

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФЕРРОМАГНИТНАЯ
КОМПОНЕНТА В СЛОИСТОМ ПЕРОВСКИТЕ $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$ © 2019 г. **И. О. Троянчук**^{1,*}, **М. В. Бушинский**¹, **Н. В. Терешко**¹, **В. Сиколенко**², **К. Риттер**³¹ НППЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь² Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия³ Институт Лауэ–Ланжевена, Гренобль, Франция

* E-mail: troyan@physics.by

Поступила в редакцию 08.08.2018 г.

После доработки 13.11.2018 г.

Принята к публикации 21.11.2018 г.

С помощью дифракции нейтронов и синхротронного излучения и измерений намагниченности проведено исследование кристаллической структуры и магнитного состояния слоистого перовскита $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$. Показано, что в интервале температур 90–375 К структуру можно описать в рамках моноклинной пр. гр. $A2/m$ с ячейкой $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$. Ниже $T_N \approx 375$ К параметр элементарной ячейки a удваивается (пр. гр. $A2/m$). Базисная магнитная структура может быть описана антиферромагнитным упорядочением G -типа с магнитными моментами ионов кобальта $2.7\mu_B$ и $1.7\mu_B$ в анион-дефицитных $\text{CoO}_{4+\gamma}$ и стехиометрических слоях CoO_6 соответственно. На основе измерений намагниченности ферромагнитная компонента магнитного момента иона кобальта составляет $0.27\mu_B$ при 8 К. Ионы Co^{3+} в обоих слоях находятся преимущественно в смешанном низкоспиновом/высокоспиновом состоянии. Предполагается, что ферромагнитная компонента обусловлена орбитальным упорядочением в пирамидах CoO_5 при T_N и ферромагнитными обменными связями между пирамидами CoO_5 в анион-дефицитных слоях.

DOI: 10.1134/S0023476119060249

ВВЕДЕНИЕ

Кобальтиты редкоземельных элементов со структурой перовскита представляют значительный интерес как с точки зрения технологических применений, так и базисных исследований в области физики магнитных явлений [1, 2]. Известно, что состояние базового соединения LaCoO_3 при низких температурах ($T \leq 30$ К) очень близко к диамагнитному, при температурах выше 30 К происходит частичный спиновый кроссовер ионов кобальта из низкоспинового состояния в высокоспиновое парамагнитное [3, 4]. Легирование LaCoO_3 ионами Sr^{2+} до 18% приводит к возникновению дальнего ферромагнитного порядка [5]. При дальнейшем замещении почти линейно увеличиваются температура Кюри T_C от 180 до ~305 К и намагниченность до $M_s = 2.5\mu_B$ для стехиометрического соединения $\text{SrCo}^{4+}\text{O}_3$, которое можно получить только при высоком давлении [6]. Отклонение от стехиометрического содержания кислорода в кобальтигах ведет к антиферромагнитному упорядочению, при котором точка Нееля может быть значительно выше комнатной температуры [7]. В [8, 9] показано, что небольшие добавки иттрия ведут к стабилизации

$\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ со слоистой структурой типа перовскита вследствие сильного отклонения от стехиометрического содержания кислорода. Стехиометрические слои CoO_6 чередуются с анион-дефицитными слоями $\text{CoO}_{4+\gamma}$ [9, 10]. Базисное антиферромагнитное упорядочение G -типа возникает существенно выше комнатной температуры и сопровождается появлением небольшой ферромагнитной компоненты магнитного момента ионов кобальта.

Было предложено множество сценариев возникновения ферромагнитной компоненты: например орбитальное упорядочение в стехиометрических относительно кислорода слоях CoO_6 [11], нескомпенсированный ферромагнитный момент в анион-дефицитных слоях [12], зигзагообразные цепочки в стехиометрических слоях CoO_6 [12], спиновые “мешки” в этих слоях [13] и неколлинеарная магнитная структура [14]. Остается открытым вопрос: сопровождается ли магнитное упорядочение структурным переходом и какова его роль в реализации ферромагнитной компоненты? Поэтому было проведено комплексное исследование кристаллической структуры, магнитных и упругих свойств соединения

