

## Спиновое состояние и магнитное взаимодействие между ионами кобальта в легированных ниобием кобальтатах

© И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, R. Szymczak\*

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

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

E-mail: troyan@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 2 марта 2005 г.  
В окончательной редакции 4 июля 2005 г.)

Проведено исследование магнитных свойств и электропроводности твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$ , в которых ионы кобальта находятся в трехвалентном состоянии. Обнаружено, что данные твердые растворы являются спиновыми стеклами с  $T_f \sim 25$  К. Ферромагнитная компонента наиболее ярко выражена в составе с  $x = 0.15$ . Электропроводность уменьшается с ростом содержания стронция. Результаты объясняются в модели, согласно которой ионы кобальта вблизи ионов стронция находятся в промежуточном спиновом состоянии и сверхобменное взаимодействие  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Co}^{3+}$  является ферромагнитным вследствие локальных динамических орбитальных корреляций.

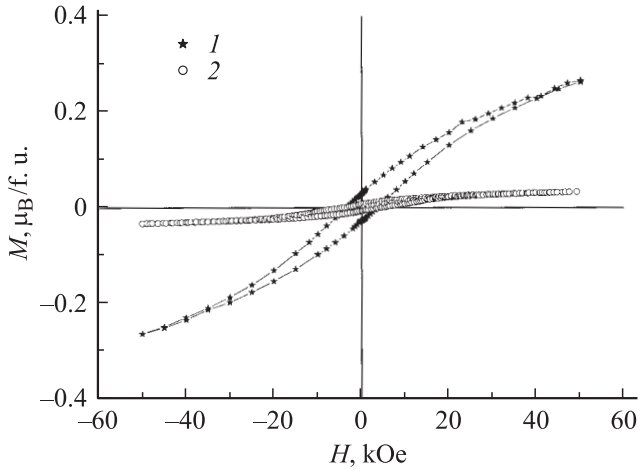
Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Белоруссии (проекты № Ф05-179, Ф05К-012) и Государственного комитета по научным исследованиям (Польша) (грант N 1 P03B 038 27).

PACS: 75.50.Lk, 75.30.Et

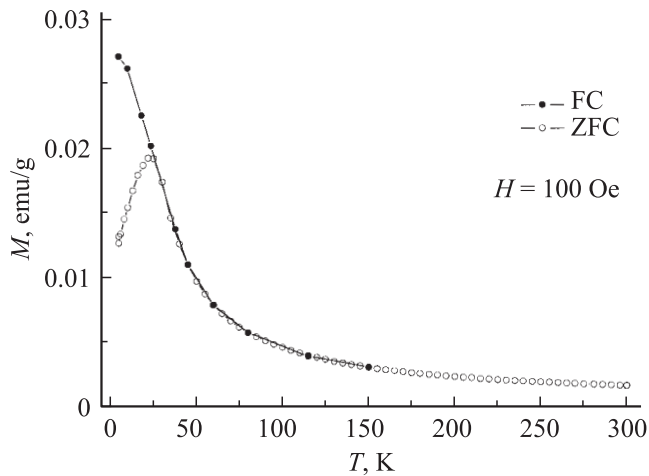
В ряде соединений реализуется ситуация, когда с изменением температуры может меняться не только тип магнитного упорядочения, но и спиновое состояние  $3d$ -ионов. Такая ситуация наблюдалась в некоторых соединениях, содержащих ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ . Изменение спинового состояния может происходить резко как фазовый переход или постепенно путем термической активации в возбужденное состояние. Оксиды  $\text{LnCoO}_3$  ( $\text{Ln}$  — лантаноид) содержат ионы  $\text{Co}^{3+}$ , которые в основном состоянии характеризуются низкоспиновой электронной конфигурацией  $t_{2g}^6 e_g^0$ . Это состояние (LS; спин  $S = 0$ ) постепенно переходит в промежуточное спиновое (IS;  $S = 1$ ;  $t_{2g}^5 e_g^1$ ) с повышением температуры [1–5]. Например, спиновое состояние ионов кобальта в соединении  $\text{LaCoO}_3$  постепенно меняется от LS к IS с повышением температуры в интервале 40–100 К. Изменение спинового состояния обусловлено тем, что разность энергий  $\delta E$  между LS и IS незначительна [6–8]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости может быть аппроксимирована термическим возбуждением в IS-состоянии с  $\delta E = 180$  К. В чисто ионной модели LS-состояние соответствует  $\Delta(t_{2g} - e_g) > 3J$ , где  $\Delta(t_{2g} - e_g)$  — энергетическое расщепление между  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталями,  $J$  — внутриатомное обменное взаимодействие. Поскольку  $\Delta(t_{2g} - e_g)$  обычно увеличивается с уменьшением объема октаэдра  $\text{CoO}_6$ , можно контролировать  $\delta E$ , изменяя средний ионный радиус  $\text{Ln}^{3+}$ . С уменьшением ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  температура перехода LS→IS, как правило, в ряду  $\text{LnCoO}_3$  несколько увеличивается [9–11]. Приложение внешнего давления также приводит к стабилизации низкоспинового состояния [12]. Ион  $\text{Sr}^{2+}$  имеет радиус значительно больший, чем ион  $\text{La}^{3+}$ ; значит, при замещении ионов  $\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  можно ожидать стабилизации промежуточ-

