

УДК 537.312.62

©1993

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$

*И.Г.Михайлов, В.С.Мельников, А.Е.Морозовский,
Н.П.Пиенцова, С.К.Толпыго, С.К.Ющенко,
Г.Г.Гриднева*

Изучены магнитные свойства и кристаллическая структура соединений $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$, обнаруживающих при $0.2 < x < 0.55$ переход в необычное магнитное состояние с магнитным моментом, направленным против поля. Сделан вывод, что исследуемые образцы имеют перовскитную структуру с ромбоэдрическими искажениями.

В недавней работе [1] было обнаружено, что образцы номинального состава $\text{LaCa}_2\text{Co}_3\text{O}_{6+y}$ ($\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$ с $x = 0.33$) переходят из парамагнитного в диамагнитное состояние ниже 227 К. На основе аномально большой величины обнаруженной диамагнитной восприимчивости (порядка 10^{-4} см³/г) этот переход был приписан возникновению высокотемпературной сверхпроводимости в небольшой части образца. Однако можно предположить, что обнаруженный диамагнетизм не связан с появлением сверхпроводимости, а есть результат возникновения магнитоупорядоченного состояния с магнитным моментом, ориентированным против направления приложенного магнитного поля. На это указывает наличие зависимости магнитной восприимчивости от приложенного магнитного поля как выше, так и ниже температуры перехода (см. рис. 1 и 2 в работе [1]). (При этом далее в этой статье мы будем понимать под „магнитной восприимчивостью“ χ величину, определяемую по формуле $\chi = M/H$, где M — экспериментально измеряемый магнитный момент, а H — величина приложенного магнитного поля). Такое необычное состояние может быть реализовано, например, в многоподрешеточном жестком магнетике при определенном соотношении величин и температурных зависимостей намагниченностей подрешеток. В связи с этим представляло интерес изучить условия возникновения обнаруженного эффекта, а также кристаллическую структуру и область образования магнитоупорядоченных фаз в системе La-Ca-Co-O.

Были исследованы температурные зависимости „магнитной восприимчивости“ χ большого количества образцов номинального состава $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$ ($x = 0.33, z = 0.92$; $x = 0.33, z = 0.33$; $x = 0.2, z = 0.6$; $x = 0.5, z = 1.5$; $x = 1, z = 1$; $x = 0.65, z = 1$; $x = 0.6, z = 1$; $x = 0.5, z = 1$; $x = 0.45, z = 1$; $x = 0.3, z = 1$; $x = 0, z = 1$). Среди них переход в „диамагнитное“ состояние наблюдался только для образцов

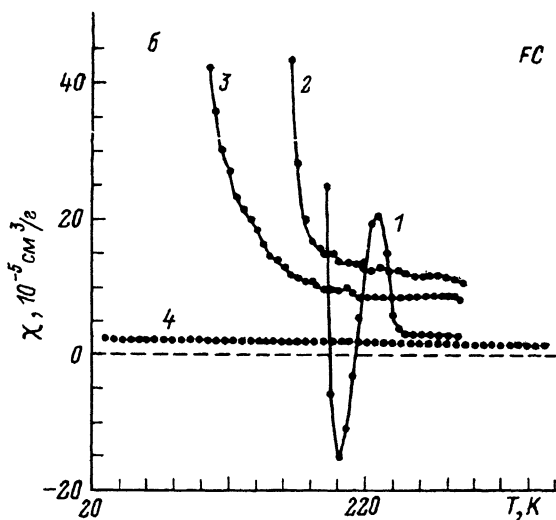
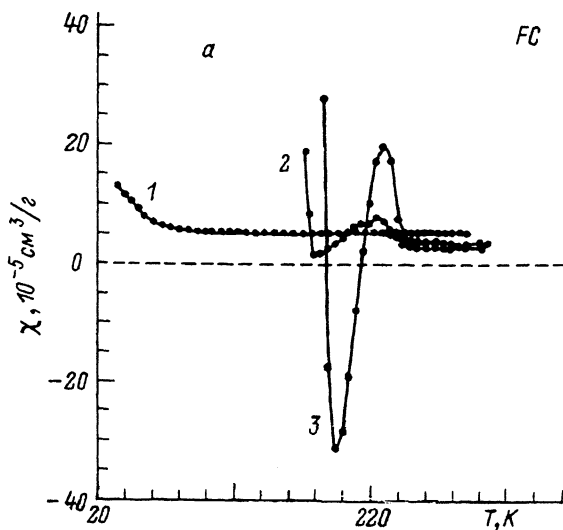