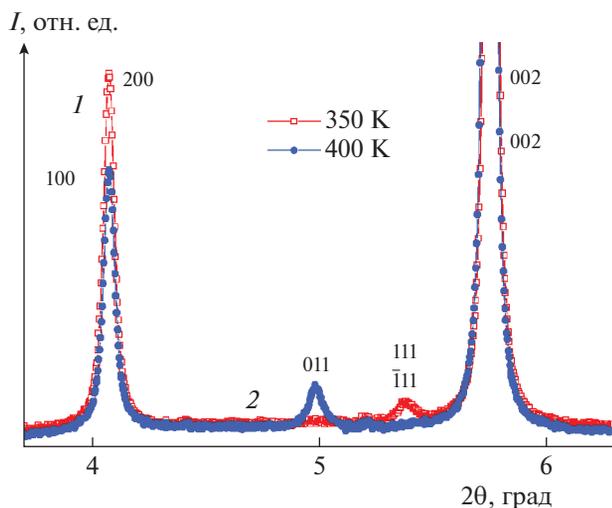


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$ при 350 (1) и 400 К (2). Индексы 200, 111, $\bar{1}11$, 002 показаны для пр. гр. $A2/m$ со сверхструктурой $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$, индексы 100, 011, 002 – для пр. гр. $A2/m$ со сверхструктурой $\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$.

$\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$ и некоторых соединений с близким содержанием иттрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллический образец состава $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$ получен по обычной керамической технологии на воздухе. Исходные реактивы Y_2O_3 , Co_3O_4 и SrCO_3 высокой чистоты были взяты в стехиометрических соотношениях и тщательно перемешаны в планетарной шаровой мельнице РМ-100 фирмы Retsch в течение 30 мин со скоростью 250 об./мин. Перед взвешиванием оксид Y_2O_3 был предварительно отожжен при температуре 1000°C для удаления влаги. Синтез образцов проводился в два этапа. Первый этап – обжиг образцов при температуре 1000°C. Окончательный синтез проходил при температуре 1185°C в течение 8 ч. Затем образец охлаждался в течение 12 ч до температуры 300°C. Содержание кислорода с точностью ± 0.03 было определено по потере массы после разложения образца до простых оксидов и металлического кобальта, а также из данных нейтронографических исследований. Рентгеноструктурный анализ ($T = 95\text{--}420$ К) проводили на источнике синхротронного излучения в исследовательском центре Института Пауля Шеррера (Виллиген, Швейцария). Нейтронографические исследования в интервале температур 10–400 К выполнены на дифрактометре высокого разрешения D2В в институте Лауэ–Ланжевена (Гренобль, Франция). Параметры кристаллической и магнитной структуры уточняли методом Ритвельда с

использованием программного пакета FullProf [15]. Модуль Юнга измеряли методом резонансных колебаний в области частот 1–10 кГц. Магнитные и магнитотранспортные свойства исследовали на установке Cryogenic Ltd. в магнитных полях до 14 Тл в диапазоне температур 5–315 К. Электропроводность измеряли четырехконтактным методом, индиевые контакты наносили с помощью ультразвука.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры кристаллической структуры $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$ уточняли с использованием дифракции синхротронного излучения в пр. гр. $I4/mmm$, $Cmma$ и $A2/m$. Рентгеновские дифракционные отражения удалось проиндексировать только в моноклинной пр. гр. $A2/m$ со сверхструктурой $2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ (400 К) и с $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ (350 К), где a_p – параметр примитивной ячейки. На рис. 1 представлены части дифрактограмм в области малых углов при 400 и 350 К. Изменения дифракционных пиков указывают на то, что между 400 и 350 К происходит структурное фазовое превращение с удвоением элементарной ячейки вдоль оси a . Параметры элементарной ячейки при 10 К: $a = 21.704$, $b = 10.667$, $c = 15.343$ Å, $\gamma = 90.61^\circ$; при 300 К: $a = 21.723$, $b = 10.651$, $c = 15.358$ Å, $\gamma = 90.57^\circ$; при 400 К: $a = 10.829$, $b = 10.821$, $c = 15.378$ Å, $\gamma = 90.17^\circ$.

