

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНАЯ ДВУХФАЗНОСТЬ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$

И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, В. М. Добрянский*

*Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси
220072, Минск, Республика Беларусь*

Ю. А. Федотова

*Национальный научно-учебный центр физики частиц и высоких энергий
220040, Минск, Республика Беларусь*

*Р. Шимчак***

*Институт физики Польской академии наук
02-668, Варшава, Польша*

Поступила в редакцию 25 октября 2004 г.

Исследованы условия получения и магнитные свойства системы твердых растворов $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-d}$. Установлено, что независимо от условий синтеза образцы с $x \leq 0.15$ являются ромбоэдрическими (пространственная группа $R\bar{3}c$), а с $x \geq 0.7$ — орторомбическими (пространственная группа $Pnma$). В промежуточной области, $0.15 < x < 0.7$, образцы могут состоять из смеси ромбоэдрической и орторомбической фаз. С повышением температуры синтеза или при отжиге в восстановительной среде структурная неоднородность значительно уменьшается. Образцы с содержанием железа более 40 % обладают небольшой спонтанной намагниченностью, что характерно для слабых ферромагнетиков. Магнитные свойства и структура зависят от содержания кислорода — с уменьшением концентрации кислорода магнитная анизотропия резко возрастает и коэрцитивная сила при комнатной температуре приближается к 10 кЭ, что больше, чем известно для других оксидных систем. Магнитные свойства объясняются в рамках модели, согласно которой ионы Co^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии.

PACS: 75.30.-m, 75.30.Gw, 75.60.-d

1. ВВЕДЕНИЕ

Кобальтиты со структурой перовскита проявляют ряд необычных фазовых превращений, связанных с изменением спинового состояния ионов [1–5]. Трехвалентные ионы кобальта (Co^{3+}) в соединении LaCoO_3 проявляют переход спинового состояния от низкоспинового немагнитного основного состояния ($S = 0$) к промежуточному спиновому состоянию ($S = 1$) около $T = 90$ К. Вблизи $T = 500$ К обнаружен размытый по температуре переход металл–диэлектрик [1–4]. Удельное сопротивление ρ подчиняется закону $\rho(T) \propto \exp(E_g/k_B T)$ при низких температурах; величина ρ падает на несколько

порядков при $T = 500$ К и растет с температурой при более высоких температурах [1]. Для допированной Sr системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ обнаружено, что переход спинового состояния при $T = 90$ К исчезает и ионы кобальта — магнитные до самой низкой температуры. Системы с $x > 0.2$ проявляют спонтанную намагниченность при низких температурах [6]. Некоторые исследователи на основе данных по намагниченности и нейтронной дифракции предположили сосуществование состояния кластерного спинового стекла и ферромагнетизма в области $0.3 < x < 0.5$ [7]. Для более низкого содержания стронция ($x < 0.2$) измерения намагниченности выявили спин-стеклянное основное состояние [7, 8], где наблюдаются сильные ферромагнитные корреляции ближнего порядка по данным экспериментов диф-

*E-mail: troyan@iftt.pas-net.by

**H. Szymczak

фузионного нейтронного рассеяния [8]. Было высказано предположение, что расширение решетки вследствие замещения Sr стабилизирует промежуточное спиновое состояние Co^{3+} [8], тогда как развитие ферромагнитного ближнего порядка может быть обусловлено введением носителей заряда, что должно менять также электротранспортные свойства. Для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x < 0.2$ величина $\rho(T)$ на несколько порядков меньше, чем для LaCoO_3 , хотя $\rho(T)$ сохраняет полупроводниковый характер [9]. Согласно знакам термоэдс и коэффициента Холла, электропроводность можно рассматривать как дырочную [9]. Выше $T = 500$ К $\rho(T)$ растет с температурой, что предполагает наличие перехода диэлектрик – металл при $T = 500$ К, как и в LaCoO_3 . На переход диэлектрик – металл указывают также изменения термоэдс [9].

