

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_{6+\delta}$

А.П.Сазонов^{1,3}, И.О.Троянчук¹, В.В.Сиколенко², В.М.Добрянский³

¹ Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск

² Институт Хан-Майтнер, Берлин

³ Белорусский государственный педагогический университет имени М.Танка, Минск

В настоящее время редкоземельные кобальтиты и манганиты привлекают большое внимание с точки зрения изучения взаимодействий между магнитными, электронными и структурными фазами в сильнокоррелированных системах. Данные соединения интересны также и для практического применения в качестве элементов спинтроники, магнитных носителей информации, электродов различных высокотемпературных электрохимических устройств (топливных элементов, сенсоров), кислородных мембран и т.д.

Смешанные оксиды на основе кобальта и марганца проявляют большое разнообразие магнитных свойств. Так, например, твердый раствор $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ является ферромагнетиком с температурой Кюри (T_C) более 200 К [1]. Это неожиданно, так как LaCoO_3 и LaMnO_3 – парамагнетик и антиферромагнетик соответственно. Согласно данным последних исследований, ферромагнетизм в $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ возникает благодаря положительным обменным взаимодействиям между ионами Co^{2+} и Mn^{4+} , которые частично упорядочены по типу структуры NaCl [1]. Упорядочение этих ионов ведет к двойной химической формуле $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$. Однако, валентное состояние ионов Co и Mn все еще остается предметом дискуссий.

Известно, что свойства соединений со структурой перовскита могут значительно изменяться при замене La другим редкоземельным элементом (RE) с меньшим ионным радиусом. Это может быть связано, как с изменением угла связи $\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$, так и с изменением величины обменных взаимодействий между RE и ионом переходного металла. Так, например, в отличие от $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, у большинства соединений $\text{RE}_2\text{CoMnO}_6$ ($\text{RE} \neq \text{La}$) наблюдался метамагнитный фазовый переход во внешнем магнитном поле, причем магнитные свойства данных смешанных оксидов очень сильно зависят от условий синтеза [2]. Обычно охлажденные после синтеза образцы представляют собой смесь разных магнитных фаз, а переход в парамагнитное состояние происходит в широком температурном диапазоне. Последующий длительный отжиг при более низких температурах ведет к стабилизации ферромагнитной фазы с более высокой T_C и увеличению магнитного момента. С другой стороны, закаленные образцы характеризуются более низкими значениями спонтанной намагниченности и температуры перехода в парамагнитное состояние.

По всей видимости, метамагнетизм данных соединений обусловлен наличием именно низкотемпературной фазы. Однако, вопрос о природе метамагнетизма остается открытым. Помочь в решении данного вопроса могут нейтронографические исследования данных систем, полученных при различных условиях синтеза и имеющих низкотемпературную фазу. Однако, подобные исследования были выполнены только для чисто ферромагнитных La- и Y-содержащих соединений [1,2]. В настоящей работе, которая является частью комплексного исследования твердых растворов $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_{6+\delta}$ ($\delta = 0, 0.12$), представлены данные уточнения кристаллической и магнитной структур на основе нейтронографических исследований.

Соединение $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_{6.12}$ было синтезировано по обычной керамической технологии на воздухе при $T = 1320$ °С и медленно охлаждено до комнатной температуры. Содержание кислорода было установлено с помощью термогравиметрического анализа. Затем, данный

³ e-mail: sazonov@ifftp.bas-net.by

состав был отожжен в вакууме (1000 °C) в течение длительного времени. Отжиг проводился с целью гомогенизации и восстановления до стехиометрического состава $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_6$. Нейтронографические измерения были выполнены на дифрактометре FIREPOD (с длиной волны $\lambda = 1.7973 \text{ \AA}$) в Берлинском центре нейтронографических исследований (BENSC). Нейтронограммы указанных выше составов были получены при температурах 2 и 300 К. Уточнение кристаллической структуры проводилось в различных моделях с использованием программы FullProf. Было обнаружено, что в $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_{6.12}$ присутствует около 3 % CoO, что было принято во внимание при обсчете. После восстановления, объем примесной фазы немного увеличился.

Известно, что крайние члены NdCoO_3 и NdMnO_3 имеют орторомбически искаженную элементарную ячейку. Поэтому, первоначальное уточнение проводилось в орторомбической пространственной группе $Pbnm$. Однако, воспроизвести интенсивность пика (1 0 1) в данной пространственной группе оказалось невозможным. Это обусловлено тем, что в данной пространственной группе существует всего одна позиция $4b(\frac{1}{2}, 0, 0)$ для элемента в B -подрешетке и поэтому нельзя учесть эффект упорядочения ионов кобальта и марганца.