Рис. 1. Температурные зависимости «магнитной восприимчивости» соединений $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$.

a: 1 — $x = 0$, 2 — 0.35, 3 — 0.4; *b:* 1 — $x = 0.5$, 2 — 0.55, 3 — 0.7, 4 — 1.

$\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$ при определенных значениях x и определенных условиях синтеза. В связи с этим система $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$ исследована более подробно.

Образцы синтезировались по стандартной керамической технологии из смеси порошков La_2O_3 , Co_3O_4 и CaCO_3 при температуре 1000°C на воздухе. С целью гомогенизации полученный продукт подвергался трехкратной повторяемой процедуре перемалывания, прессования и спекания. Общее время синтеза составляло 45–50 ч. После окончательного спекания (15 ч) образцы быстро охлаждались до комнатной температуры. Для

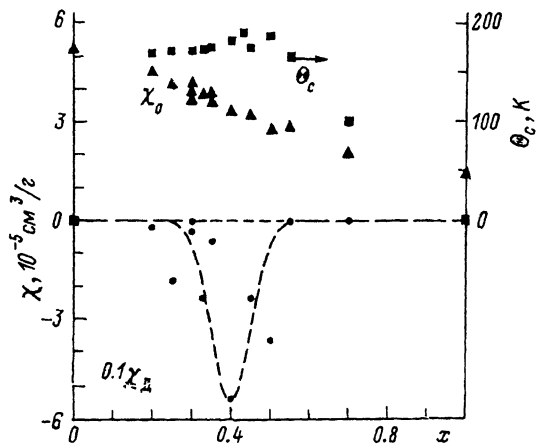
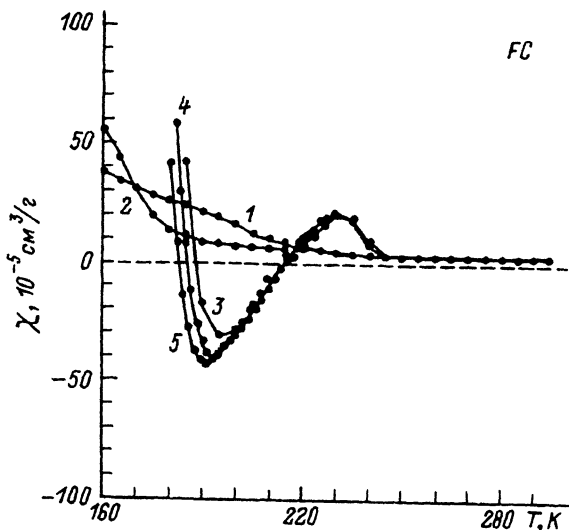


Рис. 2. Концентрационные зависимости магнитных характеристик: максимальной «диамагнитной восприимчивости» χ_d , температурно-независимого вклада в «магнитную восприимчивость» χ_0 , температуры Нееля θ_c образцов $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$.

изучения влияния содержания кислорода на свойства полученных соединений образцы после приготовления подвергались различным отжигам в потоке кислорода или азота. Структура и фазовый состав образцов контролировались рентгенографически. Магнитная восприимчивость измерялась методом Фарадея с использованием монокристаллов Ge и KCl для калибровки. Применялись две методики получения зависимостей $\chi(T)$: в первой образец охлаждался в приложенном магнитном поле, во второй поле включалось только на время измерения при данной температуре, после чего выключалось и температура снижалась, опять включалось и т.д. Результаты, полученные этими методами, совпадают в пределах точности измерений (около 5%). Электросопротивление измерялось четырехконтактным методом.

