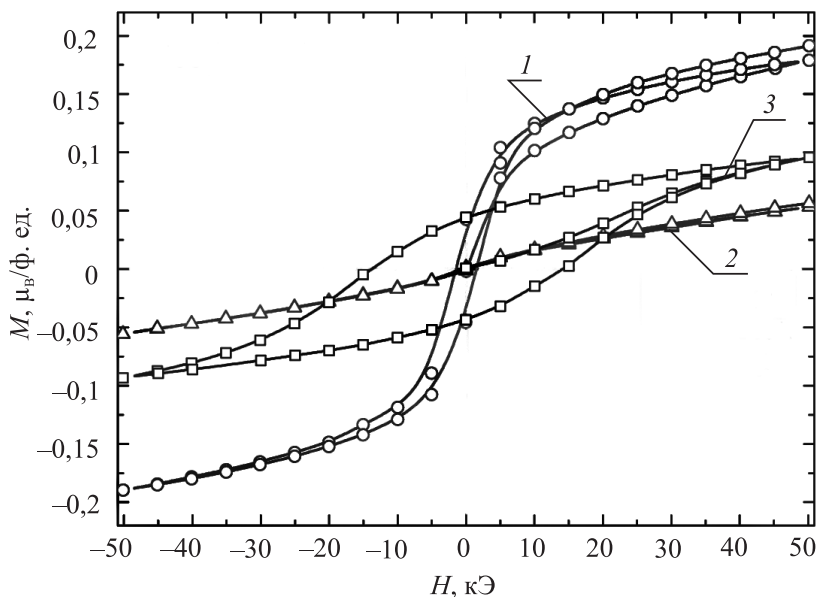


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса образца $\text{Y}_{0,22}\text{Sr}_{0,78}\text{CoO}_{3-d}$ с $x = 0$, измеренные при различных температурах: 1 – 300, 2 – 360, 3 – 5 К

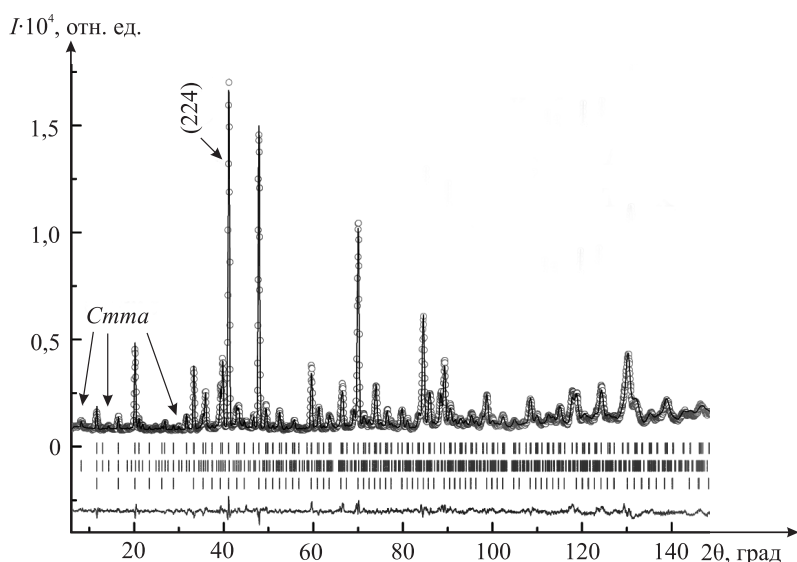


Рис. 2. Расчетный и наблюдаемый профили нейтрограммы состава $Sr_{0,78}Y_{0,22}CoO_{3-d}$ при $T = 5$ К. Верхний набор штрихов обозначает брэгговские рефлексы основной кристаллоструктурной $Im\bar{m}m$ -фазы, промежуточный относится к $Cmca$ -фазе, нижний соответствует магнитной фазе. Стрелками показаны сверхструктурные рефлексы $Cmca$ -фазы

