

05.2;05.3

Повышение температуры магнитного упорядочения в $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-\delta}$ с помощью термообработки

© А.И. Дмитриев¹, С.В. Зайцев², М.С. Дмитриева¹¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия² Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: aid@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 15 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 21 марта 2024 г.

Принято к публикации 23 марта 2024 г.

Изучены зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ и напряженности магнитного поля $M(H)$ образцов $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-\delta}$ до и после вакуумного отжига. При комнатной температуре исходный образец представляет собой парамагнетик. На его кривой $M(T)$ явно видна температура Нееля $T_N = 196$ К, которая значительно возрастает в результате отжига. После отжига соединение $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-\delta}$ при комнатной температуре находится в магнитоупорядоченном состоянии.

Ключевые слова: замещенные ортоферриты лантана, скошенный антиферромагнетизм, вакуумный отжиг.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.13.58163.19894

Ортоферрит лантана (LaFeO_3) является мультиферроиком, что делает его потенциально пригодным для использования в различных датчиках и устройствах хранения информации [1]. LaFeO_3 представляет собой скошенный антиферромагнетик с самой высокой в семействе ортоферритов температурой Нееля $T_N = 740$ К [2]. Легирование LaFeO_3 изменяет его свойства, что открывает новые возможности для его применения в технике. В частности, в нем были открыты экзотические физические явления, такие как переходы металл–изолятор, зарядовое и орбитальное упорядочение [3]. Распространенным легирующим элементом является Sr^{2+} . Когда La^{3+} заменяется на Sr^{2+} , ион железа в LaFeO_3 изменяет свой заряд с $3+$ на $4+$. Введение Sr^{2+} увеличивает ионную проводимость, но значительно снижает T_N , при определенных концентрациях до значений ниже комнатной температуры [2,3]. Это является препятствием для возможных магнитных приложений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Магнитные свойства рассматриваемых соединений обусловлены механизмом сверхобмена с участием $3d$ -электронов переходных металлов и p -орбиталей кислорода. Таким образом, кислород играет очень важную роль в магнитном упорядочении этих соединений. Ввиду важности кислорода и роли, которую он играет в формировании магнитоупорядоченного состояния, представляет научный и практический интерес проведение исследований свойств $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от концентрации кислородных вакансий, которая сильно чувствительна к термообработке. Изменение концентрации кислородных вакансий в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при вакуумном отжиге было установлено ранее в работе [4]. Целью данного исследования является разработка методов повышения T_N в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с помощью термообработки.

$\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-\delta}$ получен золь-гель-методом с использованием нитратов Sr, Fe и La. Затем часть образца была подвергнута отжигу в вакууме при 650°C . Детали синтеза описаны в работе [4]. Исходный $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-\delta}$ имеет ромбоэдрическую структуру, вакуумный отжиг приводит к переходу структуры в ромбическую [4]. Зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ и напряженности магнитного поля $M(H)$ были измерены с помощью вибрационного магнитометра CFMS фирмы Cryogenic Ltd, U.K. Спектры комбинационного рассеяния света измерены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния. Для возбуждения применялся лазер с длиной волны 532 nm. Спектральное разрешение было не хуже 1 cm^{-1} при абсолютной точности $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ [4].

На рис. 1 приведены зависимости $M(T)$ образца до вакуумного отжига, измеренные в режимах ZFC (zero-field cooling) и FC (field cooling) в магнитном поле напряженностью $H = 1$ kOe. На кривых $M(T)$ явно видна температура Нееля $T_N = 196$ К, при которой кривые FC–ZFC испытывают излом и начинают расходиться. Известно, что все соединения семейства $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ являются антиферромагнетиками [1–5]. Спины в них выстраиваются антипараллельным образом. Однако из-за небольшого отклонения спинов от строгой антипараллельной ориентации, возникающей в результате зигзагообразного расположения кислородных октаэдров, содержащих ионы Fe, образцы проявляют неколлинеарный антиферромагнетизм (слабый ферромагнетизм), который подтверждается гистерезисом на кривых $M(H)$ (рис. 1, b). При комнатной температуре исходный образец представляет собой парамагнетик, о чем свидетельствует линейный вид зависимостей $M(H)$ (рис. 1, b).

