

МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Карпинский Д.В.¹, Троянчук И.О.¹, Добрянский В.М.¹, Федотова Ю.А.², Кондратчик Р.Б.³

¹Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ, Минск

²Национальный научно-учебный центр физики частиц и
высоких энергий, Минск

³Белорусский государственный университет, Минск

Известно, что для ионов Co^{3+} находящихся в октаэдрической координации энергия кристаллического поля и внутриатомная хундовская энергия достаточно близки по величине, что обуславливает возможность нахождения данных ионов в различных спиновых состояниях. Так в соединении LaCoO_3 основное состояние ионов Co^{3+} - низкоспиновое (электронная конфигурация - $t_{2g}^6 e_g^0$), однако при увеличении температуры до 90 К происходит переход в состояние с нескомпенсированным спином ($t_{2g}^5 e_g^1$ либо $t_{2g}^4 e_g^2$). Характер данного перехода является в настоящее время предметом дискуссии. Установлено, что спиновое состояние ионов кобальта можно менять химическим замещением в А и В позициях перовскита. Для Sr - допированной системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ обнаружено, что переход спинового состояния при 90 К исчезает и ионы кобальта – магнитные до самой низкой температуры [1]. В твердом растворе $\text{La}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ степень заселенности e_g орбиталей ионов кобальта значительно выше чем у LaCoO_3 о чем свидетельствует больший объем элементарной ячейки по сравнению с указанным твердым раствором [2]. Возможность управления спиновым состоянием ионов кобальта определяется корреляцией электронной конфигурацией ионов и особенностями кристаллической структуры данных твердых растворов. Увеличение объема элементарной ячейки способствует переходу ионов кобальта из низкоспинового в промежуточное спиновое состояние. Такая ситуация реализуется для $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$ [3, 4]. В настоящей работе показано, что несмотря на увеличение объема решетки при возрастании концентрации ионов железа в составах системы $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ стабилизации промежуточного состояния ионов кобальта не происходит.

Образцы $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ были получены на воздухе по обычной керамической технологии из смеси оксидов La_2O_3 , Co_3O_4 и Fe_2O_3 . Нейтронографические исследования проведены на дифрактометре Firepod с длиной волны 1.7971 Å. Магнитные измерения выполнены на СКВИД магнитометре (MPMS-5, Quantum Design). Параметры элементарной ячейки образцов системы $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в интервалах $x < 0.58$ и $x > 0.58$ полученные из рентгенографических данных при комнатной температуре были успешно рассчитаны в однофазной кристаллоструктурной модели. Образцы $x < 0.58$ обладают ромбоэдрическим типом искажений элементарной ячейки (R-3c), образцы $x > 0.58$ – орторомбическим (Pbnm) Исследование методом дифракции нейтронов показало, что образец $x=0.5$ испытывает кристаллоструктурный фазовый переход в диапазоне температур 200 К – 300 К. Ниже температуры 200 К образец является кристаллоструктурно-однофазным твердым раствором с орторомбическим типом искажений элементарной ячейки. Твердый раствор $x=0.58$ проявляет смену типа искажений элементарной ячейки в диапазоне температур 280 К – 420 К. Для соединения $x=0.58$ полученные нейтронографические данные при $T=400$ К были интерпретированы в модели, предполагающей сосуществование двух кристаллоструктурных фаз - ромбоэдрической и орторомбической с их процентным содержанием 80 и 20% соответственно (рис.1). Необходимо отметить, что данные намагниченности для состава $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ указывают на переход в магнитоупорядоченное состояние при температуре

300 К (рис. 2), что близко к температуре кристаллоструктурного перехода в ромбоэдрическую фазу. Аналогичная ситуация реализуется для твердого раствора $\text{La}(\text{Co}_{0.42}\text{Fe}_{0.58})\text{O}_3$ – переход в магнитоупорядоченное состояние согласно данным измерений намагниченности происходит при температуре около 380 К, что также коррелирует с температурой кристаллоструктурного фазового перехода. Как видно из рис.2 увеличение концентрации ионов железа приводит к повышению температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние.

