

05,11

Магнитные свойства кобальтитов, легированных ионами хрома, галлия и железа

© И.О. Троянчук^{1,2}, Л.С. Лобановский², С.В. Дубков¹, Ю.И. Шилиева¹, М.В. Силибин¹, С.А. Гаврилов¹

¹ Национальный исследовательский университет „МИЭТ“, Зеленоград, Россия

² НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

E-mail: troyan@physics.by

(Поступила в Редакцию 21 июля 2015 г.)

Проведено исследование магнитных и магнитотранспортных свойств кобальтитов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}$). Исходное соединение ($x = 0$) является ферромагнетиком с $T_c = 247 \text{ K}$ и намагниченностью насыщения близкой к $2\mu_B$ на формульную единицу. Показано, что замещение на хром ($x = 0.2$) уменьшает спонтанную намагниченность до $0.3\mu_B$, тогда как замещение на железо ($x = 0.2$) не ведет к изменению намагниченности. Полученные данные интерпретируются в модели положительных сверхобменных взаимодействий между кобальтом и железом и отрицательных между кобальтом и хромом.

Работа поддержана Российским научным фондом проект № 15-19-20038.

1. Введение

Исследования кобальтитов со структурой перовскита $R_{1-x}A_x\text{CoO}_3$ (R — редкоземельный ион, A — щелочноземельный ион) вызывают широкий научный интерес в связи с большим разнообразием физических явлений, наблюдаемых в этих соединениях: структурные и магнитные фазовые переходы, различные типы магнитного и орбитального упорядочений, изменение спиновых состояний ионов кобальта, эффект гигантского магнитосопротивления [1–6]. Кроме этого, кобальтиты являются перспективными материалами для получения твердотельных топливных элементов, магниторезистивных и сверхпроводящих материалов, катализаторов [1].

Кобальтиты обладают возможностью изменения спинового состояния ионов Co^{3+} при вариации температуры, состава или давления. В зависимости от баланса сравнимых по величине внутриатомной обменной энергии и энергии расщепления кристаллического поля могут быть реализованы диамагнитное низко-спиновое $LS(t_{2g}^6, S = 0)$ и парамагнитные промежуточно-спиновое $IS(t_{2g}^5 e_g^1, S = 1)$ и высоко-спиновое $HS(t_{2g}^4 e_g^2, S = 2)$ состояния [1,4]. Известно, что нелегированные кобальтиты $R\text{CoO}_3$ при нормальном давлении и низких температурах являются немагнитными диэлектриками [1,4]. При повышении температуры наблюдается переход в парамагнитное состояние, что связано с изменением электронной конфигурации ионов Co^{3+} с низко-спиновой на высоко-спиновую или промежуточно-спиновую при $\approx 100\text{--}800 \text{ K}$ [1,4]. Изменение электронной конфигурации ионов кобальта приводит к фазовому переходу полупроводник–металл [1,4]. При замещении редкоземельного элемента (R) щелочноземельным (A) в кобальтитах $R_{1-x}A_x\text{CoO}_3$ наблюдается стабилизация основного ферромагнитного металлического состояния при уровне легирования $x > 0.18$ [5].

Природа ферромагнитного состояния в кобальтитах является предметом дискуссии. Традиционно корреляцию между типом магнитного состояния и проводимостью объясняют на основе модели „двойного обмена“ [7]. Согласно этой модели, при ферромагнитном упорядочении происходит выигрыш в кинетической энергии носителей заряда за счет переходов между разновалентными ионами марганца или кобальта без изменения ориентации магнитного момента. Это приводит к положительным обменным взаимодействиям между разновалентными ионами. Однако объемный ферромагнетизм наблюдался в эпитаксиально напряженных пленках $R\text{CoO}_3$ и монокристаллах SrCoO_3 , в которых эффект смешанной валентности ионов кобальта отсутствует [8,9]. В работе [10] было обнаружено, что легирование хромом кобальтита $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ведет к повышению точки Кюри от 189 K ($x = 0$) до 205 K ($x = 0.1$). Этот эффект был приписан механизму двойного обмена между ионами кобальта и трехвалентного хрома. С целью изучения механизма обменных взаимодействий в кобальтитах мы провели исследование магнитных свойств составов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}$). В этих составах ионы галлия имеют валентность только $3+$ и являются диамагнитными. Сравнивая магнитные свойства этих составов можно определить знак обменного взаимодействия между ионами кобальта, железа и хрома.

