

05,11

Магнитные фазовые превращения в $Ln_{1-x}Sr_xCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Eu$)

© И.О. Троянчук¹, М.В. Бушинский¹, А.Н. Чобот¹, Н.В. Терешко¹, О.С. Мانتыцкая¹,
Е.А. Ефимова², В.В. Сиколенко³, В.М. Добрянский⁴

¹ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

² Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Россия

³ Helmholtz Center Berlin,
Berlin, Germany

⁴ Белорусский государственный аграрный технический университет,
Минск, Беларусь

E-mail: troyan@physics.by

(Поступила в Редакцию 20 июня 2016 г.

В окончательной редакции 31 августа 2016 г.)

Система твердых растворов $La_{1-x}Sr_xCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ исследована методами дифракции нейтронов и измерения намагниченности. Состав с $x = 0$ имеет моноклинную структуру (пространственная группа $P2_1/n$), составы с $0.15 \leq x \leq 0.6$ являются ромбоэдрическими ($R\bar{3}c$), а состав с $x = 0.75$ — кубическим ($Pm\bar{3}n$). Показано, что все составы с $x \leq 0.75$ проявляют ферромагнитную компоненту. Стехиометрический состав с $x = 0.5$ при 240 К претерпевает резкий переход ферромагнетик–парамагнетик, однако когерентного магнитного вклада в дифракцию нейтронов не обнаружено. Магнитные данные интерпретируются в предположении, что ферромагнетизм при $x \leq 0.15$ обусловлен положительным сверхобменным взаимодействием $Co^{2+}-O-Mn^{4+}$, тогда как при $x \geq 0.25$ ответственным за ферромагнитную компоненту является сверхобменное взаимодействие между ионами Co^{3+} в высокоспиновом состоянии и ионами Mn^{4+} .

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф15Д-002).

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44272.304

1. Введение

Внимание исследователей к кобальтитам и манганитам редкоземельных элементов со структурой перовскита обусловлено наличием в них переходов, связанных с изменением спинового состояния ионов трехвалентного кобальта, а также ярко выраженной корреляцией между магнитными и транспортными свойствами [1–3]. При низких температурах $LaCoO_3$ является диамагнитным диэлектриком [1]. С повышением температуры в этом соединении наблюдались переходы с изменением спинового состояния кобальта ($T \sim 30-100$ К) и переход диэлектрик–металл ($T \sim 450-600$ К). Соединение $LaMnO_3$ характеризуется антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов ионов Mn^{3+} , что обусловлено орбитальным упорядочением [3]. Известно, что при замещении ионов лантана ионами стронция в системах $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ и $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ происходит переход из диэлектрического состояния в ферромагнитное металлическое [4]. Однако существует другой способ получения ферромагнитного состояния, не связанный с легированием щелочно-земельным ионом. Ферромагнитное диэлектрическое состояние было выявлено в твердых растворах между базисными соединениями $LnCoO_3$ и $LnMnO_3$ [5,6]. Наиболее ярко ферромагнетизм

выражен в составе $LaCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ [5]. В этом случае намагниченность максимальна и температура Кюри достигает 240 К [5]. Установлено, что в $LnCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ионы кобальта преимущественно находятся в двухвалентном состоянии, а ионы марганца — в четырехвалентном [5–8]. Величина намагниченности связана со структурным упорядочением ионов кобальта и марганца и достигнет максимального значения в хорошо упорядоченных составах [9]. Соединения $LnCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ($Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$) проявляют метамгнитное поведение [6]. Природа этого явления составляет предмет дискуссии. Манганиты и кобальтиты, легированные щелочно-земельными металлами, также образуют между собой твердые растворы [10]. При незначительном замещении кобальта марганцем в $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Mn_yO_3$ намагниченность и температура Кюри значительно уменьшаются. Однако при большом содержании ионов кобальта вблизи состава $y = 0.5$ обнаружено повышение температуры Кюри, причем переход в парамагнитное состояние становится ярко выраженным [10]. Причина подобного поведения неизвестна.