На рис. 1 показаны температурные зависимости «магнитной восприимчивости» соединений $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$ при различных значениях x . Видно, что для определенного интервала концентраций Ca наблюдается аномальная температурная зависимость χ , а именно имеет место смена знака «магнитной восприимчивости» (выталкивание образца из магнитного поля) в некотором интервале температур. В качестве характеристики величины этого эффекта мы использовали максимальную величину уменьшения χ (от точки максимума перед спадом до точки минимума), так, как это показано на рис. 1. При высоких температурах χ практически постоянна, ее величина обозначена как χ_0 . С понижением температуры наблюдается резкое возрастание χ , соответствующее переходу в магнитоупорядоченное (предположительно ферромагнитное) состояние. Это подтверждается возникновением в этой области температур зависимости «восприимчивости» от приложенного магнитного поля.

Зависимости $\Delta\chi$, χ_0 и температуры магнитного упорядочения от состава показаны на рис. 2. Видно, что указанная аномалия в температурной зависимости «магнитной восприимчивости» имеет место в области $0.25 \leq x \leq 0.50$ и наиболее ярко выражена для $x = 0.4$, поэтому эта область составов была исследована более подробно. В частности, было исследовано влияние условий и температуры дополнительного отжига на «восприимчивость». Результаты показаны на рис. 3. Дополнительный отжиг в бескислородной атмосфере увеличивает обнаруженную анома-



FC

Рис. 3. Температурные зависимости «магнитной восприимчивости» соединения $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoO}_{3-y}$ при различных условиях синтеза и отжига.

1 — 900°C , воздух; 2 — 1020°C , воздух; 3 — 1000°C , воздух; 4 — 1000°C , воздух и отжиг в течение 15 ч в азоте при 400°C ; 5 — 1000°C , воздух и отжиг в течение 15 ч в азоте при 700°C .

лию, в то время как отжиг в кислороде уменьшает. В случае отжига на воздухе максимальный эффект наблюдается при отжиге около 1000°C с последующей закалкой, медленное охлаждение образца с печью до комнатной температуры приводит к исчезновению аномалии в $\chi(T)$. На рис. 4 приведена зависимость сопротивления от температуры для образца с максимальным значением исследуемой аномалии ($\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoO}_{3-y}$). Образец был неправильной формы. Характерный размер длины порядка 1 см, а поперечные размеры ~ 1 мм. Видно, что с повышением поля сопротивление уменьшается.

Полученные данные можно качественно объяснить, если предположить, что соединения $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$ с $0.25 \leq x \leq 0.50$ являются, например, жесткими ферримагнетиками с (в простейшем случае) двумя антиферромагнитно связанными подрешетками. Переход в ферримагнитное состояние происходит при температуре около 245 К, что соответствует резкому росту «восприимчивости» на кривых (рис. 1, 3) и падению сопротивления (рис. 4). Если бы обнаруженный переход был сверхпроводящим, то зависимость сопротивления от поля была бы качественно иной. При охлаждении в магнитном поле через температуру Кюри происходит преимущественная ориентация магнитного момента подрешетки с большей величиной намагниченности в направлении приложенного магнитного поля, в то время как вторая подрешетка ориентируется против поля. Если температурные зависимости намагниченностей подрешеток таковы, что существует точка компенсации, а коэрцитивная сила больше, чем приложенное поле, то ниже температуры компенсации возможен переход в состояние с суммарной намагниченностью, направленной против поля (отрицательной «восприимчивостью»). Если подобное объяснение справедливо, то изменение знака внешнего магнитного поля должно