2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}$) были приготовлены по стандартной керамической технологии на воздухе при температуре $1240\text{--}1340^\circ\text{C}$ и охлаждены со скоростью 10°C/h . Охлаждение с малой скоростью способствует повышению содержания кислорода в образце. Содержание кислорода соответствует

стехиометрическому значению. Это было определено по потере массы после разложения образцов до простых оксидов и металлического кобальта (точность ± 0.02). Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3М, не выявил посторонних фаз. Уточнение структуры проведено по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf. Измерения намагниченности и электропроводности в магнитных полях до 14 Т выполнено на универсальной установке для измерения физических свойств (Cryogenic Ltd).

3. Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурные исследования показали, что все составы, полученные на воздухе, кристаллизуются в структуре перовскита и характеризуются при комнатной температуре ромбоэдрической элементарной ячейкой (пространственная группа $R\bar{3}c$).

На рис. 1 представлены полевые зависимости намагниченности. При 30 К полевая зависимость намагниченности незамещенного образца типична для ферромагнетика с малой величиной магнитной анизотропии, так как коэрцитивная сила около 0.01 Т. Насыщение намагниченности достигается в малых полях, что характерно для однородного магнитного состояния без обменных фрустраций магнитных связей. Спонтанная намагниченность составляет около $2\mu_B/Co$. Спонтанная намагниченность образца $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ также близка к $2\mu_B$ на формульную единицу, однако насыщения намагниченности в поле не наблюдалось, что может быть обусловлено конкуренцией обменных взаимодействий разного знака. Спонтанная намагниченность резко уменьшилась в галлий- и хром-замещенных образцах ($x = 0.2$) и составила 0.7 и $0.3\mu_B$ на формульную единицу соответственно. Коэрцитивная сила при низких температурах увеличилась до 0.5–0.7 Т и резко уменьшается с повышением температуры. Следует отметить, что намагниченность в хром-замещенном составе увеличивалась с ростом температуры. Это может быть

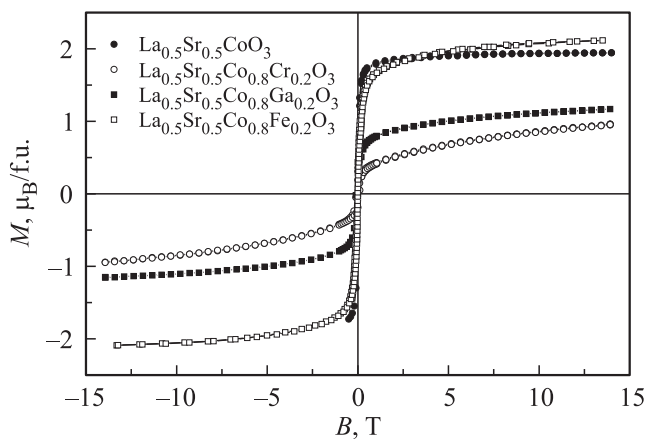


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности составов $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Me_xO_3$ ($Me = Cr, Ga, Fe$) при 30 К.