В работах [10, 11] обнаружено, что магнитное состояние ионов Co^{3+} в LaCoO_3 можно менять не только замещением ионами Sr, но также замещением ионов Co^{3+} изовалентными ионами Ni^{3+} . Образцы $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_3$ при $x < 0.5$ проявляют спин-стекольные свойства при низких температурах. В настоящей работе показано, что замещение ионов Co^{3+} на ионы Fe^{3+} не ведет к существенной стабилизации промежуточного спинового состояния ионов кобальта и при $x \geq 0.5$ в этой системе обнаружена гигантская магнитная анизотропия, механизм формирования которой обсуждается. Ранее система $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ исследовалась с точки зрения ее каталитической активности [11].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-d}$ были получены на воздухе по обычной керамической технологии из смеси оксидов La_2O_3 , Co_3O_4 и Fe_2O_3 . Температура синтеза варьировалась от $T = 1470$ К до $T = 1770$ К. Некоторые образцы после синтеза были восстановлены в вакуумированных кварцевых ампулах при $T = 1200$ К. В качестве геттера кислорода использовался металлический тантал. Рентгеновские измерения были выполнены на дифрактометре ДРОН-3М в K_α -излучении Cu. Расчет кристаллической структуры выполнен с использованием программы FullProf. Магнитные измерения выполнены на коммерческом вибрационном магнитометре OI-1001, а также с помощью СКВИД-магнитометра марки MPMS-5 (Quantum Design). ЯГР-исследования проведены на мессбауэровском спектрометре MS2000 в пропус-

кающей моде. Использовался источник $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. Численные расчеты спектров были выполнены по программе MOSMOD. Изомерный сдвиг дан по отношению к $\alpha\text{-Fe}$. Топография поверхности исследуемых образцов осуществлялась с помощью растрового электронного микроскопа фирмы «KARL ZEISS». Рентгеноспектральный анализ проводился с использованием энергодисперсионного Si-Li-полупроводникового детектора фирмы «Röntec».

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура. Образцы, полученные при $T = 1570$ К на воздухе, были успешно рассчитаны как кристаллоструктурно-однофазные, пространственная группа $R\bar{3}c$, если $x \leq 0.15$; состоящие из смеси ромбоэдрической и орторомбической ($Pnma$) фаз при $0.3 \leq x \leq 0.6$ и однофазные орторомбические, если $x \geq 0.7$ (пространственная группа $Pnma$).

Повышение температуры синтеза до $T = 1770$ К привело к резкому уменьшению кристаллоструктурной неоднородности. Приготовленные при этой температуре образцы были успешно рассчитаны как ромбоэдрические, если $x \leq 0.5$, и орторомбические при $x \geq 0.6$. Только образец с концентрацией $x = 0.55$ не удалось рассчитать в кристаллоструктурно-однофазной модели. Объем элементарной ячейки почти линейно увеличивается с содержанием железа в интервале $0 \leq x \leq 1$. По-видимому, высокая температура способствует образованию гомогенных твердых растворов. Однако есть и другой способ получения кристаллоструктурно-однородных образцов, связанный с термической обработкой в восстановительной среде. На рис. 1 представлены результаты расчета кристаллической структуры образцов состава $x = 0.5$ с помощью программы FullProf, полученных при $T = 1570$ К и $T = 1670$ К на воздухе, и образца, восстановленного в откачанной кварцевой ампуле в присутствии металлического тантала при $T = 1170$ К. Для восстановления использовался образец, полученный при $T = 1570$ К на воздухе. Обработка образца в откачанной ампуле привела к потере массы, соответствующей уменьшению содержания кислорода на 2%. При этом образец полностью переходил в орторомбическую фазу. Параметры элементарной ячейки некоторых образцов приведены в таблице. С уменьшением содержания кислорода объем элементарной ячейки увеличивался, что можно связать с появле-