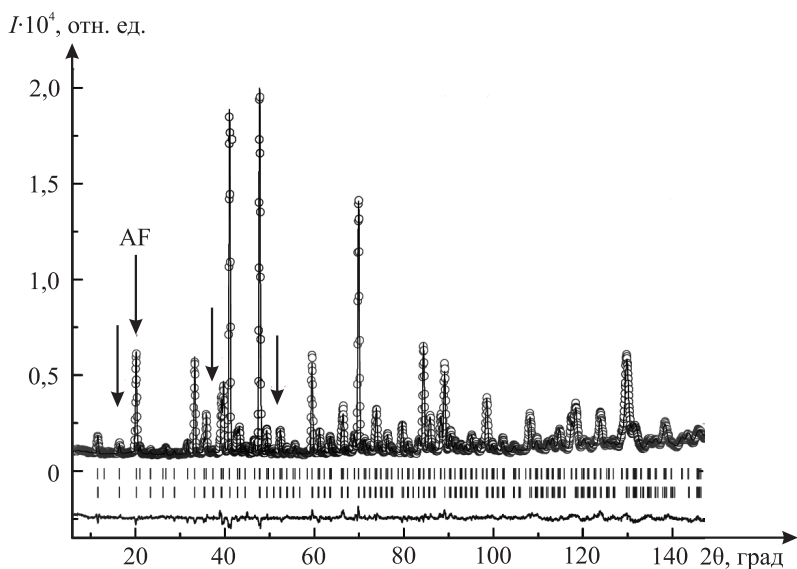


Рис. 3. Расчетный и наблюдаемый профили нейтрограммы состава $Sr_{0,78}Y_{0,22}Co_{0,88}Fe_{0,12}O_{2,65}$ при $T = 5$ К. Верхний набор штрихов обозначает брэгговские рефлексы основной кристаллоструктурной фазы ($Im\bar{m}m$), нижний соответствует магнитной фазе. Стрелками показаны основные магнитные рефлексы антиферромагнитной фазы (AF)

ных осей a или b , не позволило описать магнитный вклад в рефлексы (110) и (114). Расчетные и экспериментальные данные для составов $x = 0$ и $x = 0,12$ хорошо согласуются в модели, где направления магнитных моментов совпадают с кристаллоструктурной осью c . Магнитный момент в слоях $CoO_{4,5}$ равен $2,2 \mu_B$ ($x=0$) и $2,8 \mu_B$ ($x=0,12$), в октаэдрах $CoO_6 - 1,4 \mu_B$ ($x=0$) и $1,6 \mu_B$ ($x=0,12$).

Так как структурных искажений, обусловленных орбитальным упорядочением, нам обнаружить не удалось, то наличие спонтанной намагниченности можно объяснить в рамках модели неколлинеарной магнитной структуры. Поскольку состав $x = 0$ характеризуется наличием небольшой спонтанной намагниченности, можно предположить, что в этом случае магнитные моменты в слоях $CoO_{4,5}$ направлены не антипараллельно, а под углом, отличным от 180 град, что приводит к нескомпенсированному магнитному моменту. С понижением температуры антипараллельная ориентация становится преобладающей, поэтому величина спонтанной намагниченности уменьшается (см. рис. 1).

кажений октаэдров CoO_6 не меняется при понижении температуры с 450 до 5 К. Такое поведение не характерно для систем, претерпевающих структурный ян-теллеровский переход. На нейтрограммах составов с $x = 0,5$ и $x = 1$ все рефлексы были проиндексированы в рамках кубической пространственной группы $Pm\bar{3}m$.

По нейтронографическим данным уточнялось содержание кислорода: для незамещенного железом образца оно близко к 2,63, тогда как для образцов с $x = 0,12$ и $x = 0,5$ равнялось 2,65 и 2,67 соответственно. Это означает, что замещение ионов кобальта ионами железа ведет к некоторому увеличению среднего окислительного состояния ионов. Согласно мессбауэровским исследованиям, окислительное число ионов железа в слоистых перовскитах на основе ионов кобальта близко к трем, если их концентрация незначительна [11–13].