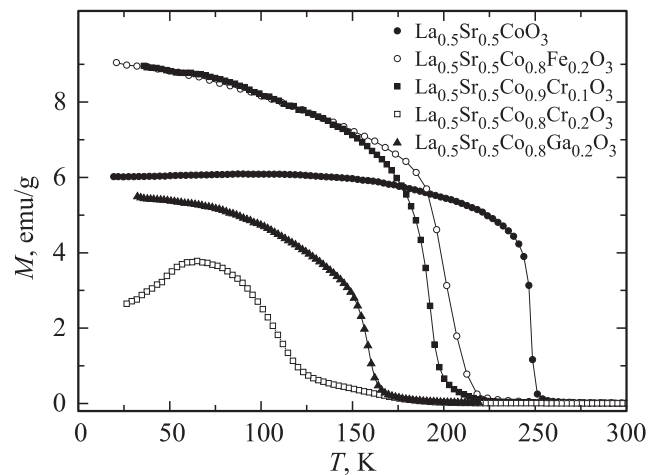


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Me_xO_3$, измеренные при охлаждении в поле 0.01 Т.

связано с наличием в образце антиферромагнитных кластеров, которые переходят в ферромагнитное состояние во внешнем магнитном поле или при повышении температуры.

На рис. 2 представлены температурные зависимости намагниченности, измеренные при охлаждении в поле 0.01 Т. Точка Кюри незамещенного образца равна 248 К. Замещения ионов кобальта на другие ионы ведут к понижению точки Кюри. Наименее ярко это выражено в случае замещения на ионы железа, а наиболее ярко в случае замещения на хром. Так, точка Кюри образца $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ равна 206 К, тогда как точка Кюри $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Cr_{0.2}O_3$ равна 120 К. Точка Кюри $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Ga_{0.2}O_3$ имеет промежуточное значение — 159 К.

На рис. 3, а представлены температурные зависимости электропроводности для нелегированного образца, измеренные при охлаждении в поле и без поля. Проводимость имеет металлический характер в ферромагнитной и парамагнитной фазах. Для нелегированного образца наблюдался максимум магнитосопротивления вблизи точки Кюри порядка 12% в поле 14 Т. При низких температурах магнитосопротивление практически отсутствует. Замещение на хром привело к изменению типа проводимости с металлического на полупроводниковый (рис. 3, б). Магнитосопротивление монотонно увеливалось с понижением температуры и составило 50% при $T = 10$ К.

Полученные нами результаты (рис. 1 и 2) можно интерпретировать только в случае антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами кобальта и хрома, так как точка Кюри и намагниченность образца замещенного диамагнитными ионами галлия значительно выше, чем соответствующие параметры для замещенного на хром образца. Так как двойной обмен всегда ферромагнитен, то альтернативы сверхобменным

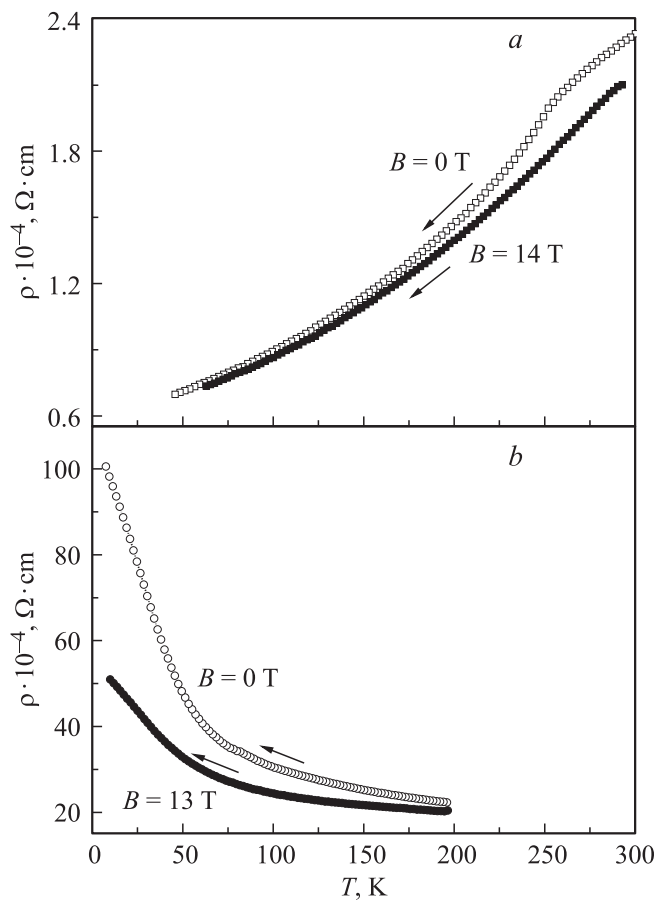


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$, измеренные при охлаждении в поле и без поля.