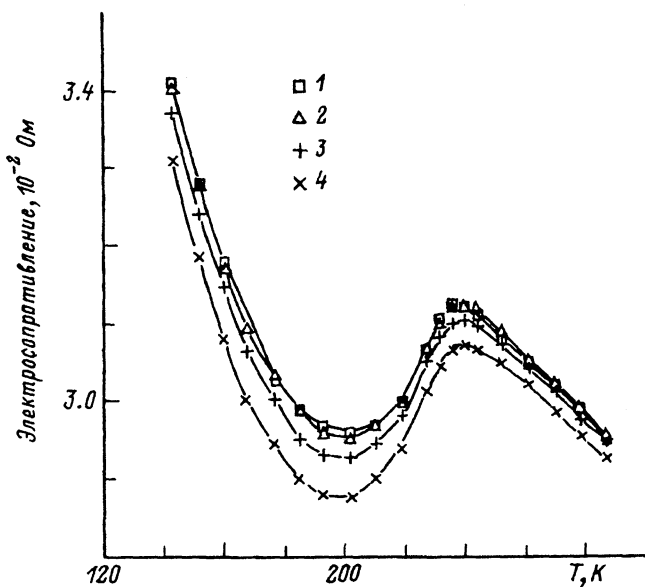


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления образца $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoO}_{3-y}$.
 $H = 0$ (1), 20.8 (2), 40.3 (3), 71.7 кЭ (4).

приводить к изменению знака магнитного момента, что действительно наблюдается (рис. 5). Для последующего (при еще более низких температурах) перехода в состояние с положительной „восприимчивостью“ (рис. 1, 3) необходимо допустить существование либо двух точек компенсации, либо возможности поворота намагниченности. В любом случае для реализации подобной магнитной структуры необходимо как минимум наличие в кристаллической решетке двух неэквивалентных положений магнитного иона (кобальта).

Для выяснения этой возможности необходимо рассмотреть кристаллическую структуру соединений $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$. Рентгеновская дифрактометрия показывает, что независимо от соотношения лантана и кальция в продуктах синтеза основной является фаза с гексагональными параметрами $a = 5.43 \div 5.45 \text{ \AA}$, $c = 13.09 \div 13.13 \text{ \AA}$. Однако присутствие на дифрактограмме рефлексов только с $h - k + 1 = 3n$ указывает на то, что истинная симметрия ячейки ромбоэдрическая. Небольшое угловое расщепление некоторых рефлексов позволяет предположить, что ромбоэдрическая ячейка (R -ячейка) возникает в результате деформации кубической примитивной ячейки ($Pm\bar{3}m$) вдоль $[111]$ диагонали. Соотношения между кубическим параметром a_c $Pm\bar{3}m$ ячейки и гексагональными параметрами R -ячейки выражаются как $a_H = \sqrt{2}a_c$, $c_H = 2\sqrt{3}a_c$.

Фазовый состав продуктов синтеза зависит от атмосферы, в которой проводилась твердофазная реакция. При синтезе в кислородсодержащей среде образуется ромбоэдрическая фаза, в атмосфере азота образуются две фазы предположительно кубической симметрии. Кроме того, отмечаются небольшие количества CaO и CoO . При изменении отношения La/Ca

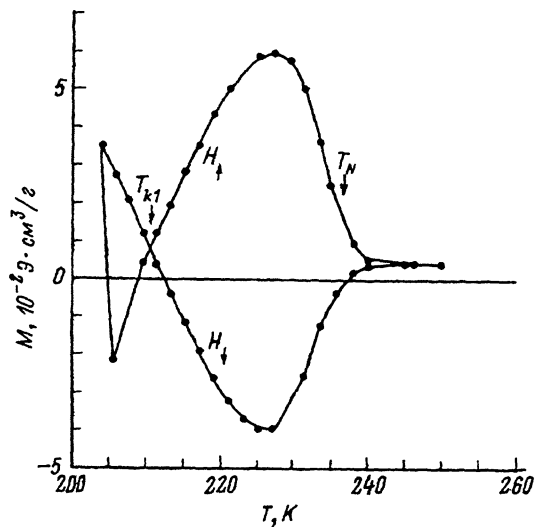


Рис. 5. Температурная зависимость магнитного момента образца $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoO}_{3-y}$.

$H \uparrow$ — поле, в котором образец охлаждался; $H \downarrow$ — такое же по величине, но противоположное по направлению поле.

параметры a_H и c_H изменяются крайне незначительно. Величина ромбоэдричности α имеет незначительное отклонение ($\pm 0.05^\circ\text{C}$) от значения 60.73°C , найденного для LaCoO_3 . Длительный отжиг при 400 и 700°C не вызывает заметных изменений структурных характеристик.