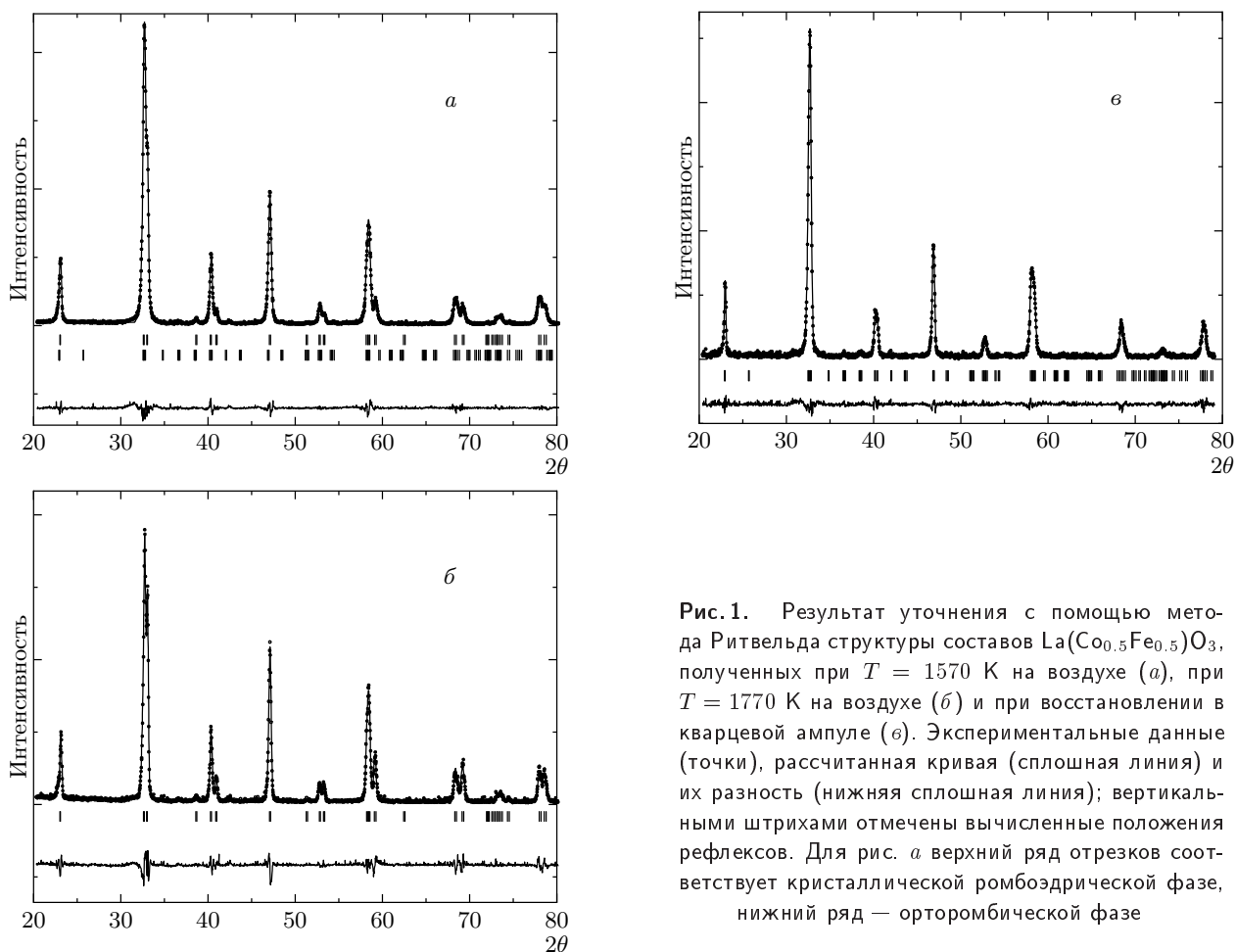


Рис. 1. Результат уточнения с помощью метода Ритвельда структуры составов $\text{La}(\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_3$, полученных при $T = 1570$ К на воздухе (а), при $T = 1770$ К на воздухе (б) и при восстановлении в кварцевой ампуле (в). Экспериментальные данные (точки), рассчитанная кривая (сплошная линия) и их разность (нижняя сплошная линия); вертикальными штрихами отмечены вычисленные положения рефлексов. Для рис. а верхний ряд отрезков соответствует кристаллической ромбоэдрической фазе, нижний ряд — орторомбической фазе

нием ионов Co^{2+} , ионный радиус которых больше, чем радиус иона Co^{3+} . Исследования поверхности образцов методом электронной микроскопии свидетельствуют о наличии в образцах состава $x = 0.5$ зерен поликристалла размером от 2 до 10 мкм. Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, содержание кобальта и железа в зернах восстановленного образца является однородным. В образцах, полученных на воздухе, также не удалось выявить существенного отклонения от равномерного распределения кобальта и железа.

