

И. О. ТРОЯНЧУК, Д. В. КАРПИНСКИЙ, М. В. БУШИНСКИЙ, А. В. НИКИТИН, В. М. ДОБРЯНСКИЙ

## ПЕРЕХОД ФЕРРОМАГНЕТИК – АНТИФЕРРОМАГНЕТИК В СИСТЕМЕ КОБАЛЬТИТОВ $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-r}$

The crystal structure and magnetic properties of the  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-r}$  compounds have been studied by neutron diffraction and magnetization measurements as function of the oxygen content. It is shown that the decrease of the oxygen content lead to structural transformation from rhombohedral symmetry to cubic and then to tetragonal one. The magnetic structure changes from ferromagnetic to antiferromagnetic with Neel point above room temperature.

Кобальтиты редкоземельных элементов со структурой перовскита привлекают большое внимание наличием переходов, связанных с изменением спинового состояния ионов трехвалентного кобальта, а также с корреляцией между магнитными и электротранспортными свойствами. Кроме того, кобальтиты являются перспективными материалами для различных технологических применений, в частности в водородной энергетике или как термоэлектрические материалы.

Ионы  $\text{Co}^{3+}$  имеют электронную конфигурацию  $3d^6$ , и в результате того, что внутриаомный обмен может быть сопоставим с эффектом кристаллического поля, эти ионы могут принимать низкоспиновое состояние ( $LS, t_{2g}^6 e_g^0, S = 0$ ), промежуточное спиновое ( $IS, t_{2g}^5 e_g^1, S = 1$ ) и высокоспиновое состояние ( $HS, t_{2g}^4 e_g^2, S = 2$ ). Энергетическая щель между этими состояниями может быть довольно малой ( $\sim 100$  мэВ), а спиновое состояние – меняться с изменением температуры или давления. При низких температурах  $\text{LaCoO}_3$  является диамагнитным диэлектриком. С повышением температуры наблюдались два перехода: с изменением спинового состояния кобальта ( $T \sim 100$  К) и диэлектрик – металл ( $T \sim 550$  К) [1–4]. При замещении ионов лантана на ионы стронция в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  вблизи  $x = 0,18$  происходит переход из диэлектрического состояния типа спинового стекла в ферромагнитное металлическое состояние [5]. В литературе описаны три основных механизма магнитных взаимодействий, на основании которых объясняют необычные магнитные свойства ферромагнитных металлических кобальтитов [1–7]:

1) «сверхобменная модель», основанная на взаимодействии локализованных электронов через ионы кислорода;

2) механизм «двойного обмена» с участием прямых переходов электронов между ионами кобальта;

3) «магнетизм коллективизированных электронов».

Эти механизмы раскрывают некоторые из физических свойств кобальтитов, но ни один из них не является универсальной моделью. Кроме замещения редкоземельных ионов на щелочноземельные есть другой способ управления магнитными и электрическими свойствами кобальтитов – путем изменения в них количества кислорода. В работе [8] показано, что при уменьшении содержания кислорода в  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-r}$  происходит переход из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное, причем обе фазы могут сосуществовать. В системе  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-r}$  изменение количества кислорода не влияет на кристаллическую симметрию. Как ферромагнитная, так и антиферромагнитная фазы являются кубическими, причем вакансии по кислороду распределены статистически. В настоящей работе мы покажем, что в системе  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-r}$  уменьшение содержания кислорода также способствует переходу ферромагнетик – антиферромагнетик, однако при значительном содержании вакансий по кислороду они упорядочиваются, что приводит к изменению кристаллической симметрии.

### Эксперимент

Поликристаллические образцы  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-r}$  были получены по обычной керамической технологии. Оксиды  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  и карбонат  $\text{SrCO}_3$  были смешаны в стехиометрическом соотношении в планетарной шаровой мельнице RETSCH (300 об/мин, 30 мин). Предварительный обжиг проводился при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Полученный продукт был измельчен (RETSCH, 300 об/мин, 30 мин). Окончательный синтез был осуществлен при  $1200\div 1300^\circ\text{C}$  в течение 7 ч. Скорость охлаждения образцов до температуры  $150^\circ\text{C}$  составляла  $100\div 300^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Содержание кислорода в образцах изменилось в результате отжига в кварцевых ампулах с металлическим танталом. Количество тантала рассчитывалось, исходя из желаемого содержания кислорода в кобальтите, которое оценивалось по потере массы при разложении образцов на простые оксиды в вакууме, а также по результатам нейтронографических измерений. Рентгенофазовый анализ был выполнен на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\beta$ -излучении, нейтронографические измерения – на дифрактометрах высокой интенсивности D1B и высокого разрешения D2B (Гренобль, Франция). Магнитные измерения проведены на универсальной установке измерения физических свойств Стюгеніс Ltd в магнитных полях до 140 кЭ в интервале температур  $5\div 320$  К.