На рис. 2 представлены части нейтронограмм в области малых углов, измеренные при 10 и 400 К. При 400 К магнитный вклад в рассеяние нейтронов не наблюдался. При понижении температуры появлялся ряд дополнительных пиков, часть из которых можно идентифицировать в рамках пр. гр. $I4/mmm$. Эти пики отмечены стрелками и обозначены АФ. Очень слабые рефлексы, которые можно проиндексировать в рамках пр. гр. $Cmma$ или $A2/m$, отмечены звездочками. Кристаллическая и магнитная структуры были рассчитаны в рамках наиболее простой тетрагональной группы $I4/mmm$ ($2a_p \times 2a_p \times 4a_p$), так как пики, не индексируемые в $I4/mmm$, очень малы. Магнитная структура $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$ согласно уточнению методом Ритвельда является антиферромагнитной G -типа с магнитным моментом $1.7\mu_B$ в стехиометрических слоях CoO_6 и $2.7\mu_B$ в анион-дефицитных (табл. 1). На вставке к рис. 2 представлена температурная зависимость интенсивности отражения 112, из которой видно, что точка Нееля составляет около 375 К. Судя по тому что интенсивность рефлексов, помеченных звездочкой, сильно зависит от температуры, магнитная ячейка значительно больше, чем рассмотренная в таблице. Однако интенсивность этих рефлексов очень мала. Поэтому представленное приближение довольно хорошо описывает маг-

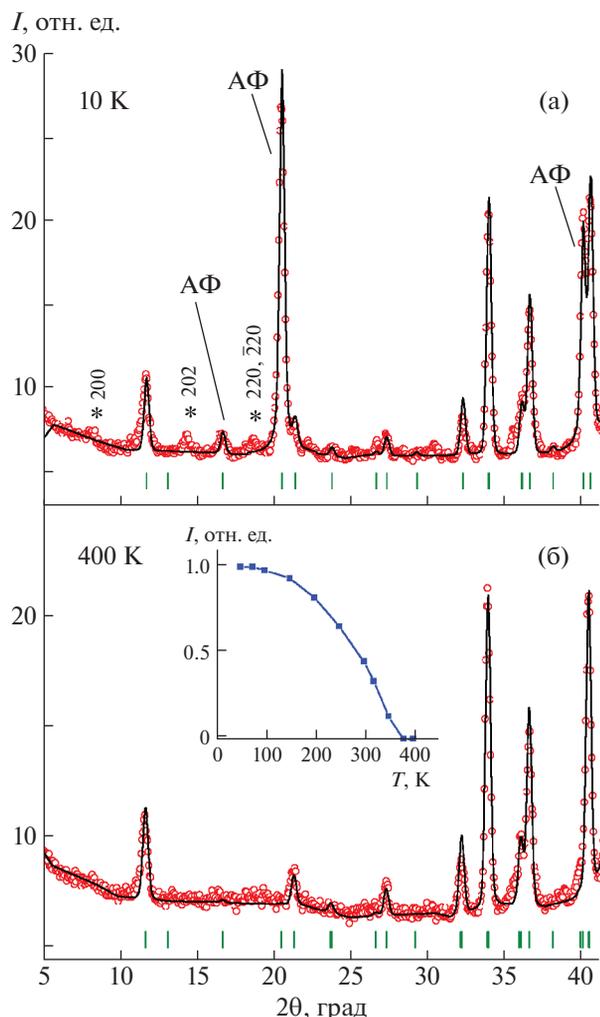


Рис. 2. Нейтронogramмы $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$, записанные при 10 (а) и 400 К (б). Штрихами показаны брэгговские рефлексы, соответствующие пр. гр. $I4/mmm$. Звездочками отмечены пики, которые невозможно идентифицировать в пр. гр. $I4/mmm$. На вставке — температурная зависимость интенсивности магнитного вклада в пик 112.

нитную структуру. Согласно уточненному содержанию кислорода ионы кобальта находятся в трехвалентном состоянии, и химическая формула $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$.

Из рис. 3 видно, что минимум модуля Юнга соответствует точке Нееля. Это свидетельствует о том, что кристаллоструктурное фазовое превращение совпадает с магнитным упорядочением.