Поэтому в настоящей работе проведено структурное и магнитное исследование $Ln_{1-x}Sr_xMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ в зависимости от природы лантаноида (Ln) и отношения Ln/Sr . Полученные результаты свидетельствуют о том, что

Результаты уточнения кристаллической структуры при 2 и 300 К для образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ и $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (пространственная группа $R\bar{3}c$)

	$La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_3$		$La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_3$	
	$T = 2\text{ K}$	$T = 300\text{ K}$	$T = 2\text{ K}$	$T = 300\text{ K}$
$a, b, \text{Å}$	5.441(1)	5.442(8)	5.427(7)	5.433(9)
$c, \text{Å}$	13.238(6)	13.270(7)	13.242(5)	13.281(8)
$V, \text{Å}^3$	339.41(6)	340.45(9)	337.85(4)	339.62(8)
Координаты ионов				
La/Sr $B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.025(6)	0.296(6)	0, 0, 0.25 0.001(5)	0.682(9)
Co/Mn $B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$			0, 0, 0 0.058(1)	
O $B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.111(3)	0.841(4)	0.475(1), 0, 0.25	0.181(3)
Заселенность	0.469(1), 0, 0.25	0.548(1), 0, 0.25	0.481(3), 0, 0.25	0.797(5)
	0.236(4)	0.554(4)	0.376(3)	0.797(5)
	0.49(7)	0.49(3)	0.48(8)	0.48(1)
Длина и угол связи				
Co/Mn–O, Å	1.926(8)	1.927(2)	1.921(2)	1.922(4)
Co/Mn–O–Co/Mn, deg	169.99(1)	171.09(2)	171.90(5)	173.97(4)
Факторы достоверности				
$R_p/R_{\text{wp}}, \%$	3.05/3.71	3.05/3.67	3.69/4.46	3.37/3.79
$R_{\text{Bragg}}, \%$	2.85	4.50	4.74	4.45
χ^2	1.11	0.774	0.809	0.744

магнитные свойства могут быть обусловлены положительным сверхобменным взаимодействием между ионами Co^{3+} в высокоспиновом состоянии и ионами Mn^{4+} .

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы составов $Ln_{1-x}Sr_xCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Eu$) были получены с использованием стандартной керамической технологии. Оксиды Ln_2O_3 , Mn_2O_3 , CoO и карбонат $SrCO_3$ высокой чистоты, взятые в стехиометрическом соотношении, тщательно смешивались в шаровой планетарной мельнице RETSCH PM 100 в течение 30 min со скоростью 250 rpm. Образцы получены синтезом на воздухе при температуре, которая уменьшалась с ростом содержания стронция в диапазоне от 1400°C ($x \leq 0.6$) до 1300°C ($x = 0.75$). Для поддержания стехиометрии по кислороду образцы охлаждались медленно со скоростью 50°C/h. Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-ЗМ, не выявил наличия посторонних примесей. Порошковые дифракционные нейтронографические исследования проведены на дифрактометре высокого разрешения E9 (FIREPOD) в центре нейтронных исследований (BENSC, Берлин). Данные нейтронографических исследований были проанализированы на основании метода Ритвельда с использованием пакета программ FullProf. Измерения на-

магнитности были выполнены на вибрационном магнитометре (Cryogenic Ltd) в магнитных полях до 14 Т.

3. Результаты и обсуждение

С помощью рентгеновских измерений серии $La_{1-x}Sr_xCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ было определено, что состав с $x = 0$ при комнатной температуре является моноклинным (пространственная группа $P2_1/n$), составы с $0.15 \leq x \leq 0.6$ — ромбоэдрические ($R\bar{3}c$), состав с $x = 0.75$ имеет кубическую структуру ($Pm\bar{3}m$). Результаты представлены на рис. 1. Для $x = 0$ параметры элементарной ячейки совпадают с параметрами, приведенными в [7].

Все дифракционные пики на нейтронограммах составов $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ и $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ были проиндексированы в интервале температур от 300 до 2 К в ромбоэдрической пространственной группе $R\bar{3}c$. Изменение температуры не ведет к изменению кристаллической симметрии. В таблице приведены результаты уточнения кристаллической структуры по методу Ритвельда при температурах 300 и 2 К. Расчет с использованием пространственной группы $R\bar{3}c$ ведет к хорошим факторам надежности при уточнении координат ионов (см. таблицу). Рассчитанное содержание кислорода для состава $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ соответствует стехиометрическому значению. Магнитного вклада при низкой

температуре выделить не удалось, что связано с его малой величиной. Это указывает на то, что большинство магнитных моментов ионов кобальта и марганца находятся не в положении дальнего магнитного порядка, а в парамагнитном состоянии или состоянии типа спинового стекла.