Из анализа нейтронографических данных следует, что основной магнитный вклад присутствует в рефлексах (112), (132), (332), где индексы относятся к ячейке типа $2a_p \cdot 2a_p \cdot 4a_p$ (см. рис. 2 и рис. 3). Это означает, что магнитная структура может быть описана антиферромагнитным упорядочением G -типа в рамках $2a_p \cdot 2a_p \cdot 4a_p$ -магнитной ячейки ($k=0$) с двумя магнитными сайтами в каждом из слоев CoO_6 и $CoO_{4,5}$. Уточнение магнитной структуры в модели, когда магнитные моменты обеих подрешеток направлены коллинеарно вдоль кристаллоструктур-

Чтобы понять причины образования неколлинеарной магнитной структуры, рассмотрим магнитные взаимодействия в слое $\text{CoO}_{4,5}$. Можно предположить, что обменные взаимодействия в этой под решетке являются отрицательными, когда ближайшие полиэдры имеют общий ион кислорода, и положительными при его отсутствии. В этом случае все взаимодействия в (b,c) -плоскости являются отрицательными, а вдоль оси a положительные и отрицательные взаимодействия чередуются. Это ведет к фрустрации магнитных взаимодействий, и, как следствие, образование неколлинеарной магнитной структуры становится более предпочтительным, чем простой коллинеарной, которая не отвечает требованию минимума энергии. Другой фактор, который необходимо учесть при рассмотрении магнитной структуры, – это магнитокристаллическая анизотропия, величина которой может быть сопоставима с обменными взаимодействиями. Действительно, ионы кобальта характеризуются частично незамороженным орбитальным моментом, что, как и в случае актинидов и редкоземельных соединений, может привести к образованию неколлинеарной магнитной структуры. По-видимому, при понижении температуры некоторая часть образца претерпевает переход в антиферромагнитную структуру с коллинеарным направлением магнитных моментов внутри $\text{CoO}_{4,5}$ -слоя, так как спонтанная намагниченность существенно уменьшается. Допирование ионами Fe^{3+} стабилизирует чисто антиферромагнитное упорядочение в $\text{CoO}_{4,5}$ -слоях, поскольку взаимодействия $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{3+}$ в этом случае являются антиферромагнитными. Необходимо отметить, что спонтанная намагниченность связана с появлением сверхструктуры типа $2\sqrt{2}a_p \cdot 4a_p \cdot 2\sqrt{2}a_p$. В образцах, допированных железом, она не наблюдалась. Неколлинеарная магнитная структура была обнаружена в слоистых кобальтитах $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ с близкой кристаллической структурой [14, 15], которые проявляют спонтанную намагниченность, очень близкую по величине и по температурному поведению к слоистым перовскитам типа $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-d}$.

Магнитный момент в слоях $\text{CoO}_{4,5}$ в образце $x = 0,12$ составляет $2,8 \mu_B$, тогда как в незамещенном составе – $2,2 \mu_B$. Такое значительное увеличение магнитного момента при легировании ионами железа трудно объяснить в рамках предположения, что магнитное состояние иона кобальта не меняется. Величина магнитного момента $2,2 \mu_B$ очень близка к значению магнитного момента ионов кобальта в промежуточном спиновом состоянии ($2 \mu_B$), однако в октаэдрах – значительно меньше ($1,4 \mu_B$). В [16, 17] величина магнитного момента иона Co^{3+} в высокоспиновом состоянии в $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ и BiCoO_3 равна $3,3$ и $3,4 \mu_B$ соответственно. Однако для ионов Co^{3+} в высокоспиновом состоянии ($S = 2$) она должна составлять около $4 \mu_B$. Поэтому полученные результаты для магнитных моментов ионов Co^{3+} трудно объяснить в чисто ионной модели. В [18, 19] показано, что ионы Co^{3+} в LaCoO_3 имеют первое возбужденное состояние, соответствующее высокоспиновому. Скорее всего, это справедливо и для составов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-d}$. Поэтому описание магнитного состояния ионов кобальта в сложных кобальтитах предпочтительнее проводить на основе смешанного низковысокоспинового состояния. Кроме того, согласно фотоэмиссионным исследованиям [20] e_g - и t_{2g} -электроны ионов Co^{3+} являются делокализованными даже в диэлектрической фазе слоистых перовскитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,5}$, которые проявляют аналогичные свойства. Следовательно, описание магнитных свойств в рамках концепции магнетизма делокализованных электронов более предпочтительно. Неколлинеарная магнитная структура ряда сильноанизотропных магнетиков описана в рамках модели магнетизма делокализованных электронов с учетом релятивистских взаимодействий [21]. В случае соединений на основе ионов с незамороженным орбитальным моментом симметричные ограничения на возможные магнитные структуры становятся значительно менее жесткими и неколлинеарные магнитные структуры реализуются в кристаллах с высокой симметрией, центр инверсии которых находится между магнитными ионами [21].