Магнитные свойства. Образцы с небольшим содержанием железа не проявляют зависимости намагниченности от магнитной предыстории, что характерно для парамагнетиков или антиферромагнетиков. Не обнаружено также аномального поведения, свидетельствующего об антиферромагнитном упорядочении. На рис. 2 представлены результаты измерения обратной восприимчивости образцов с $x = 0.1, 0.15, 0.4$. При увеличении содержания же-

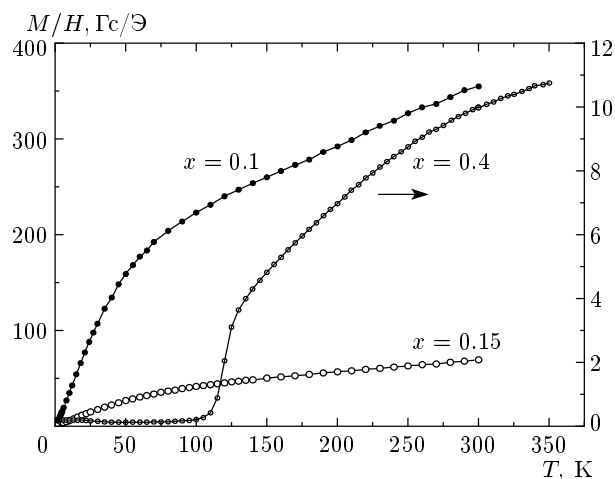


Рис. 2. Обратная парамагнитная восприимчивость в зависимости от температуры для составов $\text{La}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})\text{O}_3$ и $\text{La}(\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_3$

	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å	Объем, Å ³
LaCo _{0.6} Fe _{0.4} O ₃	$R\bar{3}c$	$a = 5.4784(7), c = 13.2127(6)$	57.132
LaCo _{0.5} Fe _{0.5} O ₃	$R\bar{3}c$	$a = 5.4881(7), c = 13.2368(2)$	57.539
LaCo _{0.5} Fe _{0.5} O _{3-d} восстановленный	$Pnma$	$a = 5.4627(7), b = 7.7573(8), c = 5.5129(1)$	58.405
LaCo _{0.4} Fe _{0.6} O ₃	$Pnma$	$a = 5.4405(9), b = 7.3355(6), c = 5.4936(4)$	57.7865
LaCo _{0.3} Fe _{0.7} O ₃	$Pnma$	$a = 5.4742(0), b = 7.7484(8), c = 5.5070(3)$	58.4265

леза наблюдается увеличение абсолютного значения асимптотической парамагнитной точки Кюри, что свидетельствует об усилении антиферромагнитных обменных взаимодействий.

Кривые зависимости намагниченности от поля, полученные при разных температурах, близки к линейным, что характерно для парамагнетиков или антиферромагнетиков. В случае спиновых стекол зависимость намагниченности от поля должна существенно отклоняться от линейной.

Следует отметить, что магнитные свойства образца, легированного ионами железа (10%), резко отличаются от свойств чистого LaCoO₃, который при температурах ниже 100 К испытывает постепенный переход в диамагнитное состояние [1]. В образце с концентрацией $x = 0.1$, судя по результатам измерения намагниченности, этот переход отсутствует, и образец находится в парамагнитном состоянии вплоть до $T = 5$ К. Свойства образца с $x = 0.15$ качественно не отличались от свойств образца с $x = 0.1$.

Все образцы с большим содержанием железа ($x \geq 0.4$) характеризуются наличием небольшого спонтанного магнитного момента. Результаты исследования магнитных свойств образцов $x = 0.4$ и $x = 0.5$, приготовленных при $T = 1770$ К, и остаточная намагниченность восстановленного состава представлены на рис. 3. Видно, что образец с $x = 0.4$ переходит в парамагнитное состояние при $T_N = 120$ К. Данный переход довольно резкий, что не характерно для спиновых стекол. Кривые ZFC и FC при низких температурах показывают увеличение намагниченности с ростом температуры, что также необычно для спиновых стекол. Возможно, в этом образце реализуется дальний магнитный порядок. Однако конкретные выводы о типе магнитного состояния трудно сделать без наличия нейтронографических исследований. С увеличением содержания железа до $x = 0.5$ температура магнитного упоря-

