

## Нейтроннографические исследования структуры замещенных сложных оксидов кобальта

© В.В. Сиколенко<sup>1-3</sup>, В.В. Ефимов<sup>2</sup>, S. Schorr<sup>3</sup>, C. Ritter<sup>4</sup>, И.О. Троянчук<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт ядерных исследований,  
Дубна, Россия

<sup>2</sup> Karlsruhe Institute of Technology,  
Karlsruhe, Germany

<sup>3</sup> Helmholtz Center Berlin,  
Berlin, Germany

<sup>4</sup> Institute Laue Langevin,  
Grenoble, France

<sup>5</sup> НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению,  
Минск, Белоруссия

E-mail: vadim.sikolenko@jinr.ru

Методом нейтронной дифракции исследовано влияние замещения кобальта марганцем и ниобием на магнитную и кристаллическую структуру допированных кобальтитов. В образцах  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  при увеличении  $x$  наблюдалась серия переходов кристаллической структуры из моноклинной  $I2/a$  в орторомбическую  $Immm$ , затем в высокотемпературную тетрагональную  $I4/mcm$  и низкотемпературную орторомбическую  $Fmmm$  фазы. Недопированный  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  является ферромагнетиком, при увеличении  $x$  магнитное упорядочение разрушается. При высоких уровнях замещения марганцем наблюдается антиферромагнитное упорядочение А-типа. При замещении кобальта ниобием в составах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  наблюдается изменение длин связей  $\text{Co}-\text{O}$  и объема элементарной ячейки, сопровождаемое уменьшением ферромагнитного момента. Замещение  $\text{Co} \rightarrow \text{Nb}$  препятствует формированию  $\text{Co}^{4+}$  и приводит к стабилизации  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-02-01274-а) и БРФИ (проект № T11Д-003).

### 1. Введение

В последние годы наблюдается значительный рост интереса к сложным оксидам кобальта  $\text{LnVCoO}_3$  и марганца  $\text{LnVMnO}_3$  со структурой типа перовскита.

Кобальт — элемент с  $3d^6$  электронной конфигурацией (в случае трехвалентного кобальта). Характерной особенностью сложных оксидов кобальта является то, что эффекты кристаллического поля по величине сопоставимы с энергией Хунда внутриатомного обмена, поэтому возможны переходы между различными состояниями кобальта под воздействием внешних факторов, таких, например, как температура, давление или допирование. Кобальт находится в валентном состоянии  $\text{Co}^{3+}$  или  $\text{Co}^{4+}$  и может быть в низкоспиновом — LS ( $t_{2g}^6$ ,  $S = 0$  для  $\text{Co}^{3+}$ ;  $t_{2g}^5$ ,  $S = 1/2$  для  $\text{Co}^{4+}$ ), промежуточном — IS ( $e_g^1 t_{2g}^5$ ,  $S = 1$  для  $\text{Co}^{3+}$ ;  $e_g^1 t_{2g}^4$ ,  $S = 3/2$  для  $\text{Co}^{4+}$ ) — или высокоспиновом — HS ( $e_g^2 t_{2g}^4$ ,  $S = 2$  для  $\text{Co}^{3+}$ ;  $e_g^2 t_{2g}^3$ ,  $S = 5/2$  для  $\text{Co}^{4+}$ ) состоянии.

Соединение  $\text{LaCoO}_3$  является кубическим немагнитным диэлектриком. Кобальт находится преимущественно в низкоспиновом состоянии, которое при увеличении температуры плавно переходит в промежуточное, сопровождаемое переходом диэлектрик—металл. При допировании двухвалентными барием, стронцием или кальцием появляется четырехвалентный кобальт, что приводит к искажению кристаллической решетки, а также к появлению ферромагнитного упорядочения кобальта [1–3].

Существует три основных возможных механизма магнитных взаимодействий, на основании которых объясняют необычные магнитные свойства ферромагнитных металлических кобальтитов [4–6]: 1) механизм двойного обмена Зенера с участием прямых переходов электронов между ионами кобальта; 2) сверхобменная модель, основанная на взаимодействии локализованных электронов через ионы кислорода; 3) модель магнетизма коллективизированных электронов.

