

УДК 536.424

Член-корреспондент И. О. ТРОЯНЧУК¹, А. Н. ЧОБОТ¹, О. С. МАНТЫЦКАЯ¹,
Н. В. ТЕРЕШКО¹, Г. М. ЧОБОТ², Е. А. ЕФИМОВА³, С. Н. ПАСТУШОНОК⁴

МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ИОНАМИ МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА В ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

¹НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск

²Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск

³Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

⁴Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка, Минск

Поступило 12.05.2014

Введение. Внимание исследователей к кобальтитам и марганитам редкоземельных элементов со структурой перовскита обусловлено наличием в них переходов, связанных с изменением спинового состояния ионов трехвалентного кобальта, а также корреляцией между магнитными и электротранспортными 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 ($T \sim 100$ К) и переход диэлектрик–металл ($T \sim 550$ К). Соединение LaMnO_3 характеризуется антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов ионов марганца, что обусловлено орбитальным упорядочением [3]. Хорошо известно, что при замещении ионов лантана на ионы стронция в системах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ происходит переход из диэлектрического состояния в ферромагнитное металлическое состояние [4]. Однако существует другой способ получения ферромагнитного состояния, не связанный с легированием щелочноземельным элементом. Ферромагнитное диэлектрическое состояние было обнаружено в твердых растворах между базисными соединениями LaCoO_3 и LaMnO_3 [5]. Наиболее ярко ферромагнетизм выражен в составе $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ [5]. В этом случае намагниченность может быть максимальной и точка Кюри достигает 240 К [5]. Считается, что в этом составе ионы кобальта преимущественно находятся в двухвалентном состоянии, а ионы марганца – в четырехвалентном [6]. Величина намагниченности коррелирует со структурным упорядочением ионов кобальта и марганца, достигая максимального значения в хорошо упорядоченных составах [7]. Составы $\text{LnCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) проявляют метамагнитное поведение [5]. Природа этого явления неизвестна. Манганиты и кобальтиты, легированные щелочноземельными металлами, также образуют между собой твердые растворы [8]. При незначительном замещении кобальта на марганец в $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ намагниченность и точка Кюри значительно уменьшаются. Переход в парамагнитное состояние теряет черты кооперативного явления [8]. Однако при значительном содержании ионов кобальта вблизи состава $x = 0,5$ происходит повышение температуры Кюри, причем переход в парамагнитное состояние становится ярко выраженным [8]. Причина подобного поведения неизвестна. Поэтому в настоящей работе проведено структурное и магнитное исследование $\text{Ln}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в зависимости от природы лантаноида (Ln) и отношения Ln/Sr. Полученные результаты свидетельствуют о том, что магнитные свойства контролируются сменой типа спинового и валентного состояний ионов кобальта.

Экспериментальная часть. Поликристаллические образцы состава $\text{Ln}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (Ln – лантаноид) 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. Образцы

получены на воздухе при температуре, которая плавно увеличивалась с ростом содержания марганца или лантаноида в диапазоне от 1250 до 1440 °С. С целью поддержания теихиметрии по кислороду образцы охлаждались медленно со скоростью 30 °С/ч. Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-3М, не выявил следов посторонних примесей. Порошковые 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 намагниченности были выполнены на вибрационном магнитометре (Cryogenic Ltd) в магнитных полях до 14 Тл.

Результаты и их обсуждение. Все дифракционные пики на нейтронограммах составов $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ могут быть проиндексированы 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 300 и 2 К. Расчет с использованием пространственной группы $R\bar{3}c$ ведет к хорошим факторам надежности при уточнении координат ионов (таблица). Оцененное содержание кислорода для состава $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ соответствует стехиометрическому значению. Магнитный вклад при низкой температуре выделить не удалось вследствие его малости. Это означает, что большинство ионов кобальта и марганца находятся не в магнитоупорядоченном, а в парамагнитном состоянии.