Измерения намагниченности в малых полях показали, что состав $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0$) характеризуется температурой Кюри $T_c = 220$ К (рис. 2). Величина T_c уменьшается в составе с $x = 0.15$ до 150 К. С дальнейшим увеличением содержания стронция температура Кюри возрастает, причем переход в парамагнитное состояние становится более ярко выраженным (рис. 2). Спонтанная намагниченность плавно уменьшается с увеличением содержания стронция до значения $x = 0.75$ (рис. 3). Коэрцитивная сила в составе с $x = 0.3$ при 5 К имеет значение около 4 Т (рис. 4). Это свидетельствует об очень высокой магнитной анизотропии, что может быть связано только с ионами кобальта в высокоспиновых двух- или трехвалентных состояниях, орбитальный момент которых не заморожен.

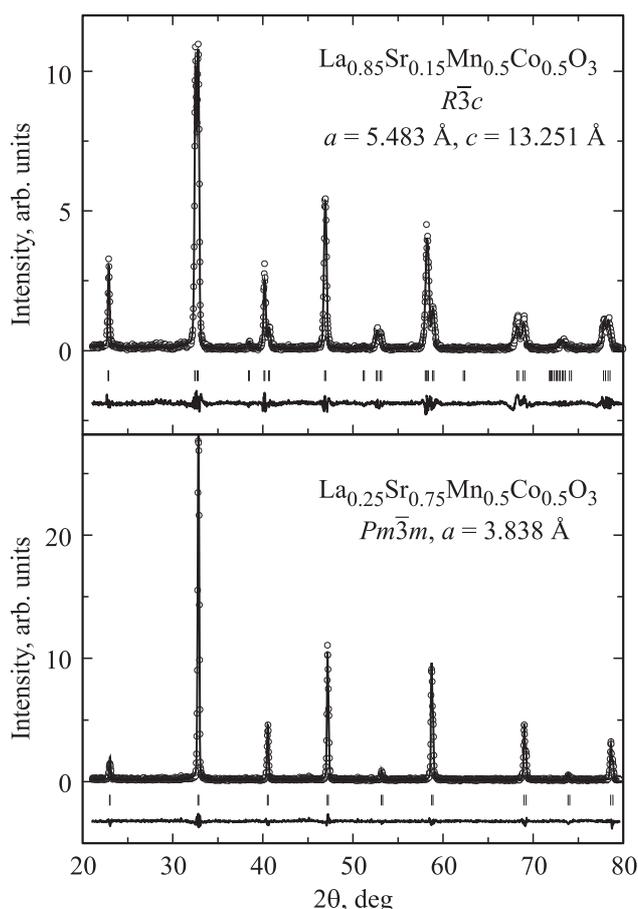


Рис. 1. Рентгенограммы составов с $x = 0.15$ и 0.75 . Экспериментальные данные показаны кружками, рассчитанные — сплошной линией. Штрихами обозначены положения брэгговских рефлексов. Нижняя кривая соответствует разности между измеренными и рассчитанными значениями.