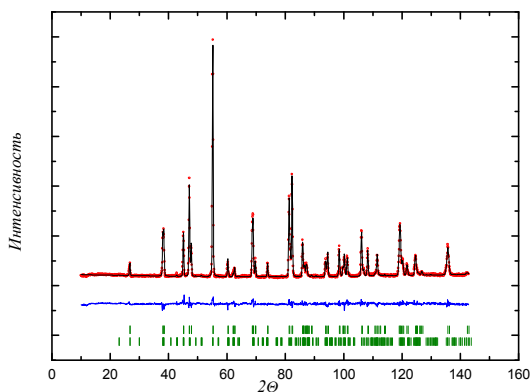


Рис.1 Результат уточнения нейтронографических данных для образца $x=0.58$ при $T=4.2$ К

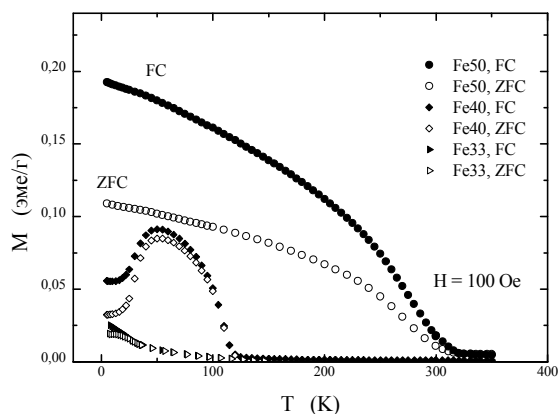


Рис.2. FC и ZFC намагниченности в зависимости от температуры для составов $x=0.33, 0.4, 0.5$, полученные в поле 100 Э.

Температурные и полевые зависимости намагниченности образцов характерны для слабоферромагнитных материалов, в которых спонтанная намагниченность обусловлена неколлинеарностью магнитных моментов. Согласно результатам дифракции нейтронов для образца $x=0.5$ при $T=6$ К магнитная структура антиферромагнитная G – типа, магнитный момент, приходящийся на один ион В – позиции перовскита составляет 1.6 магнетонов Бора, что в предположении диамагнитного состояния ионов кобальта дает $3.2 \mu_B$ на один ион железа. Для твердого раствора $\text{La}(\text{Co}_{0.42}\text{Fe}_{0.58})\text{O}_3$ аналогичные вычисления дают величину - $3.9 \mu_B$ (рис. 3). Однако эти значения все же являются меньшими чем следует ожидать в случае теоретического значения магнитного момента иона железа в ионной модели ($5 \mu_B$). Данное различие можно объяснить присутствием значительной ковалентной составляющей в химической связи ионов В - подрешетки.