Результаты и их обсуждение

Согласно рентгенографическим исследованиям все полученные образцы в зависимости от кристаллической симметрии можно разделить на три группы. Составы, полученные на воздухе ( $\gamma < 0,1$ ), имели ромбоэдрическую элементарную ячейку, составы, полученные в кварцевых ампулах с танталовым геттером, были либо кубическими ( $0,1 < \gamma < 0,25$ ), либо тетрагональными со сверхструктурой, указывающей на значительное увеличение размеров элементарной ячейки ( $\gamma > 0,3$ ). Рентгенограммы ромбоэдрических составов были хорошо описаны пространственной группой  $R\bar{3}c$ , тогда как кубические составы – пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ . Точную симметрию и тип сверхструктуры тетрагональных составов очень сложно определить по данным порошковой рентгеновской дифракции. С помощью электронной микроскопии высокого разрешения установлено [9], что состав  $La_{0,4}Sr_{0,6}CoO_{2,7}$  имеет тетрагональную пространственную группу  $I4/mmm$ . Рефлексы на рентгенограммах образцов с  $\gamma > 0,3$  совпадают с рентгеноструктурными данными, полученными в работе [9], поэтому мы сделали предположение, что эти составы также характеризуются симметрией  $I4/mmm$ . Сверхструктурные рефлексы были описаны в элементарной ячейке  $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ . В этой модели структура состоит из чередующихся вдоль оси  $c$  плоскостей с вакансиями по кислороду и без вакансий. Кислородные вакансии расположены в каждой второй плоскости вдоль оси  $c$ . Внутри этих плоскостей вакансии не упорядочены.

На рис. 1 представлены результаты измерения намагниченности образца  $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ , полученного медленным охлаждением после синтеза при температуре  $1270^\circ C$ . Из рисунка видно, что магнитное упорядочение начинает развиваться вблизи 250 К, переход в магнитоупорядоченное состояние довольно резкий. Ширина перехода не более 10 К, что свидетельствует о химической однородности образца. Спонтанная намагниченность, оцененная из полевой зависимости намагниченности при 5 К, составляет около 2  $\mu_B$ . Этот результат находится в соответствии с промежуточным спиновым состоянием ионов  $Co^{3+}$  и  $Co^{4+}$  и хорошо согласуется с данными нейтронографии [10], согласно которым это соединение является ферромагнетиком. Образец, полученный быстрым охлаждением, начиная с температуры  $1300^\circ C$  переходит в магнитоупорядоченное состояние вблизи 220 К, и спонтанная намагниченность уменьшается до 1,65  $\mu_B$ . Оценка содержания кислорода для этого образца, проведенная по изменению массы после разложения на простые оксиды, соответствует значению  $\gamma = 0,08$ .

Образцы  $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{2,78}$  и  $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{2,72}$  были получены в кварцевых ампулах с танталовым геттером. На рис. 2 а представлены температурные зависимости намагниченности этих образцов. Измерения проведены в режиме охлаждения. Образец  $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{2,78}$  демонстрирует довольно резкий рост намагниченности вблизи 150 К при понижении температуры. Однако величина намагниченности с понижением температуры аномально уменьшается, достигая максимума при 115 К, и имеет значение в несколько раз меньше, чем то, которое можно ожидать в случае ферромагнитного упорядочения

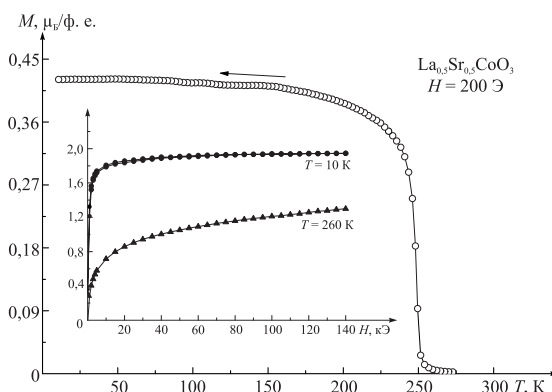


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности для номинально стехиометрического образца  $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ , измеренная в поле 200 Э (на вставке – полевые зависимости намагниченности)