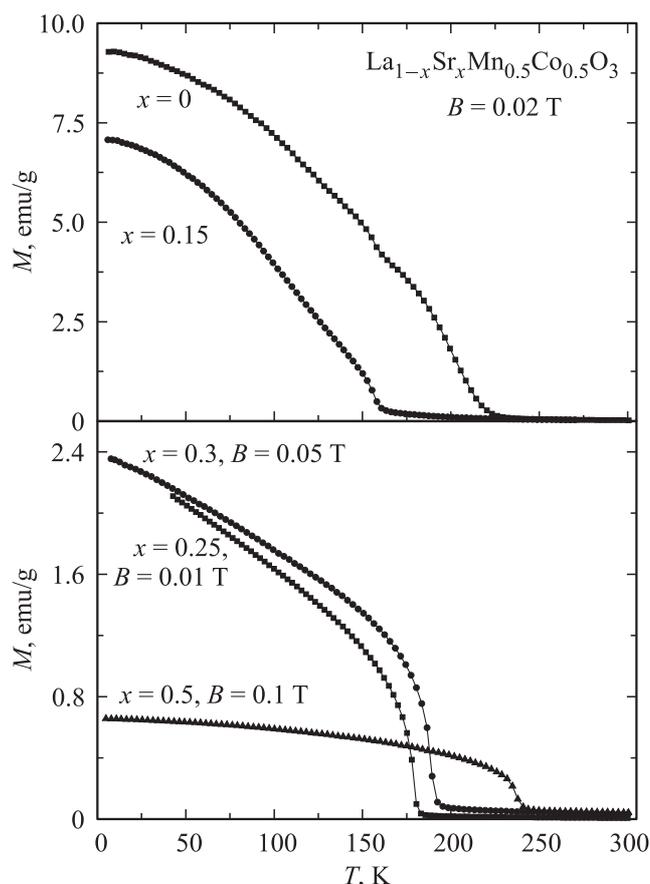


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности, измеренные после охлаждения в малых магнитных полях.

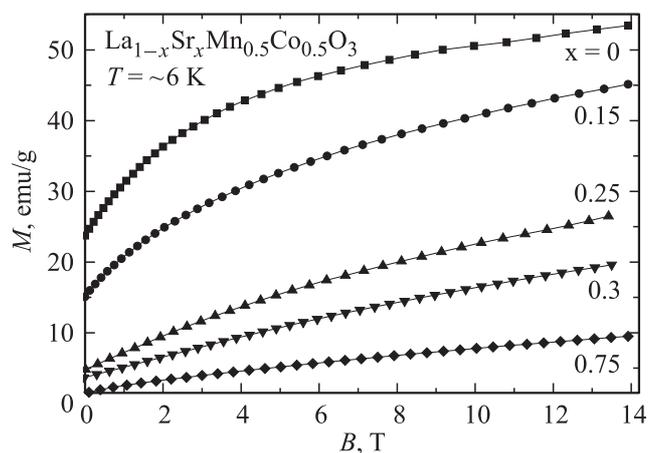


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности, измеренные в режиме снятия поля.

Рассмотрим изменение магнитных свойств в зависимости от типа лантаноида. На рис. 5 представлены температурные зависимости намагниченности серии $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$). Как видно из рисунка, с уменьшением ионного радиуса лантаноида критическая температура перехода в парамагнитное

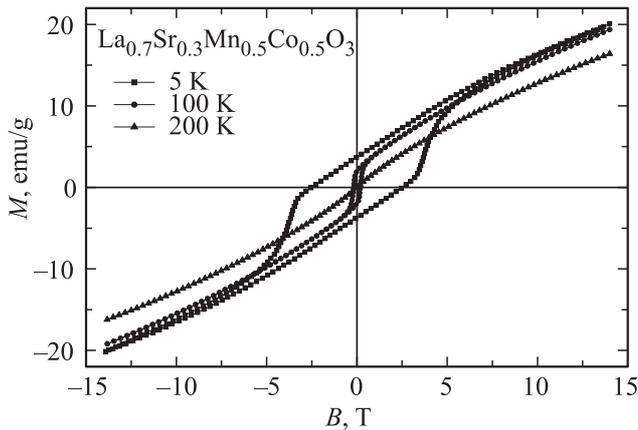


Рис. 4. Петли гистерезиса состава $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_3$, полученные при различных температурах.

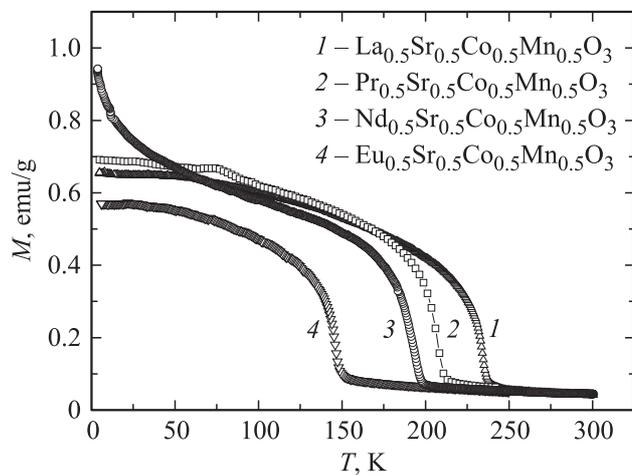


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности составов $Ln_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_3$.