взаимодействиям через кислород между ионами хрома и кобальта нет. По-видимому, антиферромагнитный обмен от t_{2g} -электронов значительно сильнее чем, возможно, ферромагнитный обмен от e_g -электронов. Ферромагнитную связь между ионами кобальта и ионами железа можно понять, предположив, что больше половины ионов железа входит в решетку в четырехвалентном состоянии. Это валентное состояние железа было выявлено в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ методом мессбауэровской спектроскопии [11]. Известно, что твердые растворы $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, в которых ионы кобальта и железа формально находятся в четырехвалентном состоянии, являются ферромагнетиками с T_C до 350 К [12]. Резкое увеличение магниторезистивного эффекта при низких температурах, по-видимому, связано с магнитной неоднородностью замещенных на хром образцов. Во внешнем магнитном поле антиферромагнитные кластеры переходят в ферромагнитное состояние, понижая тем самым сопротивление образца. В анион-дефицитных, преимущественно антиферромагнитных кобальтитах сопротивление во внешнем магнитном поле может меняться на несколько порядков за счет стабилизации ферромагнитной фазы [13,14].

4. Заключение

В настоящей работе показано, что замещение ионов кобальта на ионы хрома в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ приводит к понижению точки Кюри, спонтанной намагниченности и значительному увеличению магниторезистивного эффекта при низких температурах. Это объясняется антиферромагнитными сверхобменными взаимодействиями между ионами кобальта и хрома. Замещение ионов кобальта на ионы железа до $x = 0.2$ не уменьшает спонтанной намагниченности, что свидетельствует о ферромагнитном характере сверхобменных взаимодействий между этими ионами.

Список литературы

- [1] Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов, И.М. Ермин, Н.В. Казак. УФН **179**, 837 (2009).
- [2] F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert. Phys. Rev. B **65**, 060401(R) (2001).
- [3] И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, А.Н. Чобот, В.М. Добрянский. Письма в ЖЭТФ **84**, 180 (2006).
- [4] J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **69**, 134409 (2004).
- [5] J. Wu, C. Leighton. Phys. Rev. B **67**, 174408 (2003).
- [6] I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, D.D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. Phys. Rev. Lett. **80**, 3380 (1998).
- [7] P.G. de Gennes. Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [8] F. Rivadulla, Z. Bi, E. Bauer, B. Rivas-Murias, J.M. Vila-Fungueirino, Q. Jia. Chem. Mater. **25**, 55 (2013).
- [9] Y. Long, Y. Kaneko, S. Ishiwata, Y. Taguchi, Y. Tokura. J. Phys.: Condens. Matter. **23**, 245601 (2011).
- [10] Shile Zhang, Li Pi, Wei Tong, Shun Tan, Changjin Zhang, Yuheng Zhang. J. Alloy Comp. **628**, 251 (2015).
- [11] M. Kopcewicz, D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk. J. Phys.: Condens. Matter. **17**, 7743 (2005).
- [12] C. Yin, Q. Lui, R. Decourt. J. Solid State Chem. **184**, 3228 (2011).
- [13] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, L.S. Lobanovsky, A.N. Chobot, C. Ritter, V. Efimov, V. Sikolenko, A.L. Kholkin. J. Phys.: Condens. Matter. **25**, 316004 (2013).
- [14] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, A.V. Nikitin, L.S. Lobanovsky, A.M. Balagurov, V. Sikolenko, V. Efimov, D.V. Sheptyakov. J. Appl. Phys. **113**, 053909 (2013).