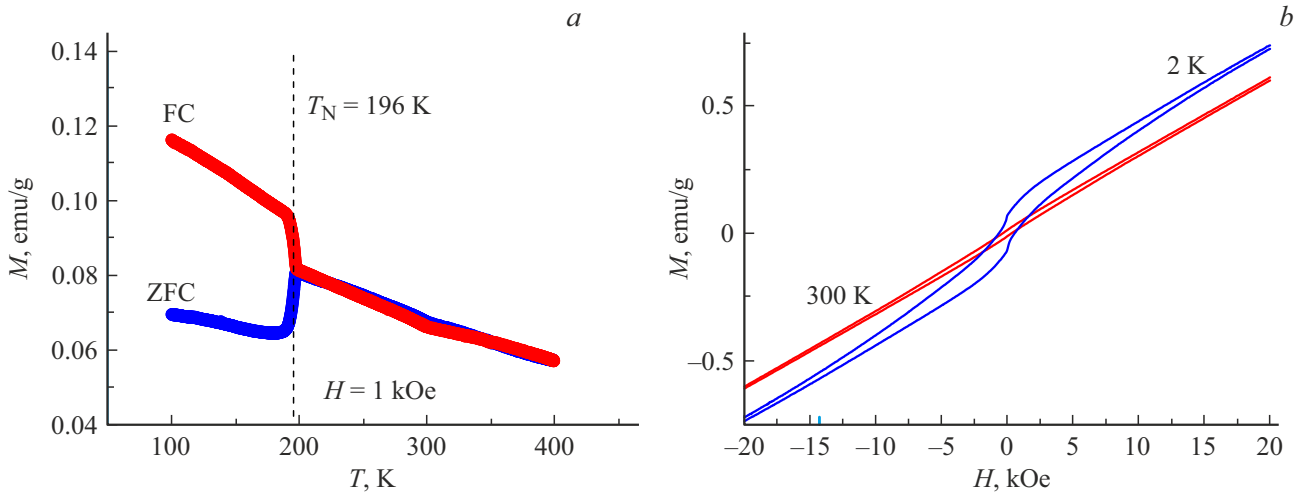


Рис. 1. *a* — температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образца до отжига, измеренные в магнитном поле напряженностью $H = 1$ kOe. Штриховой линией отмечена температура Нееля T_N . *b* — петли магнитного гистерезиса при температурах $T = 2$ и 300 K для образца до отжига.

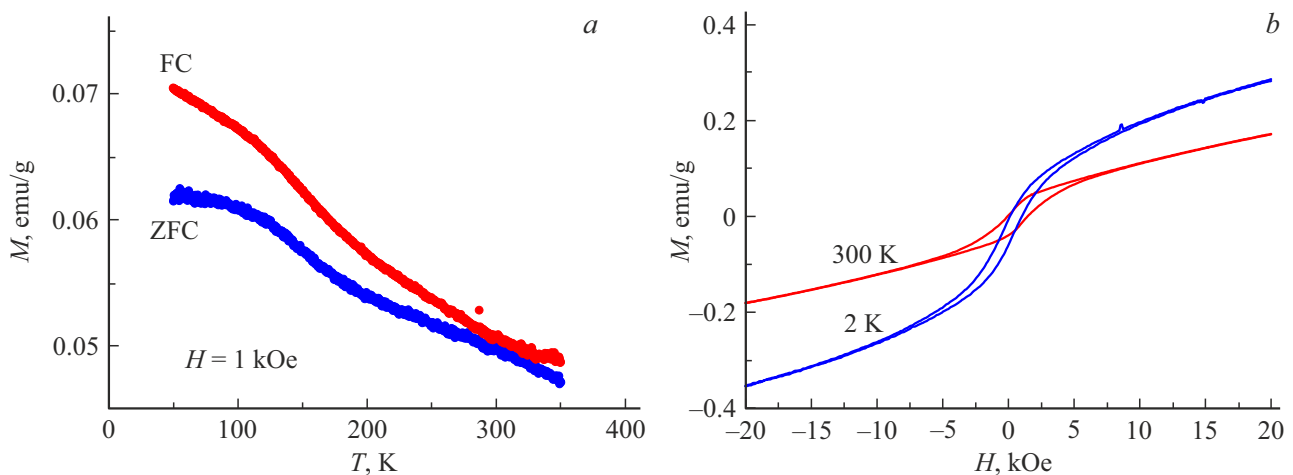


Рис. 2. *a* — температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образца после отжига, измеренные в магнитном поле напряженностью $H = 1$ kOe. *b* — петли магнитного гистерезиса при температурах $T = 2$ и 300 K для образца после отжига.