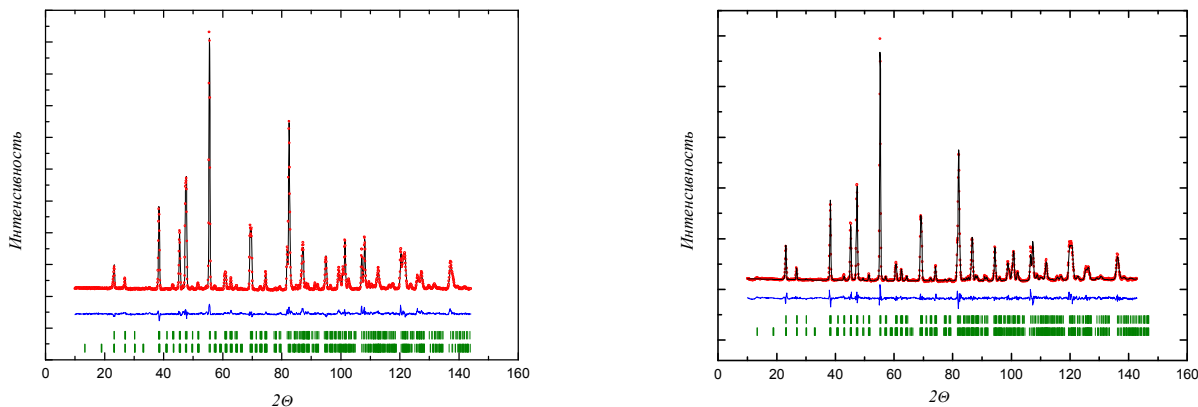


Рис.3. Результат уточнения нейтронографических данных для образцов $x=0.5$ (слева, $T=6$ К) и $x=0.58$ (справа, $T=4.2$ К).

ЯГР спектр образца $x=0.5$ в ромбоэдрической фазе при $T=293$ К представляет собой квадрупольно расщепленный дуплет: $\Delta Q=0.440$ мм/с. Величина изомерного сдвига $\delta=0.369$ мм/с свидетельствует о том, что ионы железа находятся в трехвалентном состоянии. Согласно закону электронейтральности, окислительное состояние ионов кобальта должно быть $3+$. Уточненный ЯГР спектр образца $x=0.58$ состоит из дублета и двух секстетов. Один из секстетов характеризуется значительно меньшей величиной $N_{\text{эфф}}$ и большей шириной линий, что свидетельствует о том, что в окружении ионов железа скорее всего находится разное количество ионов кобальта. Увеличение числа ионов кобальта в окружении железа приводит к стабилизации парамагнитного состояния иона железа.

Полученные данные позволяют проследить эволюцию магнитных и структурных свойств системы $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Твердые растворы с концентрацией $x<0.3$ являются парамагнитными материалами, в то время как при $x=0.4$ в твердом растворе начинает появляться дальний магнитный порядок, о чем свидетельствует достаточно резкий переход в парамагнитное состояние. Для твердого раствора $\text{La}(\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_3$ переход в парамагнитное состояние происходит при температуре около 300 К, а для состава $x=0.58$ – 380 К. Величины спонтанной намагниченности и результаты нейтронографии характеризуют данные твердые растворы как слабоферромагнитные материалы. Наиболее вероятно слабоферромагнитная компонента обусловлена антисимметричным обменом Дзялошинского-Мория. Следует отметить, что магнитная компонента присуща образцам, содержащим орторомбическую фазу. Это согласуется с тем фактом, что с ростом содержания орторомбической фазы спонтанная намагниченность увеличивается.

Наиболее вероятно, в данных соединениях основная часть ионов кобальта находится в низкоспиновом состоянии, что косвенно подтверждается результатами нейтронографии и монотонным возрастанием объема элементарной ячейки (табл.). Величины длин связей $\text{Co}(\text{Fe}) - \text{O} - \text{Fe}(\text{Co})$ свидетельствуют о достаточно слабых искажениях кислородных октаэдров.

Таблица

Температура	$x=0.50$		$x=0.58$		
	6 К	300 К	4.2К	400К	
Простр. группа	Pbnm	R-3c	Pbnm	R-3c (79.33 %) + Pbnm (20.67 %)	
a	5.4854(8)	5.4923(1)	5.4988(3)	5.5156(8)	5.5200(5)
b	5.4351(8)	-	5.4592(1)	-	5.4766(3)
c	7.7021(1)	13.2306(1)	7.7386(1)	13.3065(1)	7.7633(6)
Vol	57.40	57.60	58.07	58.43	58.67
La:					
x	-0.0029(3)	0	-0.0028(5)		-0.0063(2)
y	0.1879(3)	0	0.2054(4)		0.0179(2)
z	0.25	0.25			
M:					
x	0.5	0	0.5	0	0.5
y	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0	0
O(1):					
x	0.0630(4)	0	0.0647(6)	0	0.0562(4)
y	0.4948(5)	0.4461(1)	0.4948(7)	0.4458(4)	0.4947(4)
z	0.25	0.75	0.25	0.75	0.25
O(2):					
x	-0.2712(3)	-	-0.2716(5)	-	-0.2763(2)
y	0.2707(3)	-	0.2715(5)	-	0.2705(3)