состояние понижается. Это объясняется уменьшением ковалентной составляющей химической связи. По мере убывания ионного радиуса лантаноида происходит уменьшение угла связи $(Mn/Co)-O-(Mn/Co)$, который характеризует гибридизацию орбиталей кобальта и кислорода. Предварительное исследование магнитной восприимчивости в парамагнитной области указывает на выполнение закона Кюри–Вейсса, что характерно для ферромагнетиков.

Для оценки знака и величины магнитных взаимодействий необходимо знать валентное состояние ионов кобальта в манганитах. Известно, что в составах $LnCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ преимущественно стабилизируется валентное состояние ионов Co^{2+} и Mn^{4+} [5–8]. Это означает, что в манганитах, легированных щелочно-земельными ионами, состояние типа Co^{2+} и Mn^{4+} может быть значительно стабильнее состояния типа пары с одинаковой валентностью ионов. Действительно, при относительно небольшом замещении ионов марганца ионами кобальта методом рентгеновской спектроскопии

выявлено наличие ионов Co^{2+} в металлических манганитах типа $(Ln, Sr)Mn_{1-y}Co_yO_3$ ($y \leq 0.05$) [11]. Обменное взаимодействие между ионами Co^{2+} и Mn^{4+} является ферромагнитным, и его величина сопоставима с обменными взаимодействиями между ионами разновалентного марганца [4,5]. Согласно правилам Гуденафа–Канамори, обменное взаимодействие между ионами Co^{2+} и Mn^{3+} , Mn^{4+} и Mn^{4+} , а также между ионами двухвалентного кобальта и трехвалентного кобальта в высокоспиновом состоянии должно быть антиферромагнитным. Поэтому спонтанная намагниченность этими обменными взаимодействиями не обусловлена.

В составе с $x = 0.5$ температура Кюри неожиданно увеличилась, несмотря на малую спонтанную намагниченность. Нейтроннографические исследования показали, что состав $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ является стехиометрическим. Следовательно, ионы кобальта находятся в трехвалентном состоянии, а ионы марганца — в четырехвалентном. Обменные взаимодействия между ионами Mn^{4+} являются строго антиферромагнитными, поэтому спонтанная намагниченность обусловлена обменными взаимодействиями между ионами Co^{3+} и Mn^{4+} . Это означает, что часть ионов кобальта (Co^{3+}) находится не в диамагнитном низкоспиновом состоянии, а в промежуточном ($S = 1$; $e_g^1 t_{2g}^5$) или высокоспиновом состоянии ($S = 2$; $e_g^2 t_{2g}^4$). В пользу реализации высокоспинового состояния можно представить следующие аргументы.

1. Большая магнитная анизотропия характерна для ионов Co^{3+} в высокоспиновом состоянии. В промежуточном спиновом состоянии большой магнитной анизотропии не ожидается: ферромагнетики в системе $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ являются магнитомягкими материалами [2].

2. Электронные конфигурации высокоспиновых ионов Co^{3+} ($S = 2$; $e_g^2 t_{2g}^4$) и Co^{2+} ($S = 3/2$; $e_g^2 t_{2g}^5$) очень близки: оба иона содержат по два неспаренных e_g -электрона. Именно эти электроны вносят наибольший вклад в магнитное состояние. Это означает, что обменное взаимодействие между высокоспиновым ионом Co^{3+} и ионом Mn^{4+} может быть ферромагнитным.

3. Электронная конфигурация ионов Co^{3+} в промежуточном спиновом состоянии ($S = 1$; $e_g^1 t_{2g}^5$), согласно правилам Гуденафа–Канамори, допускает положительный знак обменного взаимодействия между Co^{3+} и Mn^{4+} . Однако стабилизация промежуточного спинового состояния иона кобальта требует значительной компоненты ковалентной связи и является коллективным процессом [2]. Кроме того, высокая температура Кюри может быть достигнута только в случае структурного упорядочения ионов Co^{3+} и Mn^{4+} , что несовместимо с коллективным характером стабилизации промежуточного спинового состояния ионов Co^{3+} . В случае структурного упорядочения ионов Co^{3+} и Mn^{4+} положительные обменные взаимодействия между этими ионами будут максимальными. Действительно, точки Кюри двух серий $Ln_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ и $LnCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ близки (см.