На рис. 2, *a* приведены зависимости $M(T)$ отожженного образца, измеренные в режимах ZFC и FC в магнитном поле напряженностью $H = 1$ kOe. Температура, соответствующая излому и расхождению кривых FC–ZFC, превосходит комнатную. Это означает, что отжиг приводит к заметному возрастанию T_N соединения $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-\delta}$, которое при комнатной температуре находится в магнитоупорядоченном состоянии. Этот факт подтверждается наличием петли магнитного гистерезиса при комнатной температуре (рис. 2, *b*).

Антиферромагнитное упорядочение при комнатной температуре в отожженном образце $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-\delta}$ подтверждает наличие интенсивного рамановского пика двухмагнного рассеяния при ~ 1360 cm^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния света (пик 1 на рис. 3). Аналогичная сильная линия при комнатной температуре наблюдается в спектрах LaFeO_3 [6]. При частотах ниже

1000 cm^{-1} рамановские линии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ обусловлены фоновыми колебаниями [7,8]. Наиболее сильная фоновая мода при частоте ~ 660 cm^{-1} описывает синфазные колебания связей Fe–O в октаэдре FeO_6 [8]. Кроме того, при ~ 1140 cm^{-1} в спектре также наблюдается интенсивная линия двухфонного рассеяния (пик 2 на рис. 3), проявляющаяся благодаря сильной связи фоновой и спиновой систем в этих соединениях [9]. На рис. 3 представлен также спектр комбинационного рассеяния света исходного образца $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-\delta}$, на котором магннные и фоновые рамановские пики отсутствуют. Отсутствие линии двухмагнного рассеяния свидетельствует об отсутствии антиферромагнитного упорядочения при комнатной температуре. В то же время подавление фоновых мод свидетельствует о значительной доле ионов Fe^{4+} в неотожженном образце [6].

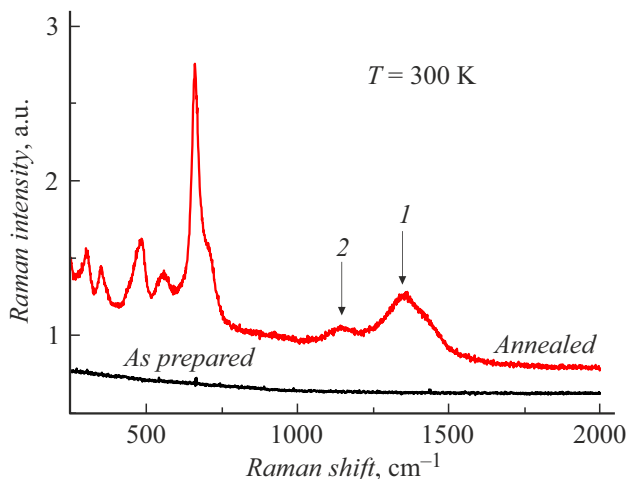


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света при $T = 300$ К образца до (*As prepared*) и после отжига (*Annealed*). Цифрами 1 и 2 отмечены линии двухмагнного и двухфононного рассеяния соответственно.

Повышение T_N обусловлено усилением сверхобменно-антиферромагнитного взаимодействия между ионами Fe в результате отжига. За изменение интенсивности антиферромагнитного обмена и соответственно T_N могут отвечать четыре фактора: 1) изменение длины связи Fe–O; 2) числа ближайших соседей; 3) угла связи Fe–O–Fe; 4) валентного состояния ионов Fe. Структурные и мессбауэровские данные свидетельствуют о малозначительности первых двух факторов [4]. Поэтому будем принимать во внимание только третий и четвертый. Согласно теории сверхобмена Гуденафа, обменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} и Fe^{3+} является антиферромагнитным и более сильным, чем между ионами Fe^{3+} и Fe^{4+} или Fe^{4+} и Fe^{4+} . Поэтому введение ионов Sr^{2+} в ортоферрит лантана, генерирующее ионы Fe^{4+} , ослабляет обменное взаимодействие и соответственно понижает T_N . Последующая же вакуумная термообработка приводит к удалению иона кислорода с образованием вакансии, при котором валентное состояние ионов железа изменяется с 4+ на 3+ [4]. Это, напротив, усиливает обменное взаимодействие и соответственно повышает T_N . Согласно упомянутой теории сверхобмена Гуденафа, антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} и Fe^{3+} является максимальным, когда угол связи Fe–O–Fe составляет 180° . Ранее было показано, что в замещенных ферритах лантана он значительно меньше ($\sim 166^\circ$) и с отжигом приближается к 175° [10]. Другими словами, вакуумный отжиг приводит к перераспределению вкладов ферро- и антиферромагнитного каналов в результирующий обмен и смещает баланс в сторону усиления антиферромагнетизма. Это в свою очередь приводит к существенному возрастанию температуры T_N , делая ее выше комнатной.