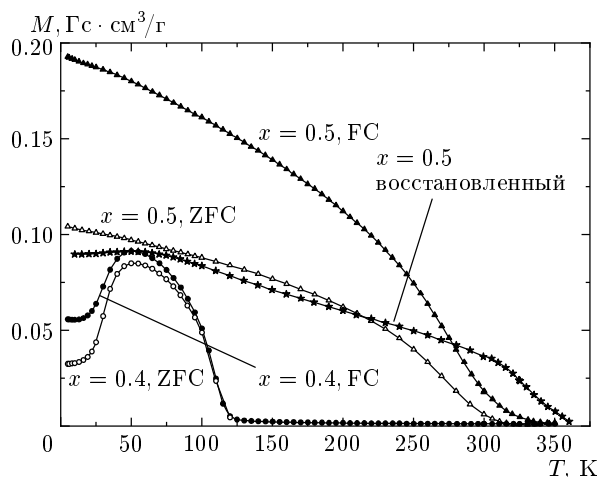


Рис. 3. FC- и ZFC-намагниченности в зависимости от температуры для составов La(Co_{0.6}Fe_{0.4})O₃ (○, ●) и La(Co_{0.5}Fe_{0.5})O₃ (△, ▲), полученные в поле 100 Э. Зависимость остаточной намагниченности от температуры восстановленного состава La(Co_{0.5}Fe_{0.5})O_{3-d} обозначена звездочками

дочения резко увеличилась до 300 К. Зависимости намагниченности от поля свидетельствуют о том, что спонтанная намагниченность невелика, что характерно для слабых ферромагнетиков. Для образца с $x = 0.5$, полученного при 1570 К на воздухе и затем восстановленного в вакууме, оказалось, что при комнатной температуре данный состав характеризуется наличием небольшого спонтанного момента, от которого не удалось избавиться, нагревая образец до 360 К (предельная температура измерений). Это означает, что критическая температура, при которой разрушается магнитный порядок, находится выше 360 К. Измерения намагниченности были выполнены без приложения внешнего магнитного поля при отогреве после охлаждения до гелиевой температуры. В интервале температур 5–100 К в вос-

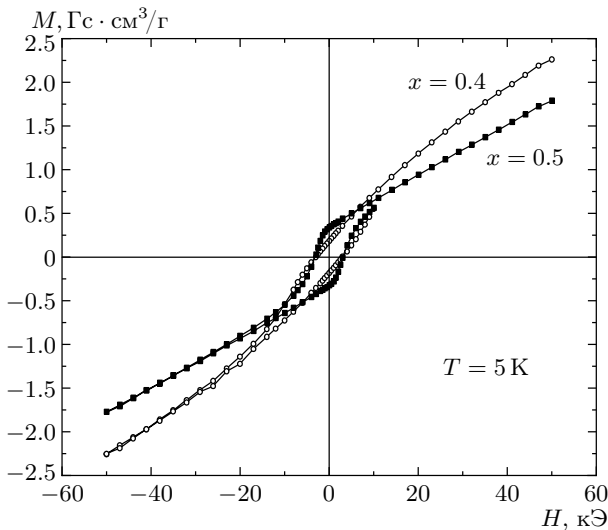


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности составов $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ при $T = 5 \text{ K}$

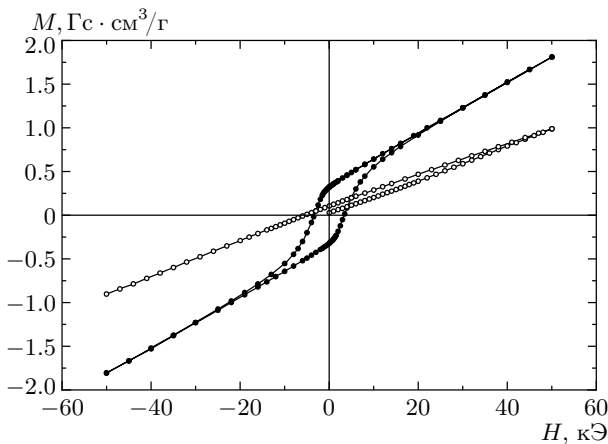


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности восстановленного состава $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-d}$ при $T = 293 \text{ K}$ (●), $T = 10 \text{ K}$ (○)

становленном образце обнаружено аномальное поведение намагниченности, соответствующее фазовому превращению, возможно, обусловленному спиновой переориентацией.