ного спинового состояния (IS) ионов кобальта. Однако при таком гетеровалентном замещении появляются ионы  $\text{Co}^{4+}$ , что ведет к основному ферромагнитному металлическому состоянию [13–15]. Природа ферромагнитного состояния в металлических кобальтатах и манганитах является предметом дискуссии в течение длительного времени [16]. Большинство исследователей полагает, что ферромагнетизм в кобальтатах обусловлен „двойным обменом“, как в манганитах [17,18]. Для того чтобы предотвратить появление ионов  $\text{Co}^{4+}$ , можно одновременно вводить ионы Nb, которые в присутствии ионов  $\text{Co}^{3+}$  будут находиться в окислительном состоянии 5+. В настоящей работе сообщается о результатах магнитных и электрических исследований образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$ . Показано, что обменные взаимодействия между ионами  $\text{Co}^{3+}$  в IS-состоянии могут быть ферромагнитными. Это согласуется с наличием поверхностного ферромагнетизма в  $\text{LaCoO}_3$ , обнаруженного недавно в работе [19].

Однофазные образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$  были приготовлены методом твердофазных реакций при температуре 1770 К на воздухе из смеси простых оксидов и карбонатов. При температуре ниже 1720 К система состояла из двух перовскитных фаз приблизительного состава  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{Sr}(\text{Co}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ . Параметры элементарной ячейки образцов с  $x = 0.15, 0.3$  и  $0.4$  равны соответственно  $a = 5.4583 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.1885 \text{ \AA}$ ;  $a = 5.4729 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.2826 \text{ \AA}$ ;  $a = 5.4820 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.3348 \text{ \AA}$  (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). С увеличением содержания ниобия ромбоэдрические искажения элементарной ячейки постепенно снимаются. Исследование, проведенное с помощью растрового электронного микроскопа фирмы „KARL ZEISS“, выявило, что средний размер зе-



**Рис. 1.** Полевые зависимости удельной намагниченности для  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.925}\text{Nb}_{0.075}\text{O}_3$  (1) и мелкодисперсного порошка  $\text{LaCoO}_3$  (2). Для состава  $\text{LaCoO}_3$  данные взяты из [19].



**Рис. 2.** FC- и ZFC-температурные зависимости удельной намагниченности образца  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.925}\text{Nb}_{0.075}\text{O}_3$  в поле 100 Oe.

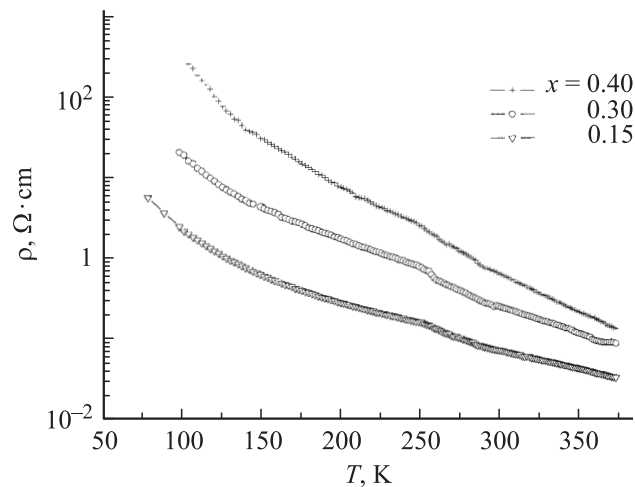
рен составляет около  $10\mu\text{m}$ , так что вклад поверхности в магнитные свойства должен быть несущественным. Исследование намагниченности проведено на SQUID-магнитометре марки MPMS-5 (Quantum Design). Электропроводность измерена стандартным четырехконтактным методом. В качестве контактов использовались индий.