Из полевой зависимости намагниченности при 8 К (рис. 4, вставка) трудно корректно оценить спонтанную намагниченность, так как нет насыщения намагниченности в полях до 14 Тл. Однако можно сделать вывод, что спонтанная намагниченность не ниже $0.27\mu_B$. Температурная зависимость намагниченности имеет в общем

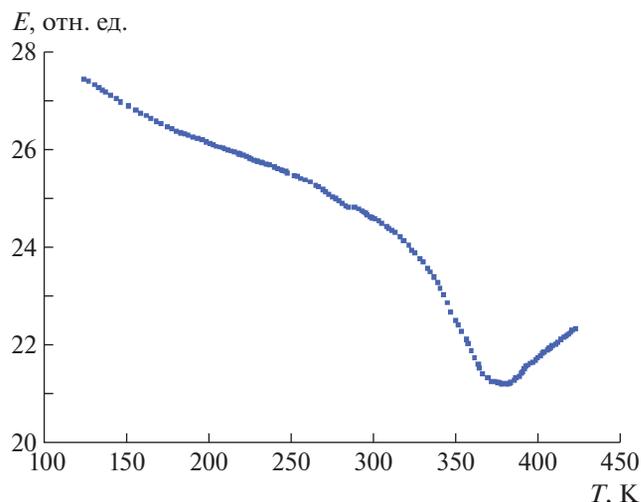


Рис. 3. Температурные зависимости модуля Юнга $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$.

обычный вид, однако при 280 К хорошо заметен перегиб. Отметим, что соединение с $x = 0.2$ в ряду $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ имеет самую большую спонтанную намагниченность. Зависимость удельного электросопротивления от температуры для состава $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$ носит полупроводниковый характер и при температуре 5 К составляет 10^4 Ом см. Магнитосопротивление мало и составляет $\sim 2\%$ при 5 К в поле с индукцией 14 Тл.

Для объяснения магнитных свойств необходимо знать спиновое состояние ионов кобальта. Предположим, что ионы Co^{3+} в обоих слоях находятся в смешанном низкоспиновом/высокоспи-

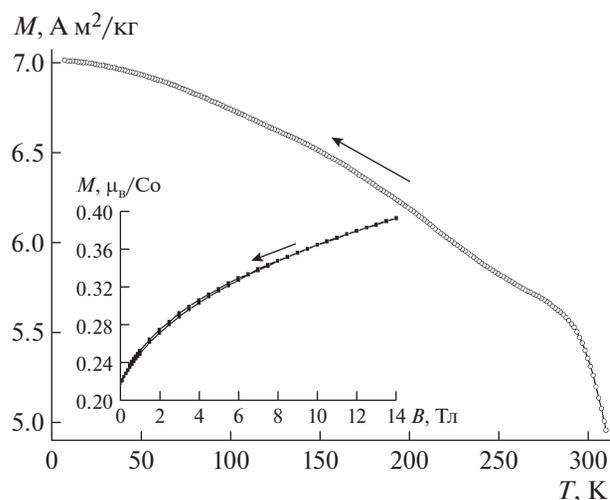


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$ в магнитном поле 1 Тл, на вставке — полевая зависимость намагниченности $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$ при 8 К.

Таблица 1. Координаты ионов и магнитные моменты $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$, уточненные методом Ритвельда в рамках пр. гр. $I4/mmm$

T, К	10	400
$a, c, \text{Å}$	7.6550, 15.3030	7.6603, 15.3812
$V, \text{Å}^3$	986.751	902.585
Sr1/Y1	0, 0, z	
Z	0.85225	0.85321
Sr2/Y2	0, 0.5, z	
z	0.86922	0.86923
Sr3/Y3	0, 0, z	
z	0.37780	0.37709
Co1	x, y, 0	
x	0.24873	0.25067
y	0.24873	0.25067
Co2	0.25, 0.75, 0.25	
O1	0, y, z	
y	0.24604	0.24589
z	0.25937	0.25789
O2	x, y, z	
x, y	0.21809	0.21955
z	0.11684	0.11694
O3	0, y, 0	
y	0.87980	0.87896
O4	x, 0.5, 0	
x	0.22625	0.22125
$R_p/R_{wp}, \%$	5.13/6.61	4.51/5.97
$R_{\text{Брэгг}}, \%$	8.15	11.5
Магнитный R-фактор	10.2	
χ^2	13.1	10.3
Магнитный момент в слоях CoO_6, μ_B	± 1.7	
Магнитный момент в слоях $\text{CoO}_{4+\gamma}, \mu_B$	± 2.7	

новом состоянии. Это предположение сделано на основании следующих фактов.