Детального структурного исследования $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$ не проводилось,¹ правдоподобную модель можно построить на основе данных о структуре LaCoO_3 [2]. Ромбоэдрический фрагмент перовскитной структуры изображен на рис. 6. Плотнупакованные слои кислорода чередуются в направлении [111] кубической ячейки (или [0001] ромбоэдрической) с плотнупакованными слоями $\text{O} + (\text{La}/\text{Ca})$. Эта упаковка ионов трехслойная кубическая с симметрией $Fm\bar{3}m$, но может быть описана и как ромбоэдрическая с симметрией $R\bar{3}m$. Ионы кобальта занимают октаэдрические позиции упаковки, тогда как более крупные Ca^{2+} и La^{3+} располагаются в центре кубооктаэдров. В неискаженной кубической структуре ионы металла располагаются в центрах кислородных полиэдров в [6] и [12] координации, образуя слои, параллельные слоям атомов кислорода и плоскости (111) кубической ячейки.

Ромбоэдрическое искажение сопровождается изменением межатомных расстояний металл-кислород в направлении [111], что приводит к образованию двух неэквивалентных позиций кобальта в ячейке, отличающихся размерами CoO_6 октаэдров. Причиной ромбоэдрического искажения структуры $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$ может быть совместное присутствие разновалентных ионов кобальта в результате замещения La^{3+} на Ca^{2+} . В случае стехиометрии по кислороду ($y = 0$) формально следует ожидать возникновения состояний Co^{4+} , физический радиус этих ионов (0.67 \AA) близок к радиусу низкоспинового Co^{III} (0.69 \AA). Мы предполагаем, что более вероятным способом достижения зарядового баланса является обра-

¹ На дифрактограмме регистрируется не более чем 10-12 рефлексов. В этом случае реальность структуры можно оценить сравнением экспериментальных и рассчитанных интенсивностей.

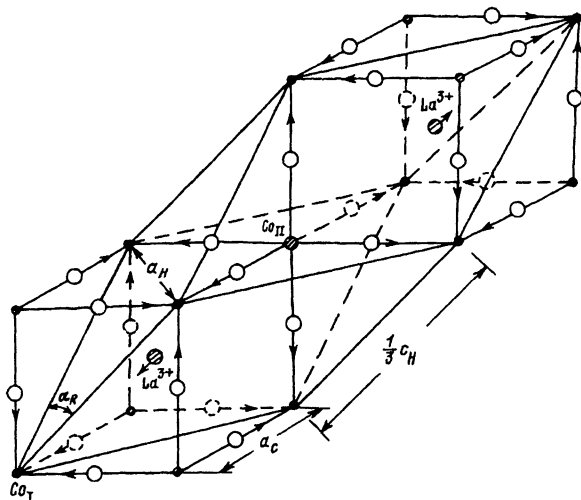


Рис. 6. Ромбоэдрический фрагмент перовскитной структуры.

зование кислородных дырок (состояний O^-) и(или) кислородных вакансий в слоях $(La/Ca) + O$.

Таким образом, структура исследованных соединений допускает существование двух магнитных подрешеток. Результаты отжиговых экспериментов могут быть объяснены в предположении о существенной роли взаимодействия носителей с локализованными моментами для формирования требуемой температурной зависимости намагниченности подрешеток. Кроме того, возникновение при азотном отжиге кислородных вакансий должно увеличивать коэрцитивную силу, что также должно способствовать наблюдению обнаруженного в [1] перехода. Дальнейшие исследования магнитных свойств и гистерезисных явлений необходимы для выяснения магнитной структуры и детальной природы обнаруженных магнитных переходов.

Список литературы

- [1] Толпыго С.К., Морозовский А.Е. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. № 9. С. 1096-1099; Морозовский А.Е., Толпыго С.К. // Препринт ИМФ 28-90. 1990. 9 с.
- [2] Bhide V.G., Ragoria D.S., Rama Rao G., Rao C.N.R. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 3. P. 1021-1032.

Институт металлофизики
АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
22 октября 1991 г.
В окончательной редакции
24 декабря 1992 г.