Измерение полевых зависимостей намагниченности показало, что восстановленный состав с $x = 0.5$ характеризуется высокой магнитной анизотропией. На рис. 4 представлены петли гистерезиса для образцов с $x = 0.4$ и $x = 0.5$, полученных на воздухе при $T = 1770 \text{ K}$. Данные образцы являются магнито жесткими материалами и характеризуются коэрцитивной силой при $T = 5 \text{ K}$ около 3 kOe . Потеря

кислорода при восстановлении ведет к резкому увеличению магнитной анизотропии (рис. 5). При $T = 293 \text{ K}$ коэрцитивная сила составляла около 10 kOe . Такая величина магнитной анизотропии при комнатной температуре для оксидных соединений является уникальной. С понижением температуры магнитная анизотропия резко увеличивается. Для восстановленного образца внешнее магнитное поле 50 kOe слишком мало для переориентации магнитных моментов при $T = 10 \text{ K}$.

Измерения электропроводности показали, что составы в интервале $0.3 \leq x \leq 0.5$ характеризуются полупроводниковым типом электропроводности вплоть до температуры 370 K .

ЯГР-исследования. ЯГР-спектр образца с $x = 0.5$, полученного при 1670 K в ромбоэдрической фазе при $T = 293 \text{ K}$, представляет собой квадратно-расщепленный дуплет: $\Delta Q = 0.440 \text{ мм/с}$. Величина изомерного сдвига $\delta = 0.369 \text{ мм/с}$ свидетельствует о том, что ионы железа находятся в трехвалентном состоянии. Спектры орторомбических образцов состоят из двух или более секстетов, что свидетельствует о магнитной неэквивалентности ионов железа.

Обсуждение. Как свидетельствуют данные ЯГР-спектроскопии, ионы железа в системе $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ находятся в окислительном состоянии $3+$. Для сохранения электронейтральности необходимо, чтобы ионы кобальта также находились в окислительном состоянии $3+$. Возникает вопрос, в каком спиновом состоянии находятся ионы кобальта? Для ответа на этот вопрос сравним свойства $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. Авторы работы [12] провели комплексное исследование последней системы и обнаружили, что ионы кобальта и никеля также находятся в трехвалентном состоянии. При этом объем элементарной ячейки состава $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ оказался существенно большим, чем объем элементарной ячейки крайних членов твердых растворов LaCoO_3 и LaNiO_3 . Это означает, что ионы кобальта в $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ находятся в промежуточном спиновом состоянии, так как ионный радиус $\text{Co}^{3+} (\text{IS})$ существенно больше, чем ионный радиус $\text{Co}^{3+} (\text{LS})$ [13].

Однако мы обнаружили, что объем элементарной ячейки кристаллоструктурно-однородных твердых растворов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ линейно увеличивается с ростом содержания железа, что свидетельствует в пользу того, что ионы кобальта находятся в низкоспиновом состоянии, как в LaCoO_3 . Магнитные свойства также указывают на то, что ионы кобальта находятся в низкоспиновом состоянии. Напри-

мер, сравним магнитные свойства $\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ и $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$. Первое соединение является спиновым стеклом с $T_f = 16$ К, тогда как второе остается парамагнитным вплоть до температуры жидкого гелия. Это указывает на то, что ионы кобальта находятся в основном немагнитном состоянии с электронной конфигурацией $t_{2g}^6 e_g^0$. Резкое возрастание магнитной восприимчивости при низких температурах и с ростом концентрации ионов железа, скорее всего, обусловлено магнитным вкладом от ионов Fe^{3+} , обменное взаимодействие между которыми антиферромагнитно. С увеличением концентрации ионов Fe^{3+} они начинают объединяться в кластеры, и вблизи концентрации $x = 0.4$ возникает дальний магнитный порядок. Магнитные свойства состава с $x = 0.4$ соответствуют, скорее, магнитоупорядоченному состоянию, чем спиновому стеклу. На это указывает довольно резкий переход в парамагнитное состояние, что характерно для систем с кооперативным магнитным упорядочением. Для уточнения магнитной структуры необходимы нейтронографические исследования. Температура перехода в парамагнитное состояние резко увеличивается при $x = 0.5$, так как ионы кобальта (LS) являются немагнитными. Это может реализоваться в том случае, когда обменные взаимодействия между ионами железа очень велики. Действительно, температура антиферромагнитного упорядочения LaFeO_3 составляет 750 К [14], что свидетельствует о большой величине отрицательных обменных взаимодействий. Поэтому дальний магнитный порядок может устанавливаться при относительно небольшой концентрации ионов железа. Наличие небольшой спонтанной намагниченности, скорее всего, обусловлено антисимметричным обменным взаимодействием типа Дзялошинского–Мория. Действительно, как ромбоэдрическая ($R\bar{3}c$), так и орторомбическая фазы ($Pbnm$) допускают возникновение слабого ферромагнетизма.