Результаты уточнения кристаллической структуры образцов $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$

Параметр	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$		$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$	
	2	300	2	300
<i>T</i> , К	2	300	2	300
S.G.	<i>R-3c</i>		<i>R-3c</i>	
<i>a, b</i> , Å	5,441(1)	5,442(8)	5,427(7)	5,433(9)
<i>c</i> , Å	13,238(6)	13,270(7)	13,242(5)	13,281(8)
<i>V</i> , Å ³	339,41(6)	340,45(9)	337,85(4)	339,62(8)
	La/Sr			
<i>x</i>	0	0	0	0
<i>y</i>	0	0	0	0
<i>z</i>	0,25	0,25	0,25	0,25
Biso, Å ²	0,025(6)	0,296(6)	0,001(5)	0,682(9)
	Co/Mn			
<i>x</i>	0	0	0	0
<i>y</i>	0	0	0	0
<i>z</i>	0	0	0	0
Biso, Å ²	0,111(3)	0,841(4)	0,058(1)	0,181(3)
	O			
<i>x</i>	0,469(1)	0,548(1)	0,475(1)	0,481(3)
<i>y</i>	0	0	0	0
<i>z</i>	0,25	0,25	0,25	0,25
Biso, Å ²	0,236(4)	0,554(4)	0,376(3)	0,797(5)
Occupation	0,49(7)	0,49(3)	0,48(8)	0,48(1)
	R-factors			
R_p/R_{wp} , %	3,05/3,71	3,05/3,67	3,69/4,46	3,37/3,79
R_{Bragg} , %	2,85	4,50	4,74	4,45
χ^2	1,11	0,774	0,809	0,744
	Co/Mn – O, Å		Co/Mn – O – Co/Mn, deg.	
	1,926(8)	1,927(2)	1,921(2)	1,922(4)
	169,99(1)	171,09(2)	171,90(5)	173,97(4)

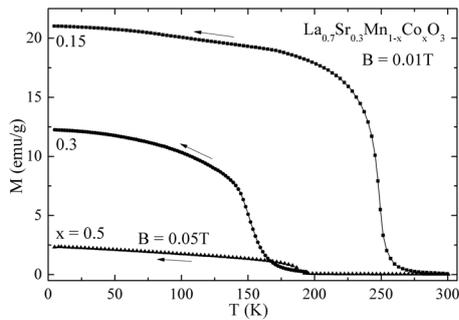


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности составов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Измерения намагниченности системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ показывают, что незамещенный манганит является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C = 380$ К и намагниченностью насыщения, соответствующей величине $3,6 \mu_B$ на ион марганца. Температурные и полевые зависимости намагниченности составов $x = 0,15$ и $x = 0,3$ показывают снижение точки Кюри и спонтанной намагниченности (рис. 1). В составе $x = 0,15$ спонтанная намагниченность уменьшается до $3,2 \mu_B$ на формульную единицу, а точка Кюри – до 250 К. Одновременно наблюдалось увеличение коэрцитивной силы при гелиевой температуре. Дальнейшее увеличение содержания кобальта до $x = 0,3$ ведет к уменьшению точки Кюри до 160 К, при этом переход размывается по температуре (рис. 1). Спонтанная намагниченность для этого состава равна $1,9 \mu_B$ на формульную единицу при $T = 5$ К. Магнитное состояние кардинально меняется в составе $x = 0,5$. Температура перехода в парамагнитное состояние заметно увеличивается, причем переход является достаточно резким, что несовместимо с состоянием типа кластерного спинового стекла (рис. 1). На рис. 2 представлены петли гистерезиса, измеренные для этого образца при 5, 100 и 200 К. Полевая зависимость намагниченности при 5 К указывает на наличие небольшой спонтанной намагниченности, причем переориентация магнитного момента происходит в очень больших полях, близких к 5 Тл (рис. 2). Это указывает на огромную магнитную анизотропию. С повышением температуры магнитная анизотропия значительно уменьшается. Увеличение содержания стронция в серии $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ приводит к увеличению критической температуры перехода в парамагнитное состояние и некоторому уменьшению спонтанной намагниченности (рис. 3). Однако переход в парамагнитное состояние остается резким. Результаты измерения полевых зависимостей намагниченности для этих составов также указывают на очень большую магнитную анизотропию. Магнитная анизотропия уменьшается при увеличении содержания стронция до значений выше, чем $y = 0,5$.

Рассмотрим изменение магнитных свойств в зависимости от типа лантаноида. На рис. 4 представлены температурные зависимости намагниченности серии образцов $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. Как видно из графиков, с уменьшением ионного радиуса лантаноида критическая температура перехода в парамагнитное состояние уменьшается. Наибольшее значение спонтанной намагниченности соответствует составу $\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$.