Для учета частичного упорядочения ионов Co и Mn (по аналогии с $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ и Y_2CoMnO_6 [1,2]), мы провели расчет в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ (подгруппа $Pbnm$) с двумя неэквивалентными кристаллоструктурными B -позициями $B(1): 2d(\frac{1}{2}, 0, 0)$ и $B(2): 2c(0, \frac{1}{2}, 0)$. В данной модели удалось значительно улучшить значения факторов надежности и описать пик (1 0 1). Расчет дает около 15 % антиструктурных дефектов для $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_6$, т.е. 80 % позиций $B(1)$ занято ионами кобальта, а 15 % – ионами марганца. Обратное верно для позиций $B(2)$. Согласно расчетам, в $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_{6.12}$ уже более 30 % антиструктурных дефектов. Измеренные и рассчитанные в антиструктурной модели профили нейтронограмм $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_{6.12}$ при температуре 2 К изображены на рисунке 1.

Однако, наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных было получено в двухфазной модели. В этой модели образец рассматривается как смесь неупорядоченной фазы (пр. гр. $Pbnm$) и полностью упорядоченной фазы (пр. гр. $P2_1/n$), т.е. данная модель рассматривает два предельных случая предыдущей модели. Содержание фазы, в которой ионы кобальта и марганца упорядочены, составляет 27 и 15 % для $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_6$ и $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_{6.12}$ соответственно.

Согласно нейтронографическим данным дальний магнитный порядок присутствует в обоих исследуемых соединениях. Наибольший магнитный вклад наблюдался в рефлексы (1 1 0) и (1 1 2) (рис. 1), а данные в целом указывают на ферромагнитный тип упорядочения. При простом направлении магнитного момента вдоль одной из кристаллографических осей (как это успешно было сделано для $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ [1]) оказалось невозможным описать такие магнитные пики, как, например, (0 2 0) и (2 0 0). Данный факт может говорить о том, что средний магнитный момент направлен вдоль всех трех осей (по аналогии с Y_2CoMnO_6 [2]). Мы проверили эту возможность и получили, что в модели ферромагнитной структуры с компонентами вектора магнитного момента вдоль трех осей все магнитные пики описываются.

Общий магнитный вклад представляет собой сумму вкладов от кобальт-марганцевой и неодимовой подсистем. Эти два вклада очень трудно разделить вследствие того, что величина общего магнитного вклада в нейтронограммы невелика. Для определения магнитного момента Co/Mn подрешетки ($M_{\text{Co/Mn}}$) мы предположили (исходя из данных намагниченности [3]), что при низких температурах возрастает влияние отрицательных f - d магнитных взаимодействий, которые ориентируют магнитный момент Nd подрешетки (M_{Nd}) противоположно Co/Mn. Согласно [4] неодимовая подрешетка при температуре жидкого гелия имеет магнитный момент $M_{\text{Nd}} \sim 0.8 \text{ \mu B}$. Учитывая эти данные, мы получили среднюю

величину магнитного момента 4.8 и 3.2 μB на одну формульную единицу $\langle\text{CoMn}\rangle$ при 2 К для $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_6$ и $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_{6.12}$ соответственно.

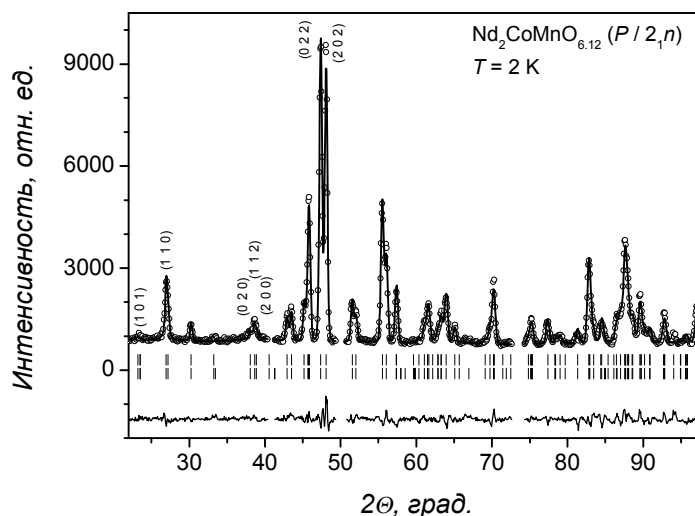


Рис. 1. Результат уточнения методом Ритвельда структуры $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_{6.12}$ в модели с антиструктурными дефектами по нейтронограмме, измеренной при $T = 2$ К: экспериментальные данные (кружки), рассчитанная кривая (сплошная линия) и их разность (нижняя сплошная линия); вертикальными отрезками отмечены вычисленные положения 2θ -рефлексов, верхний ряд отрезков соответствует кристаллической моноклинной фазе, нижний ряд – магнитной фазе. Некоторые рефлексы проиндексированы.