Общепринятой для манганитов является модель двойного обмена, однако ее нельзя напрямую перенести на случай кобальтитов вследствие существенных различий физических свойств. В манганитах наблюдается переход первого рода металл—диэлектрик в точке Кюри. Сдвиг этой температуры во внешнем магнитном поле приводит к эффекту гигантского магнитосопротивления. Кобальтиты являются металлами в парамагнитной и ферромагнитных фазах, и их электропроводность слабо меняется при пересечении точки Кюри. Кобальтиты имеют также значительно большую, чем манганиты, ковалентную составляющую химической связи, а также не проявляют межгранульного туннельного магнитосопротивления, которое в манганитах может достигать 50% в поле 1 Т [7–9], что свидетельствует о широкой зоне проводимости и слабой поляризации заряда в кобальтитах. В настоящее время большинство авторов придерживается модели сверхобмена между  $\text{LS-Co}^{3+}$  и  $\text{HS-Co}^{4+}$  через ионы кислорода.

Для предотвращения появления четырехвалентного кобальта мы можем осуществлять одновременное допирование двухвалентным кальцием и ниобием, который в присутствии  $\text{Co}^{3+}$  находится в валентном состоянии  $5+$ .

В настоящей работе представлены данные по нейтроннографическому исследованию составов  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_3$ .

## 2. Эксперимент

Однофазные системы твердых растворов  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_3$  были изготовлены по керамической технологии из оксидов и карбонатов. Содержание кислорода определялось путем отжига образцов в вакуумированной кварцевой ампуле в присутствии металлического кобальта. Идентификация всех составов при комнатной температуре выполнялась при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М, измерения намагниченности проводились с использованием коммерческого прибора PPMS.

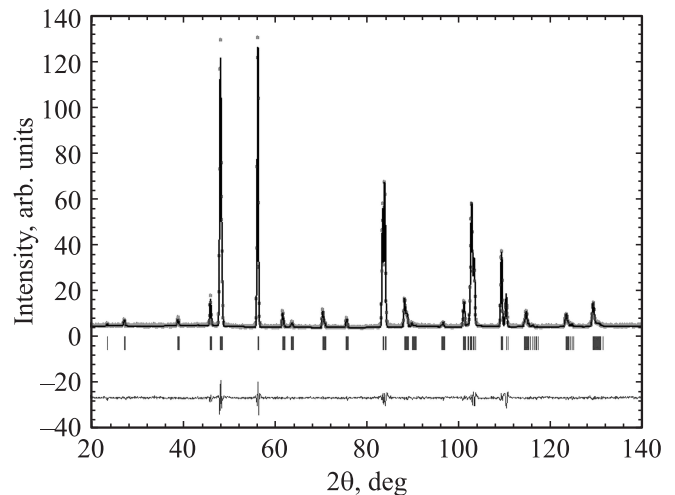
Нейтроннографические исследования выполнялись на дифрактометрах высокого разрешения E9 в Центре Гельмгольца в Берлине (длина волны  $1.79 \text{ \AA}$ ), HRPT в Институте Пауля Шерера, Виллиген (длина волны  $1.49 \text{ \AA}$ ), D1A и D1B в Институте Лауэ Ланжевена, Гренобль (длина волны  $1.91$  и  $2.52 \text{ \AA}$  соответственно). Все измерения проводились в стандартном криостате OS в диапазоне температур  $2\text{--}300 \text{ K}$ . Данные анализировались методом Ритвельда [10] с использованием программного пакета FullProf [11].

## 3. Результаты и обсуждение

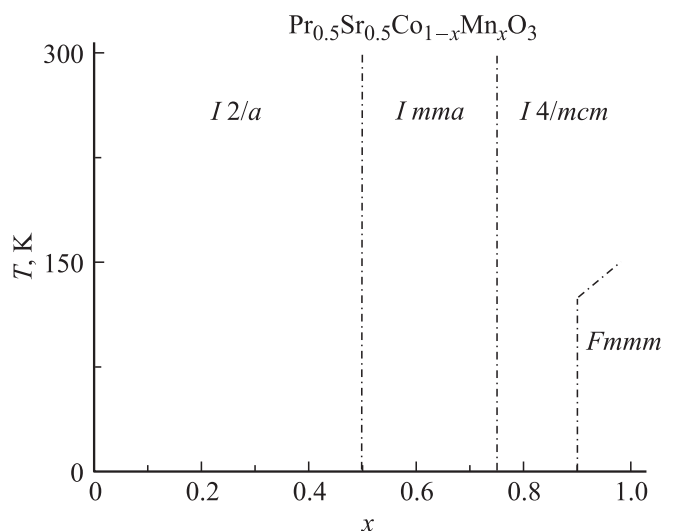
**3.1. Замещение  $\text{Co} \rightarrow \text{Mn}$ . Составы  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  с малой концентрацией марганца при комнатной температуре имеют структуру искаженного ромбоэдра. Рентгеновские дифракционные спектры описываются в рамках ромбоэдрической группы  $R\bar{3}c$ , однако более точные нейтронные данные лучше описываются в рамках моноклинной группы  $I2/a$  (рис. 1).**