Для оценки знака и величины магнитных взаимодействий необходимо знать валентное состояние ионов кобальта в манганитах. Известно, что в составах $\text{LnCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ преимущественно стабилизируется валентное состояние ионов Co^{2+} и Mn^{4+} [6]. Это означает, что в манганитах, легированных щелочноземельными ионами, разновалентное состояние типа Co^{2+} и Mn^{4+} может быть стабильнее состояния типа пары Co^{3+} и Mn^{3+} . Действительно, при относительно небольшом замещении ионов марганца на ионы кобальта методом рентгеновской спектроскопии выявлено наличие ионов Co^{2+} в металлических манганитах [9]. Удельная намагниченность состава

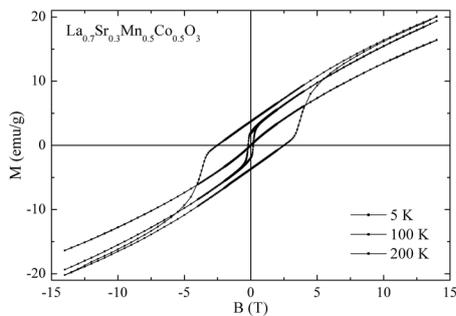


Рис. 2. Петли гистерезиса $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, измеренные при 5, 100 и 200 К

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ соответствует магнитной структуре, в которой магнитные моменты ионов кобальта равновероятно направлены по направлению магнитных моментов марганца и противоположно им. Это означает, что обменное взаимодействие между ионами кобальта и марганца может быть положительным и отрицательным в зависимости от локального валентного состояния ионов. Обменное взаимодействие между ионами Co^{2+} и Mn^{4+} является ферромагнитным и его величина сопоставима с обменными взаимодействиями между ионами разновалентного марганца [5–7]. Согласно правилам Гуденафа–Канамори, обменное взаимодействие между

ионами Co^{2+} и Mn^{3+} , а также между ионами двухвалентного кобальта должно быть антиферромагнитным. При таких знаках обменных взаимодействий изолированный ион кобальта не вносит существенного вклада в намагниченность, так как количество ионов Mn^{3+} приблизительно равно количеству ионов Mn^{4+} . При дальнейшем увеличении содержания ионов кобальта спонтанная намагниченность резко уменьшается. Это свидетельствует о том, что не все магнитные моменты ионов марганца направлены одинаково. Следовательно, доля отрицательных обменных взаимодействий увеличивается. Это происходит в случае, когда часть ионов кобальта находится в низкоспиновом диамагнитном трехвалентном состоянии ($S = 0$; t_{2g}^6). Таким образом, при возрастании содержания ионов кобальта происходит повышение их валентного состояния, приводящее к менее эффективному росту содержания ионов Mn^{4+} и усилению вклада отрицательных обменных взаимодействий.

Однако в составе $x = 0,5$ точка Кюри неожиданно увеличилась, несмотря на малую спонтанную намагниченность. Нейтронографические исследования показали, что состав $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ 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 ($S = 1$; $e^1_g t^5_{2g}$) или высокоспиновом состоянии ($S = 2$; $e^2_g t^4_{2g}$). В пользу реализации высокоспинового состояния свидетельствуют следующие аргументы:

1. Электронные конфигурации высокоспиновых ионов Co^{3+} ($S = 2$; $e^2_g t^4_{2g}$) и Co^{2+} ($S = 3/2$; $e^2_g t^5_{2g}$) очень близки: оба иона содержат по два неспаренных e_g -электрона. Это означает, что обменное взаимодействие между высокоспиновым Co^{3+} и Mn^{4+} должно быть ферромагнитным.

2. Электронная конфигурация ионов Co^{3+} в промежуточном спиновом состоянии ($S = 1$; $e^1_g t^5_{2g}$) 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 точка 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 максимальны. Действительно, точки Кюри двух серий $\text{Ln}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ и $\text{LnCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ очень близки (рис. 4, [5]). Это возможно только в случае одинаковых e_g -электронных конфигураций ионов Co^{2+} и Co^{3+} .