Таким образом, в работе установлена зависимость обменного взаимодействия от концентрации кислородных

вакансий и структуры $La_{0.33}Sr_{0.67}FeO_{3-\delta}$, определенных ранее в работе [4]. Анализ зависимостей магнитного момента от температуры $M(T)$ и напряженности магнитного поля $M(H)$ $La_{0.33}Sr_{0.67}FeO_{3-\delta}$ до и после вакуумного отжига показал, что исходный неотожженный образец при комнатной температуре является парамагнетиком. При температуре Нееля $T_N = 196$ К в этом образце устанавливается неколлинеарный антиферромагнетизм (слабый ферромагнетизм). Отжиг в вакууме приводит к заметному возрастанию температуры Нееля T_N соединения $La_{0.33}Sr_{0.67}FeO_{3-\delta}$, которое при комнатной температуре находится в магнитоупорядоченном состоянии. Модификация химического состава и вариация концентрации кислородных вакансий с помощью термообработки открывают новые возможности для управления кристаллической структурой и магнитными свойствами замещенных ортоферритов лантана.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.Д. Седых и О.Г. Рыбченко за предоставление образцов и стимулирующие обсуждения.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзаданий ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН (124013100858-3) и Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Acharya, J. Mondal, S. Ghosh, S. Roy, P. Chakrabarti, *Mater. Lett.*, **64** (3), 415 (2010). DOI: 10.1016/j.matlet.2009.11.037
- [2] J. Blasco, B. Aznar, J. García, G. Subias, J. Herrero-Martín, J. Stankiewicz, *Phys. Rev. B*, **77** (5), 054107 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.054107
- [3] J.Q. Li, Y. Matsui, S.K. Park, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (2), 297 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.297
- [4] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, Н.В. Барковский, А.И. Иванов, В.И. Кулаков, *ФТТ*, **63** (10), 1648 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51418.128 [V.D. Sedykh, O.G. Rybchenko, N.V. Barkovskii, A.I. Ivanov, V.I. Kulakov, *Phys. Solid State*, **63**, 1775 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421100322].
- [5] C.C. Chen, X.N. Ying, *Europhys. Lett.*, **125** (5), 56001 (2019). DOI: 10.1209/0295-5075/125/56001
- [6] V. Sedykh, V. Rusakov, O. Rybchenko, A. Gapochka, K. Gavrilicheva, O. Barkalov, S. Zaitsev, V. Kulakov, *Ceram. Int.*, **49** (15), 25640 (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.05.105
- [7] O.I. Barkalov, S.V. Zaitsev, V.D. Sedykh, *Solid State Commun.*, **354** (1), 114912 (2022). DOI: 10.1016/j.ssc.2022.114912

- [8] M.C. Weber, M. Guennou, H.J. Zhao, J. Iniguez, R. Vilarinho, A. Almeida, J.A. Moreira, J. Kreisel, Phys. Rev. B, **94** (21), 214103 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.214103
- [9] M.O. Ramirez, M. Krishnamurthi, S. Denev, A. Kumar, S.-Y. Yang, Y.-H. Chu, E. Saiz, J. Seidel, A.P. Pyatakov, A. Bush, D. Viehland, J. Orenstein, R. Ramesh, V. Gopalan, Appl. Phys. Lett., **92** (2), 022511 (2008). DOI: 10.1063/1.2829681
- [10] J.B. Yang, W.B. Yelon, W.J. James, Z. Chu, M. Kornecki, Y.X. Xie, X.D. Zhou, H.U. Anderson, A.G. Joshi, S.K. Malik, Phys. Rev. B, **66** (18), 184415 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.184415