При понижении температуры при  $T \sim 150 \text{ K}$  наблюдается кристаллоструктурный переход, при котором длины связей  $\text{Pr-O}$  увеличиваются, одновременно октаэдры  $\text{Co}(\text{Mn})\text{O}_6$  слабо искажаются. Симметрия при этом не изменяется. При увеличении концентрации марганца объем элементарной ячейки постепенно увеличивается, и при уровне допирования  $x \sim 0.5$  происходит изменение симметрии на орторомбическую (пространственная группа  $Imma$ ). В недопированном образце наблюдался ферромагнитный вклад в брэгговские рефлексы, но при увеличении концентрации марганца когерентное магнитное рассеяние нейтронов исчезало.

При дальнейшем повышении уровня замещения марганцем до  $x \sim 0.75$  наблюдался кристаллоструктурный фазовый переход в тетрагональную фазу (пространственная группа  $I4/mcm$ ). В образцах с  $x = 0.9, 0.96$



**Рис. 1.** Нейтроннограмма образца  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ , измеренная при комнатной температуре на дифрактометре E9. Показаны экспериментальные точки, расчет в рамках моноклинной пространственной группы  $I2/a$  и разностная кривая.



**Рис. 2.** Структурная фазовая диаграмма системы  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ .

и  $1.0$  при понижении температуры ниже  $150 \text{ K}$  наблюдался переход в орторомбическую фазу, хорошо описываемую в рамках орторомбической группы  $Fm\bar{m}m$ . Одновременно наблюдалось появление спутелитов, указывающих на антиферромагнитное упорядочение  $A$ -типа. Структурная фазовая диаграмма, базирующаяся на нейтронно-дифракционных данных, показана на рис. 2.

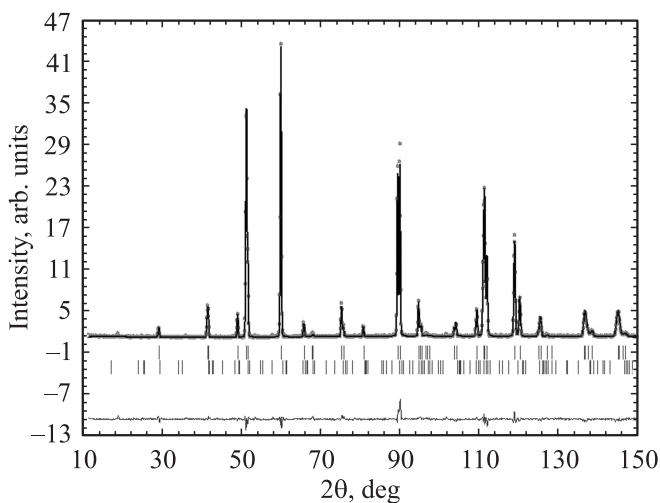
Ионы марганца имеют больший ионный радиус по сравнению с ионами кобальта, поэтому с возрастанием уровня допирования марганцем растет объем элементарной ячейки. В составах  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  происходит в основном замещение четырехвалентного кобальта четырехвалентным марганцем, поэтому в составе

с  $x = 0.5$  весь кобальт находится в трехвалентном состоянии, а марганец — в четырехвалентном, причем  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрическом окружении кислорода  $\text{CoO}_6$  находится преимущественно в низкоспиновом состоянии. Структурный переход происходит при довольно высоком уровне допирования марганцем, поэтому его причиной не может служить орбитальное и зарядовое упорядочение или изменение спинового состояния. Данные по магнитосопротивлению, электропроводности и намагниченности [12,13] позволяют сделать вывод, что важную роль играют ионы празеодима, активно участвующие в образовании химических связей.

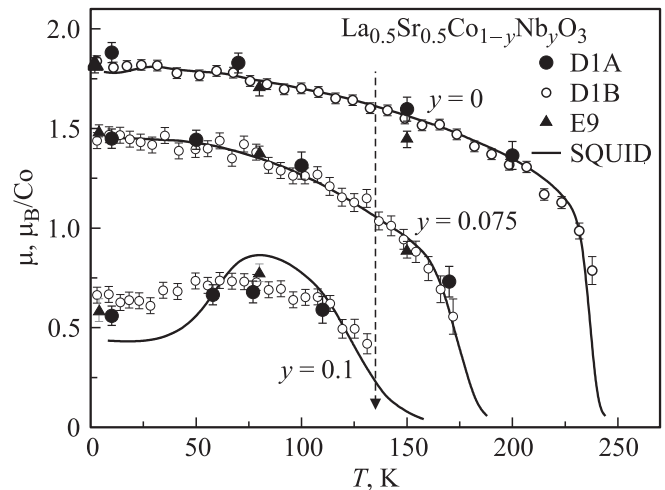
**3.2. Замещение  $\text{Co} \rightarrow \text{Nb}$ .** Были исследованы образцы  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_3$  с  $y = 0, 0.1$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_3$  с  $y = 0, 0.075$  и  $0.1$ . Структура всех образцов может быть описана в рамках ромбоэдрической пространственной группы  $R\bar{3}c$ . На рис. 3 представлены нейтронограмма одного из образцов и результат обработки методом Ритвельда. Для всех образцов при росте уровня допирования ниобием одновременно возрастают объем элементарной ячейки и ромбоэдрические искажения.