рис. 5 и работы [5,6]). Это означает, что в случае одинаковых e_g -электронных конфигураций ионов сила и знак обменного взаимодействия $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ аналогичны силе и знаку обменного взаимодействия $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$.

Ионы Co^{3+} в разном спиновом состоянии имеют различный ионный радиус и поэтому могут быть стабилизированы релаксацией внутренних напряжений или поверхностными эффектами в поликристалле [3,12]. Исходя из значений намагниченности $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (рис. 4) можно сделать вывод, что основное количество ионов Co^{3+} находится в диамагнитном низкоспиновом состоянии и только небольшая часть ионов кобальта находится в состоянии, близком к высокоспиновому. Это предположение хорошо согласуется с результатами нейтронографических исследований, в которых когерентного магнитного рассеяния нейтронов не выявлено.

4. Заключение

Результаты исследования магнитных свойств и структуры серии твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ указывают на то, что при возрастании содержания ионов стронция намагниченность уменьшается, тогда как температура Кюри возрастает. Валентность кобальта повышается с двух до трех. При этом трехвалентный кобальт в основном находится в низкоспиновом состоянии и только незначительная его часть находится в высокоспиновом состоянии. Высокоспиновое состояние Co^{3+} может стабилизироваться путем релаксации внутренних механических напряжений. Обменные взаимодействия между ионами Co^{3+} (высокоспиновое состояние) и Mn^{4+} являются ферромагнитными и близки по величине к положительным обменным взаимодействиям между ионами Co^{2+} и Mn^{4+} в составах $\text{LnCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$. Это объясняется наличием у разновалентных ионов Co^{2+} и Co^{3+} одинакового количества неспаренных e_g -электронов, которые сильно гибридизированы с $2p$ -электронами кислорода. Вклад от этих e_g -электронов определяет знак и величину обменных взаимодействий.

Список литературы

- [1] P.M. Raccah, J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
- [2] M.A. Senaris-Rodriguez, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **118**, 323 (1995).
- [3] J.S. Zhou, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **60**, 15002 (1999).
- [4] Y. Tokura. *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797 (2006).
- [5] M. Ghiasi, M.U. Delgado-Jaime, A. Malekzadeh, R.-P. Wang, P.S. Miedema, M. Beye, F.M. de Groot. *J. Phys. Chem. C* **120** (15), 8167 (2016).
- [6] I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, J.W. Lynn, R.W. Erwin, Q. Huang, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. *J. Appl. Phys.* **88**, 360 (2000).
- [7] T. Burnus, Z. Hu, H.H. Hsieh, V.L.J. Joly, P.A. Joy, M.W. Haverkort, H. Wu, A. Tanaka, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng. *Phys. Rev. B* **77**, 125124 (2008).
- [8] A.N. Vasiliev, O.S. Volkova, L.S. Lobanovskii, I.O. Troyanchuk, Z. Hu, L.H. Tjeng, D.I. Khomskii, H.-J. Lin, C.T. Chen, N. Tristan, F. Kretzschmar, R. Klingeler, B. Büchner. *Phys. Rev. B* **77**, 104442 (2008).
- [9] A.J. Barón-González, C. Frontera, J.L. García-Muñoz, J. Blasco, C. Ritter. *J. Phys.: Conf. Ser.* **325**, 012007 (2011).
- [10] И.О. Троянчук, А.Н. Чобот, Н.В. Терешко, Д.В. Карпинский, В.В. Ефимов, В. В. Сиколенко, П. Хенри. *ЖЭТФ* **139**, 957 (2011).
- [11] O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau. *J. Solid State Commun.* **118**, 107 (2001).
- [12] J.-H. Kwon, W.S. Choi, Y.-K. Kwon, R. Jung, J.-M. Zuo, H.N. Lee, M. Kim. *Chem. Mater.* **26**, 8, 2496 (2014).