В заключение отметим, что магнитные свойства слоистых кобальтитов типа $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10,5}$ можно интерпретировать на основе предложенной модели неколлинеарной магнитной структуры, которая образуется вследствие конкуренции обменных взаимодействий разного знака и магнитокристаллической анизотропии в слоях $\text{CoO}_{4,5}$, что приводит к появлению спонтанной намагниченности. Увеличение магнитных моментов ионов кобальта при их замещении на ионы железа можно объяснить в рамках концепции магнетизма делокализованных электронов. Полученные данные свидетельствуют о структурной неоднородности кобальтитов типа $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10,5}$.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант Ф07Д-003 и Ф08Р-081).

1. Haverkon M. W., Hu Z., Cezar J. C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 176405.
2. Wu J., Lynn J. W., Glinka C. J. et al. // Ibid. 2008. Vol. 94. P. 037201.

3. Lengsdorf R., Ait-Tahar M., Saxena S.S. et al. // Phys. Rev. 2004. Vol. B69. P. 1140403.
4. Martin C., Maignan A., Pelloquin D. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 1421.
5. Troyanchuk I.O., Kasper N.V., Khalyavin D.D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. P. 3380.
6. Istomin S. Ya., Grins J., Svnsson G. et al. // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 4012.
7. Goossens D.J., Wilson K.F., Wang X.L. // Phys. Rev. 2004. Vol. B69. P. 134411.
8. Kobayashi W., Yoshida Sh., Terasaki I. // J. Phys. Soc. Jpn. 2006. Vol. 75. P. 103702.
9. Ishiwata Sh., Kobayashi W., Terasaki I. et al. // Phys. Rev. 2007. Vol. B75. P. 220406(R).
10. James M., Avdeev M., Barnes P. et al. // J. Solid St. Chem. 2007. Vol. 180. P. 2233.
11. Lindberg F., Drozhzhin O.A., Istomin S. Ya. et al. // Ibid. 2006. Vol. 179. P. 1434.
12. Bréard F., Maignan A., Lechevallier L. et al. // Solid St. Science. 2006. Vol. 8. P. 619.
13. Корсевич М., Khalyavin D.D., Troyanchuk I.O. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. P. 479.
14. Троянчук И.О., Карпинский Д.В., Йокаишия Ф. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. С. 627.
15. Soda M., Yuasui Y., Ito M. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 2004. Vol. 73. P. 2857.
16. Belik S., Iikubo S., Kadama K. et al. // Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 798.
17. Rodriguez J., Gonzalez-Calbet J.M., Grenier J.C. // Solid State Comm. 1987. Vol. 62. P. 231.
18. Haverkort M.W., Hu Z., Cezar J.C. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 176405.
19. Podlesnyak A., Streule S., Mesot J. et al. // Ibid. 2006. Vol. 97. P. 247208.
20. Takubo K., Son J.-Y., Mizokawa T. et al. // Phys. Rev. 2006. Vol. B73. P. 075102.
21. Sandratskii L.M. // Adv. Phys. 1998. Vol. 47. P. 91.

Поступила в редакцию 11.09.08.

Дмитрий Владимирович Карпинский – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Научно-производственного центра по материаловедению НАН Беларуси.

Валерий Михайлович Добрянский – доктор технических наук, профессор кафедры общей и теоретической физики БГПУ им. М. Танка.

Александр Николаевич Чобот – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Научно-производственного центра по материаловедению НАН Беларуси.

Андрей Петрович Сазонов – кандидат физико-математических наук (Исследовательский нейтронный источник им. Х. Майера – Лейбница (ФРГ)).