Соединения с $x = 0.4$ и $x = 0.5$ являются магнито жесткими материалами с довольно высокой коэрцитивной силой. Ионы Fe^{3+} , так же как ионы Co^{3+} (LS), не могут давать значительного вклада в магнитную анизотропию. Большая величина магнитной анизотропии также не может быть обусловлена морфологией кристаллитов, так как, согласно исследованиям электронной микроскопии, средний размер кристаллитов составляет около десяти микрометров. Поэтому кристаллит должен разбиваться на большое количество магнитных доменов. Скорее всего, большая магнитная анизотропия обусловлена антисимметричным обменом Дзялошинского–Мория,

который прямо связан со спин-орбитальным взаимодействием. При восстановлении образца с $x = 0.5$ магнитная анизотропия резко увеличивается. При гелиевой температуре внешнее поле 5 Тл является недостаточным, для того чтобы вывести магнитный момент из направления оси легкого намагничивания в направлении поля. Мы полагаем, что при восстановлении образца появляются вакансии кислорода, вблизи которых стабилизируются ионы Co^{2+} или Co^{3+} в высокоспиновом состоянии. Оба эти иона могут давать большой вклад в одноионную магнитную анизотропию, а также в анизотропию слабого ферромагнетизма, благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию [15]. Появление магнитных ионов Co^{2+} (или Co^{3+} (HS)) ведет к некоторому увеличению температуры Нееля, что, по-видимому, обусловлено отрицательным обменным взаимодействием между этими ионами и ионом Fe^{3+} .

В заключение следует отметить, что несмотря на заметное увеличение среднего расстояния Co-O в октаэдрах CoO_6 по мере замещения ионов кобальта ионами железа ионы кобальта преимущественно остаются в низкоспиновом состоянии. Это свидетельствует в пользу того, что в LaCoO_3 по мере увеличения температуры основным магнитным состоянием остается Co^{3+} (LS) и аномальное поведение свойств обусловлено термическими возбуждениями в состоянии Co^{3+} (IS). Магнитные свойства системы $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ можно описать в рамках модели, согласно которой ионы Co^{3+} активно не участвуют в обменных взаимодействиях, а слабый ферромагнетизм и большая магнитная анизотропия обусловлены магнитно-активной подсистемой ионов Fe^{3+} , благодаря взаимодействию между которыми появляется дальний магнитный порядок при $x \approx 0.4$.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Беларуси (гранты №№ Ф03-155, Ф03-120) и Польского комитета по науке (грант № KBN 1P03B03827).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. R. Heikes, R. C. Miller, and R. Mazelsky, *Physica* **30**, 1600 (1964).
2. G. H. Jonker, *J. Appl. Phys.* **37**, 1424 (1966).
3. K. Asai, O. Yokokura, M. Suzuki et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 967 (1997).

4. K. Asai, A. Atsuro, O. Yokokura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 290 (1998).
5. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin et al., Phys. Rev. B **58**, 2418 (1998).
6. P. M. Raccah and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. **39**, 1209 (1968).
7. M. Itoh, I. Natori, S. Kubota et al., J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 1486 (1994).
8. K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori et al., Phys. Rev. B **50**, 3025 (1994).
9. V. P. Gerthsen and K. H. Härdil, Z. Naturforsch. **17a**, 514 (1962).
10. Y. Kobayashi, S. Murata, K. Asai et al., J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1011 (1999).
11. L. Bedel, A. C. Roger, C. Estournes et al., Catalysis Today **85**, 207 (2003).
12. T. Kyômen, R. Yamazaki, and M. Itoh, Phys. Rev. B **68**, 104416 (2003).
13. P. G. Radaelli and S.-W. Cheong, Phys. Rev. B **66**, 094408 (2002).
14. W. C. Koehler and E. O. Wollan, J. Phys. Chem. Sol. **2**, 100 (1957).
15. К. П. Белов, *Редкоземельные магнетики и их применение*, Наука, Москва (1980).