Магнитная структура является антиферромагнитной G-типа, т.е. магнитные моменты ближайших соседей направлены противоположно друг другу в обоих слоях, температура Нееля высокая и составляет $T_N \approx 400$ К. Для ионов Co^{3+} в промежуточном спиновом состоянии ферромагнитное взаимодействие ведет к невысокой температуре Кюри T_C . Например, в ферромагнитных эпитаксиальных пленках LaCoO_3 $T_C \approx 90$ К [16], тогда как T_N для $\text{SrCoO}_{2.5}$, в котором ионы кобальта находятся в высокоспиновом состоянии, равна 540 К [7]. Большое удельное электросопротивление при 5 К (10^4 Ом · см) и малая величина магни-

тосопротивления свидетельствуют о хорошей стабильности полупроводникового антиферромагнитного состояния. Для промежуточного спинового состояния характерны малая величина электросопротивления и ферромагнитная обменная связь.

В октаэдрах CoO_6 Co^{3+} (высокоспиновое состояние) является изотропным ионом, однако если пирамиды CoO_5 соединяются основаниями, то появляется выделенная ось. Считается, что такое сочленение пирамид в слоистых перовскитах типа $\text{YBaCo}_2^{3+}\text{O}_{5.5}$ приводит к неколлинеарной магнитной структуре и появлению ферромагнитной компоненты магнитного момента иона кобальта, которая составляет одно и то же значение $0.25\mu_B$ в обоих классах соединений [17, 18]. Неколлинеарная магнитная структура стабилизируется за счет ферромагнитных связей между ионами кобальта в пирамидах CoO_5 . Небольшое замещение ионов кобальта ионами железа в $\text{Sr}_{0.78}\text{Y}_{0.22}\text{CoO}_{2.65}$ разрушает орбитальное упорядочение, а вместе с ним и ферромагнитную компоненту [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что кристаллическую структуру слоистого кобальтита $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{2.65}$ можно описать моноклинной пр. гр. $A2/m$ с ячейкой $2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ при температурах выше $T_N = 375$ К и ячейкой $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ при температурах ниже 375 К. Все ионы Co^{3+} находятся в смешанном низкоспиновом/высокоспиновом состоянии. При температуре T_N увеличение элементарной ячейки происходит из-за орбитального упорядочения в пирамидах CoO_5 , сочлененных вершинами в анион-дефицитных слоях. Основная магнитная структура является антиферромагнитной G-типа с небольшой ферромагнитной компонентой магнитного момента иона кобальта около $0.27 \mu_B$ вследствие наличия в анион-дефицитных слоях ферромагнитных обменных связей и орбитального упорядочения. Устойчивость неколлинеарной магнитной структуры также обусловлена большой магнитной анизотропией. Магнитные моменты ионов Co в слоях $\text{CoO}_{4+\gamma}$ и CoO_6 равны $2.7\mu_B$ и $1.7\mu_B$ соответственно.

Работа выполнена при поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф18Р–159).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Н.Б., Овчинников С.Г., Коршунов М.М. и др. // Успехи физ. наук. 2009. Т. 179. С. 837.
2. Raveau B., Seikh M.M. Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. 344 p.

3. Podlesnyak A., Streule S., Mesot J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 247208.
4. Haverkort M.W., Hu Z., Cezar J.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 176405.
5. Wu J., Leighton C. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 174408.
6. Long Y., Kaneko Y., Ishiwata Sh. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 245601.
7. Muñoz A., De la Calle C., Alonso J.A. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 054404.
8. James M., Cassidy D., Wilson K.F. et al. // Solid State Sci. 2004. V. 6. P. 655.
9. Троянчук И.О., Карпинский Д.В., Добрянский В.М. и др. // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. С. 490.
10. Sheptyakov D.V., Pomjakushin V.Yu., Drozhzhin O.A. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 024409.
11. Nakao H., Murata T., Bizen D. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 2011. V. 80. P. 023711.
12. Khalyavin D.D., Chapon L.C., Suard E. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 140403.
13. Bettis J.L., Xiang H., Whangbo M.-H. // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 3117.
14. Троянчук И.О., Бушинский М.В., Добрянский В.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. С. 930.
15. Roisnel T., Rodríguez-Carvajal J. // Mater. Sci. Forum. 2001. V. 378–381. P. 118.
16. Gupta K., Mahadevan P. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 020406.
17. Itoh M., Nawata Y., Kiyama T. et al. // Physica B: Condens. Matter. 2003. V. 329–333. P. 751.
18. Padilla-Pantoja J., Frontera C., Castaño O. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 132405.