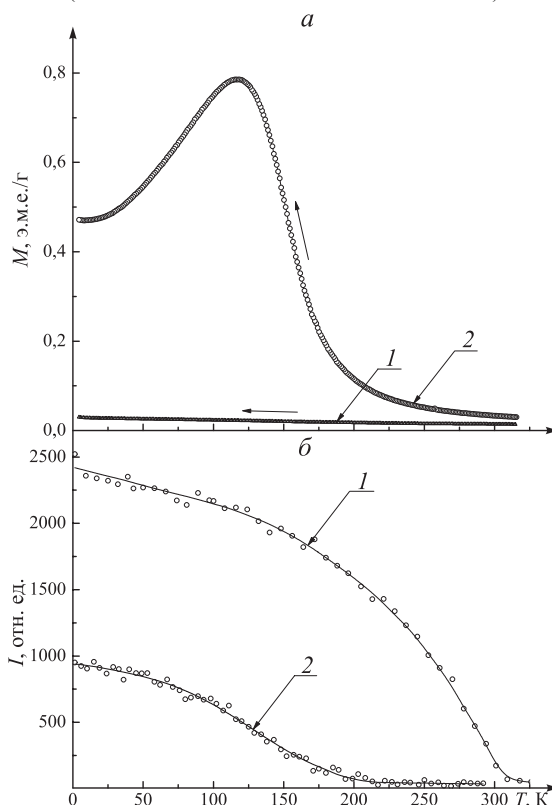


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности образцов  $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{2,72}$  (1) и  $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{2,78}$  (2), измеренные в поле 1 кЭ – а (стрелки указывают направление изменения температуры). Температурные интенсивности основного магнитного рефлекса (0,5; 0,5; 0,5) – б

магнитных моментов ионов кобальта (рис. 3). Спонтанная намагниченность полностью отсутствует в образце  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,75}$ , так как полевые зависимости намагниченности линейны (см. рис. 3) и находятся в соответствии с парамагнитным или антиферромагнитным состоянием. В этом образце аномального поведения намагниченности не наблюдалось.

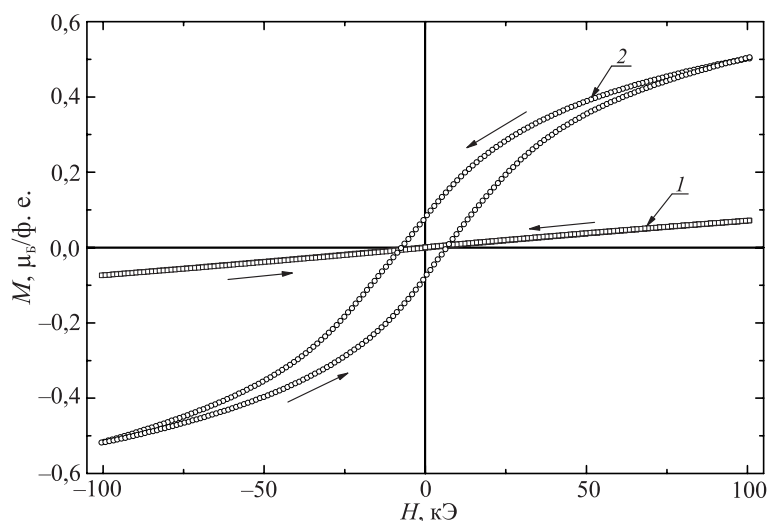


Рис. 3. Петли гистерезиса образцов  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,72}$  (1) и  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,78}$  (2), измеренные при температуре 5 К