<i>z</i>	0.03359(2)	-	0.03506(3)	-	0.0420(1)
M – O(1)	1.958	1.954	1.976	1.966	1.963
M – O(2)	1.951		1.963	1.956	
M – O(3)	1.957		1.963	2.003	
M(1) - O - M(2)	162.07	162.60	161.36	161.75	162.50
M(1) - O - M(2)	159.04		159.01	158.20	
$R_p(\%)$	5.09	4.85	5.09	5.15	5.15
$R_{wp}(\%)$	6.57	6.32	6.62	6.73	6.73
$R_{Bragg}(\%)$	5.92	4.53	5.40	4.79	10.1
Chi2	3.65	5.07	1.25	1.35	1.35

На основании полученных данных была построена гипотетическая фазовая диаграмма (рис.4), отображающая эволюцию кристаллоструктурных и магнитных свойств системы $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. При увеличении концентрации ионов железа верхняя граница области существования слабоферромагнитной фазы начинает значительно расходиться с границей существования двухфазного структурного состояния. Кристаллоструктурная двухфазность обусловлена скорее всего следующими причинами:

- мартенситным характером перехода из орторомбической фазы в ромбоэдрическую, что было обнаружено при исследовании LaFeO_3 ;
- локальными химическими неоднородностями, роль которых возрастает в области с высоким содержанием кобальта.

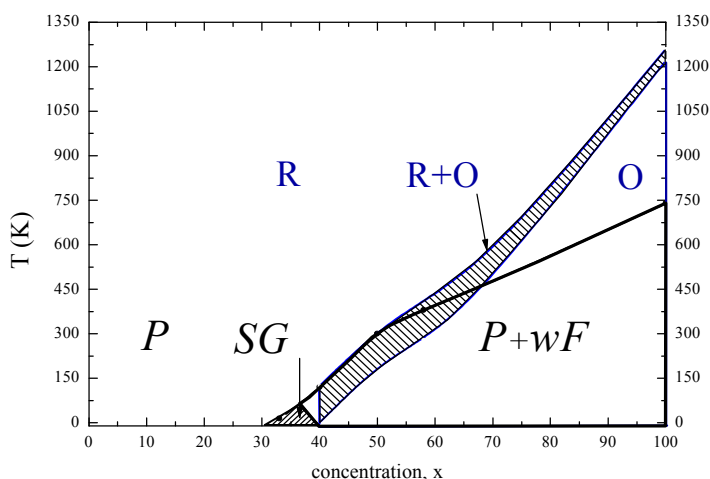


Рис.4. Гипотетическая фазовая диаграмма системы твердых растворов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. (где *P* – парамагнетик, *SG* – спиновое стекло, *wF* – слабый ферромагнетик; *R* – ромбоэдрическая область, *O* – орторомбическая область). Данные для LaFeO_3 взяты из [5]

Таким образом в настоящей работе показано что несмотря на увеличение объема элементарной ячейки при замещении ионов Co^{3+} на ионы Fe^{3+} ионы кобальта в системе $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ скорее всего остаются в низкоспиновом состоянии.

1. J. Wu, C. Leighton, Phys. Rev. **B67**, 17, 174408 (2003)
2. T. Kyômen, R. Yamazaki, M. Itoh, Phys. Rev. **B68**, 10, 104416 (2003)
3. K. Yoshii, J. Solid State Chem. **151**, 2 294-297 (2000)
4. G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 5, 993 (1965)
5. R. Dogra, A. C. Junqueira, R. N. Saxena, Phys. Rev. **B63**, 22, 224104 (2001)