Когерентное магнитное упорядочение было обнаружено для незамещенного ниобием образца  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ , но для образца с  $y = 0.1$  когерентного магнитного рассеяния нейтронов не наблюдалось. Все образцы с  $x = 0.5$  показали ферромагнитное упорядочение ионов кобальта. На рис. 4 представлена зависимость магнитного момента от степени замещения ниобием и температуры.

Ниобий обладает ионным радиусом намного большим, чем кобальт, поэтому при допировании ниобием происходит увеличение длины связи  $\text{Co}-\text{O}$ , что способствует переходу  $\text{Co}^{3+}$  из низкоспинового в более вы-



**Рис. 3.** Нейтронограмма образца  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.925}\text{Nb}_{0.075}\text{O}_3$ , измеренная при  $T = 10\text{K}$  на дифрактометре D1B. Показаны экспериментальные точки, расчет кристаллической структуры (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ), магнитной структуры и разностная кривая.



**Рис. 4.** Магнитный момент в  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_3$  ( $y = 0, 0.075, 0.1$ ).

сокспиновое состояние (IS или HS), но одновременно уменьшается угол связи  $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ , что приводит к снижению температуры Кюри. В соответствии с правилами Гуденафа [14]  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии ферромагнитно взаимодействует с низкоспиновым  $\text{Co}^{4+}$  путем сверхобмена через ионы кислорода, а сверхобмен между  $\text{Co}^{3+}$  является антиферромагнитным из-за отрицательного знака угла  $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$  [15].

Введение ниобия постепенно подавляет дальний ферромагнитный порядок и металлический характер проводимости. В образце  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$  не наблюдается дальнего магнитного порядка из-за диамагнитного влияния ионов кобальта и неполного перехода  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновое состояние.

## Список литературы

- [1] V.V. Sikolenko, E.V. Pomjakushina, S.Ya. Istomin. J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 300 (2003).
- [2] V.V. Sikolenko, A.P. Sazonov, I.O. Troyanchuk, D. Töbrens, U. Zimmermann, E.V. Pomjakushina, H. Szymczak. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 7313 (2004).
- [3] A.P. Sazonov, I.O. Troyanchuk, V.V. Sikolenko, G.M. Chobot, H. Szymczak. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 4181 (2005).
- [4] J.B. Goodenough. J. Phys. Chem. Solids **6**, 287 (1958).
- [5] C. Zener. Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
- [6] M.A. Senaris-Rodriguez, J.B. Goodenough. J. Phys. Chem. Solids **118**, 323 (1995).
- [7] V. Abbate, G. Zampieri, J. Okamoto, A. Fujimori, S. Kawasaki, M. Takano, Phys. Rev. B **65**, 165 120 (2002).
- [8] A. Mineshige, M. Ikaba, T. Yao, Z. Ogumi, K. Kikuchi, M. Kawase. J. Solid State Chem. **121**, 143 (1996).
- [9] I.O. Troyanchuk, L.S. Lobanovsky, N.V. Kasper, M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel, H. Szymczak, A. Szewczyk. Phys. Rev. B **58**, 14 903 (1998).

- [10] H. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [11] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **55**, 192 (1992).
- [12] И.О. Троянчук, А.Н. Чобот, Н.В. Терешко, Д.В. Карпинский, В. Ефимов, В. Сиколенко. *ЖЭТФ* **139**, 957 (2011).
- [13] И.О. Троянчук, А.Н. Чобот, Н.В. Терешко, О.С. Мантыцкая, Е.А. Ефимова, *ФТТ* **53** 1272 (2011).
- [14] J.Q. Yan, Y.S. Zhou, J. Goodenough. *Phys. Rev. B* **70**, 014 402 (2004).
- [15] V. Sikolenko, V. Efimov, E. Efimova, C. Ritter, A. Kuzmin, A. Sazonov, I. Troyanchuk. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 436 002 (2009).