Основное магнитное состояние образцов  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$  и  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,75}$  было определено путем нейтронографических измерений. Состав  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$  характеризовался кубической элементарной ячейкой при комнатной температуре. При понижении температуры до 150 К в образце  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,8}$  появлялись дополнительные рефлексы, которые можно было описать в удвоенной по всем трем осям кубической элементарной ячейке. На рис. 2 б представлена температурная зависимость интенсивности основного магнитного рефлекса (0,5; 0,5; 0,5). Так как появление этих рефлексов совпадает с аномалией на зависимости намагниченности от температуры, то можно предположить их магнитную природу. Магнитная ячейка в два раза больше структурной. Хорошее согласие между экспериментальными и расчетными интенсивностями было получено в модели G-типа антиферромагнитного упорядочения (шахматный порядок) при значении магнитного момента 1,0 магнетона Бора на ион кобальта. На нейтронограмме образца  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{2,72}$ , полученной при 350 К, наблюдался один очень слабый рефлекс диффузного характера, который можно интерпретировать как указание на изменение кристаллической структуры. Однако одинаково хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными интенсивностями рефлексов было получено при уточнении координат ионов как в кубической группе  $R\bar{3}m$ , так и в тетрагональной пространственной группе  $I4/mmm$ . Поэтому отклонение от кубической симметрии если и существует, то оно очень незначительное. В этом образце магнитное упорядочение развивается ниже критической температуры 300 К (см. рис. 3). Магнитный момент на один ион кобальта при 1,5 К равен 1,6 магнетона Бора. Переход в парамагнитное состояние происходит при 300 К, что значительно больше температуры ферромагнитного упорядочения в стехиометрическом образце (см. рис. 2 б).

Рассмотрим причины смены типа основного магнитного состояния при появлении вакансий по кислороду в кобальтатах. При снижении содержания кислорода в образце происходит уменьшение среднего окислительного состояния ионов кобальта с  $3,5+$  ( $\gamma = 0$ ) до  $3+$  ( $\gamma = 0,25$ ). Дальнейшее возрастание вакансий по кислороду приводит к появлению ионов двухвалентного кобальта. В составах, близких к стехиометрическому, ионы кобальта находятся в промежуточном спиновом состоянии и обменные взаимодействия между ними ферромагнитные. Наличие вакансий по кислороду ведет к стабилизации ионов трехвалентного кобальта в высокоспиновом (кислородные пирамиды  $\text{CoO}_5$ ) и низкоспиновом состоянии (кислородные октаэдры  $\text{CoO}_6$ ). Обменные взаимодействия между ионами в первом случае являются сильными и антиферромагнитными, тогда как обменные взаимодействия с участием низкоспиновых ионов кобальта – слабыми, так как магнитный момент мал, и также антиферромагнитными. Антиферромагнитный характер этих обменных взаимодействий вытекает из правил Гуденафа для сверхобмена через ионы кислорода [1]. В силу этих причин происходит смена ферромагнитного состояния на антиферромагнитное.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что при уменьшении содержания кислорода в кобальтатах  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-x}$  происходит концентрационный переход из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное с температурой Нееля выше комнатной и изменение кристаллической симметрии от ромбоэдрической к кубической и далее к тетрагональной.

1. Goodenough J. B. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. Vol. 6. P. 287.
2. Ganguly P., Kurmar P. S., Santhosh P. N., Mulla I. S. // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. Vol. 6. P. 533.
3. Raccah P. M., Goodenough J. B. // Phys. Rev. 1967. Vol. 155. P. 932.
4. Senaris-Rodriguez M. A., Goodenough J. B. // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 118. P. 323.
5. Wu J., Leighton C. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 174408.
6. Ghoshray A., Bandyopadhyay B., Ghoshray K. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 064424.
7. Yan J. Q., Zhou J. S., Goodenough J. B. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 014402.
8. Troyanchuk I. O., Karpinsky D. V., Bushinsky M. V. et al. // Pis'ma v ZhETF. 2011. Vol. 93. Iss. 3. P. 149.
9. Gspana C., Groggera W., Bitschnauc B. et al. // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181. Iss. 11. P. 2976.
10. Sikolenko V., Efimov V., Efimova E. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 436002.

Поступила в редакцию 26.04.12.

**Игорь Олегович Троянчук** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией Научно-практического центра по материаловедению НАН Беларуси.

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

**Максим Владимирович Бушинский** – научный сотрудник Научно-практического центра по материаловедению НАН Беларуси.

**Александр Владимирович Никитин** – научный сотрудник Научно-практического центра по материаловедению НАН Беларуси.

**Валерий Михайлович Добрянский** – доктор технических наук, профессор кафедры физики БГАТУ.