Ионы Co^{3+} в различном спиновом состоянии имеют различный ионный радиус и поэтому могут быть стабилизированы релаксацией внутренних напряжений в кристалле [1; 2]. Исходя из значений намагниченности серии $\text{Ln}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (рис. 4), можно сделать вывод, что основное количество ионов Co^{3+} находится в диамагнитном низкоспиновом состоянии и только малая часть ионов кобальта находится в высокоспиновом состоянии. Это предположение хорошо согласуется с результатами нейтронографических исследований, в которых когерентного магнитного рассеяния нейтронов не выявлено.

Заключение. Результаты исследования магнитных свойств и структуры кобальт-замещенных манганитов указывают на то, что при возрастании содержания ионов кобальта его валент-

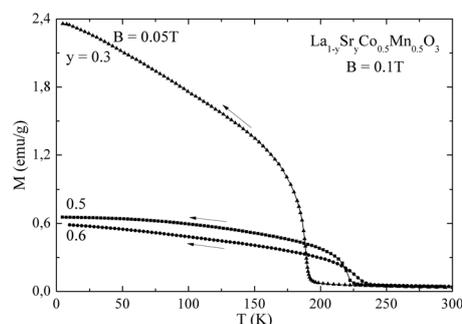


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности составов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$

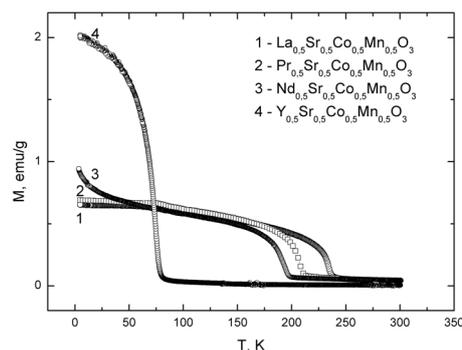


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности серии $\text{Ln}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (Ln – лантаноид)

ность повышается с двух до трех. При этом трехвалентный кобальт в основном находится в низкоспиновом состоянии и только незначительная его часть – в высокоспиновом. 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 очень близки по величине к положительным обменным взаимодействиям между ионами Co^{2+} и Mn^{4+} в составах $\text{LnCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, что объясняется наличием у разновалентных ионов Co^{2+} и Co^{3+} одинакового количества неспаренных e_g -электронов. Вклад от этих электронов определяет знак и величину обменных взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф13Д-003).

Литература

1. *Raccah P. M., Goodenough J. B.* // Phys. Rev. 1967. Vol. 155. P. 932–939.
2. *Senaris-Rodriguez M. A., Goodenough J. B.* // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 118. P. 323–340.
3. *Zhou J.-S., Goodenough J. B.* // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. R 15002.
4. *Tokura Y.* // Rep. Prog. Phys. 2006. Vol. 69. P. 797–857.
5. *Troyanchuk I. O., Khalyavin D. D., Lynn J. W.* et al. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 360–368.
6. *Burnus T., Hu Z., Hsieh H. H.* et al. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 125124.
7. *Barón-González J., Frontera C., Blasco J.* et al. // J. of Physics: Conference Series. 2011. Vol. 325. P. 012007.
8. *Троянчук И. О., Чобот А. Н., Терешко Н. В.* и др. // ЖЭТФ. 2011. Т. 139, вып. 5. С. 957–968.
9. *Toulemonde O., Studer F., Raveau B.* // Solid State Communications. 2001. Vol. 118, is. 2. P. 107–112.

*I. O. TROYANCHUK, A. N. CHOBOT, O. S. MANTYTSKAYA, N. V. TERESHKO, G. M. CHOBOT,
E. A. EFIMOVA, S. N. PASTUSHONOK*

troyan@physics.by

MAGNETIC INTERACTIONS BETWEEN Mn AND Co IONS IN OXIDES WITH PEROVSKITE STRUCTURE

Summary

$\text{Ln}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compositions have been studied using neutron diffraction and magnetization measurements. The valence of cobalt ions increases from two to three as the cobalt content is growing. Trivalent cobalt is dominant in the low spin state; however there is a small fraction of cobalt in the high spin state. Exchange interactions between Co^{3+} (high spin state) and Mn^{4+} ions are ferromagnetic and are similar in magnitude to positive exchange interactions between Co^{2+} and Mn^{4+} ions.