На рис. 1 представлены результаты измерения петли гистерезиса образца с  $x = 0.15$  при  $T = 5\text{K}$ . Для сравнения приведены результаты, полученные при этой же температуре на тонкоизмельченном образце  $\text{LaCoO}_3$ . Данные для  $\text{LaCoO}_3$  взяты из работы [19]. Из этого рисунка видно, что легирование ионами ниобия ведет к значительному увеличению намагниченности. Спонтанную намагниченность оценить затруднительно, так как не наблюдалось насыщения намагниченности в больших полях. Магнитный гистерезис наблюдался даже в полях, близких к  $5\text{T}$ , однако спонтанная намагниченность несомненно меньше, чем можно ожидать в случае

параллельного упорядочения магнитных моментов всех ионов кобальта при условии, что они находятся в промежуточном спиновом состоянии. Коэрцитивная сила велика ( $H_c \sim 3.5\text{kOe}$ ), что характерно для систем на основе ионов трехвалентного кобальта (IS-состояние), в которых орбитальный момент частично разморожен. На рис. 2 представлены результаты измерения намагниченности, полученные при нагреве после охлаждения без поля (ZFC) и в поле 100 Oe (FC). На ZFC-кривой обилии 25 K наблюдается максимум. Выше этой температуры ZFC- и FC-кривые практически совпадают, тогда как ниже указанной температуры они расходятся. Резкого перехода в парамагнитное состояние не наблюдалось, что характерно для спиновых стекол. Подобный ход ZFC- и FC-кривых для образца с  $x = 0.3$  был обнаружен также в поле 1 kOe. Вблизи температуры  $T_f = 25\text{K}$  остаточная намагниченность практически исчезает. С увеличением содержания ниобия удельная намагниченность твердых растворов при гелиевой температуре постоянно уменьшается. Аналогичные магнитные свойства были обнаружены у соединения  $\text{SrCo}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  [20], где состояние спинового стекла было подтверждено исследованиями релаксационного поведения намагниченности.

Хорошо известно, что в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  легирование ионами стронция ведет к постепенному переходу из диэлектрического в металлическое состояние вблизи концентрации ионов стронция  $x = 0.18$ . При этом одновременно происходит переход к дальнему ферромагнитному порядку. Концентрационные фазовые превращения обусловлены переходом части ионов кобальта из трехвалентного состояния в четырехвалентное.

Способ одновременного замещения ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{LaCoO}_3$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  в соответствии с химической формулой  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$  позволяет сохранить трехвалентное состояние ионов кобальта. Такая электронная конфигурация ионов B-подрешетки перовскита ( $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ) реализуется согласно закону электронейтральности исходя из постоян-



**Рис. 3.** Температурные зависимости электрического сопротивления для твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$  с  $x = 0.15, 0.30$  и  $0.40$ .

ной валентности ионов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  в соединениях данного типа. Следует отметить, что аналогичная электронная конфигурация ионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  реализуется в соединении  $\text{SrCo}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  [20].

В соединении  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$  электропроводность уменьшается с ростом содержания ионов  $\text{Sr}^{2+}$  (рис. 3), тогда как в отсутствие ионов ниобия электропроводность, наоборот, увеличивается. Зависимость  $\rho(T)$  характерна для полупроводников. Значения энергии активации для трех составов ( $x = 0.15, 0.3, 0.4$ ) примерно равны и составляют  $E_A \approx 0.1$  eV.

Согласно данным работы [19], ионы кобальта на поверхности кристалла  $\text{LaCoO}_3$  дают ферромагнитную компоненту с  $T_C = 85$  К. Было предложено три альтернативных объяснения этого явления. Ионы кобальта на поверхности кристалла могут адсорбировать воду, при этом часть ионов  $\text{Co}^{3+}$  окружена пятью ионами кислорода и одной группой  $\text{OH}^-$ . В такой координации ион кобальта должен иметь высокоспиновое (либо промежуточное спиновое) состояние без изменения валентного состояния. В этой ситуации можно ожидать антиферромагнитную связь между высокоспиновыми ионами кобальта на поверхности, и ферромагнитная компонента может быть обусловлена взаимодействием типа Дзялошинского–Мория.

Напротив, химическое поглощение кислорода должно окислять кобальт до четырехвалентного состояния. В таком случае ферромагнетизм может возникнуть за счет „двойного обмена“ между ионами  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$ . И наконец, в случае, когда ионы трехвалентного кобальта находятся в IS-состоянии в октаэдрах  $\text{CoO}_6$ , ферромагнетизм может быть обусловлен вибранным  $e^1\text{--O--}e^0$  сверхобменом между этими ионами при наличии динамических ян-теллеровских орбитальных корреляций. Однако исходя из данных работы [19] нельзя сделать вывод в пользу какой-то одной из этих моделей.