Согласно полученным данным, значения факторов надежности близки для модели с антиструктурными дефектами и двухфазной модели. Несколько более низкие факторы надежности полученные для двухфазной модели могут быть обусловлены значительным увеличением количества варьируемых параметров при описании двух фаз вместо одной. Следует отметить, что для стехиометрического образца средняя длина связи B(2)-O в модели с антиструктурными дефектами составляет около 1.92 Å, что характерно для ионов Mn^{4+} , тогда как среднее значение длины связи B(1)-O равно 2.05 Å характерно для ионов кобальта, находящихся в двухвалентном состоянии. Аналогичный вывод о валентности ионов Co и Mn можно сделать из анализа длин связей в двухфазной модели.

Как было отмечено во Введении, валентное состояние ионов Co и Mn в $\text{RECoMnO}_{6+\delta}$ еще остается предметом дискуссий. Согласно нашим данным и данным других исследователей, ионы кобальта находятся преимущественно в двухвалентном состоянии, а марганца – в четырехвалентном [1,2,5]. Расчетная величина $M_{\text{Co/Mn}}$ в предположении высокоспинового состояния ионов Co^{2+} ($t_{2g}^5 e_g^2$, $S = 3/2$) и Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$, $S = 3/2$) составляет 6 μB на формульную единицу. Экспериментально полученная величина магнитного момента для нестехиометрического образца (3.2 μB) гораздо меньше расчетной. Это, по-видимому, может быть частично связано с присутствием в образце ионов Co^{3+} , которые находятся в

низкоспиновом состоянии ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$) и не участвуют в обменных взаимодействиях. Кроме того, невысокая величина упорядочения ионов Co^{2+} и Mn^{4+} (наличие антиструктурных дефектов) должна приводить к уменьшению спонтанной намагниченности, или даже появлению антиферромагнитной компоненты. Это обусловлено тем, что обменные взаимодействия $Co^{2+}-O-Co^{2+}$ и $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ являются антиферромагнитными. Данные намагниченности также указывают на неоднородное магнитное состояние [3].

Согласно измерениям намагниченности [3], длительный отжиг и восстановление ведет к увеличению спонтанной намагниченности и температуры перехода в парамагнитное состояние. Более того, переход становится более резко выраженным. Это может быть обусловлено как восстановлением ионов Co^{3+} до двухвалентного состояния, так и гомогенизацией состава (уменьшением величины антиструктурных дефектов). Однако, величина магнитного момента восстановленного образца ($4.8 \mu B$) так же меньше расчетной, т.е. полного упорядочения ионов Co и Mn не достигается. Величина упорядочения ионов Co и Mn значительно влияет на магнитные свойства твердых растворов RE_2CoMnO_6 , как это уже было показано для $RE = La$ [1].

Скорее всего, реализуется ситуация, когда образец состоит из микроучастков с различной величиной упорядочения ионов Co^{2+} и Mn^{4+} (модель с антиструктурными дефектами). Это подтверждается и данными намагниченности, согласно которым, переход в парамагнитное состояние происходит в широком интервале температур [3]. Величина антиструктурных дефектов полученная из нейтронографических данных представляет собой среднюю величину упорядочения ионов Co и Mn по образцу. При длительном отжиге и восстановлении стабилизируется высокотемпературная ферромагнитная фаза с высокой величиной упорядочения ионов Co^{2+} и Mn^{4+} и малым содержанием ионов Co^{3+} . С другой стороны, в нестехиометрическом образце большое количество антиструктурных дефектов и трехвалентного кобальта ведет к понижению T_C и магнитного момента. Компонента, представляющая собой участки с малой величиной упорядочения ионов не дает когерентного магнитного вклада. Скорее всего, эта компонента и ведет к метамагнетизму в классе соединений $RECoMnO_{6+\delta}$, т.е. случайно направленные магнитные моменты ионов Co и Mn ферромагнитно упорядочиваются во внешнем магнитном поле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.О. Троянчук, А.П. Сазонов, Г. Шимчак, Д.М. Тёббенс, Е. Гамари-Силе ЖЭТФ **126**, 2, 407 (2004).
2. I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, J.W. Lynn, R.W. Erwin, Q. Huang, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran J. Appl. Phys. **88**, 1, 360 (2000).
3. статья готовится к печати
4. A. Krimmel, M. Reehuis, M. Paraskevopoulos, J. Hemberger, A. Loidl Phys. Rev. **B64**, 22, 224404 (2001).
5. R.I. Dass, J.B. Goodenough Phys. Rev. **B67**, 1, 014401 (2003).