В случае  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$  ферромагнитная компонента может быть обусловлена только ионами кобальта внутри кристаллитов, так как, согласно данным электронной микроскопии, размеры кристаллитов превышают  $10 \mu\text{m}$ , а значит, вклад поверхности кристаллитов в магнитные свойства соединения несущественен. В работе [19] показано, что только в том случае, когда размер кристаллитов меньше  $100 \text{ nm}$ , вклад от поверхностных ионов становится существенным и значительно превышает вклад от ионов, находящихся внутри кристаллитов.

Мы полагаем, что ионы стронция, радиус которых значительно превышает размеры ионов лантана, увеличивают среднее расстояние между ионами  $\text{Co--O}$  в части октаэдров  $\text{CoO}_6$ , что благоприятствует переходу ионов  $\text{Co}^{3+}$  из LS- в IS-состояние. При этом ближайшие ионы кобальта в IS-состоянии могут ферромагнитно взаимодействовать между собой посредством вибранного  $e^1\text{--O--}e^0$  сверхобмена. Дальний ферромагнитный порядок не возникает вследствие диамагнитного разбавления ионами ниобия.

Кроме того, не исключена возможность, что только часть ионов кобальта переходит в IS-состояние, что также ослабляет кооперативные обменные взаимодействия. Следует отметить, что ситуация в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$  резко отличается от случая тонкоизмельченного  $\text{LaCoO}_3$ . В последнем соединении только поверхностные ионы кобальта находятся в промежуточном спиновом состоянии. Внутри кристалла основное состояние соответствует низкоспиновому, и с ростом температуры возрастает заселенность близкорасположенного возбужденного состояния. Промежуточное спиновое состояние поверхностных ионов кобальта в  $\text{LaCoO}_3$  также может быть обусловлено размерным эффектом, связанным с тем, что длины связей  $\text{Co--O}$  на поверхности кристалла могут быть больше, чем внутри.

Таким образом, в настоящей работе показано, что основным состоянием ионов кобальта в перовскитах можно управлять путем химических замещений, которые ведут к значительному изменению длин связей  $\text{Co--O}$  в октаэдре  $\text{CoO}_6$ , и что обменные взаимодействия  $\text{Co}^{3+}(\text{IS})\text{--O--Co}^{3+}(\text{IS})$  могут быть ферромагнитными.

## Список литературы

- [1] A. Ishikawa, J. Nohara, S. Sugai. Phys. Rev. Lett. **93**, 13, 136 401 (2004).
- [2] R. Suzanne English, J. Wu, C. Leighton. Phys. Rev. B **65**, 22, 220 407 (R) (2002).
- [3] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **66**, 2, 020 402 (R) (2002).
- [4] M. Itoh, M. Mori, M. Sugahara, T. Yamauchi, Y. Ueda. Physica B **230–232**, 756 (1997).
- [5] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, Y. Tokura. Phys. Rev. B **55**, 14, R 8666 (1997).
- [6] M.A. Senaris-Rodriguez, J.B. Goodenough. J. Solid State Chem. **116**, 2, 224 (1995).
- [7] P.M. Rocaah, J.B. Goodenough. Phys. Rev. **155**, 3, 932 (1967).
- [8] K. Asai, O. Yokokura, M. Suzuki, T. Naka, T. Matsumoto, H. Takahashi, N. Mōri, K. Kohn. J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 4, 967 (1997).
- [9] M. Itoh, J. Hashimoto, S. Yamaguchi, Y. Tokura. Physica B **281–282**, 510 (2000).
- [10] L. Sudheendra, Md. Motin Seikh, A. Raju, Ch. Narayana. Chem. Phys. Lett. **340**, 3–4, 275 (2001).
- [11] J.Y. Chang, B.N. Lin, Y.Y. Hsu, H.C. Ku. Physica B **329–333**, 1, 826 (2003).
- [12] M.A. Korotin, S.Yu. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. B **54**, 8, 5309 (1996).
- [13] M.A. Senaris-Rodriguez, J.B. Goodenough. J. Solid State Chem. **118**, 2, 323 (1995).
- [14] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, K. Motoya. J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 3, 1811 (1995).
- [15] J. Wu, C. Leighton. Phys. Rev. B **67**, 17, 174 408 (2003).
- [16] И.О. Троянчук. ЖЭТФ **102**, 7, 251 (1992).
- [17] C. Zener. Phys. Rev. **81**, 3, 440 (1951).
- [18] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 3, 403 (1951).
- [19] J.-O. Yan, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **70**, 1, 014 402 (2004).
- [20] K. Yoshii. J. Allous Comp. **307**, 119 (2000).