

## НОВАЯ КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНАЯ ФАЗА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ ПО КИСЛОРОДУ ДВОЙНОМ СЛОИСТОМ ПЕРОВСКИТЕ $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\gamma}$ ( $\gamma=0,72$ )

Л.С. Лобановский<sup>1</sup>, И. О. Троянчук<sup>1</sup>, А.Н. Чобот<sup>1</sup>, Г. Шимчак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Б, ул. П. Бровки, 17, Минск

<sup>2</sup>Институт физики ПАН, ал. Лотников, 32/46, 02-668, Варшава, Польша

### ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное изучение кобальтсодержащих оксидов со структурой перовскита связано с наличием большого количества фазовых превращений, природа которых не достаточно ясна. В родительском соединении  $\text{LaCoO}_3$  был обнаружен ряд особенностей физических свойств связанных с изменением спиновых состояний ионов кобальта [1]. Диамагнитное поведение при низких температурах обусловлено низкоспиновой конфигурацией ионов трехвалентного кобальта  $\text{Co(III)}:t_{2g}^6e_g^0$  ( $S=0$ ). С увеличением температуры наблюдается два размытых фазовых перехода: низкотемпературный ( $20\text{K}<T<100\text{K}$ ) выше которого  $\text{LaCoO}_3$  становится парамагнитным и высокотемпературный ( $450\text{K}<T<600\text{K}$ ), в результате которого проводимость увеличивается более чем на два порядка и реализуется металлическое состояние. Замещение части ионов лантана двухвалентными ионами ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) в исходном  $\text{LaCoO}_3$  также ведет к формированию металлического типа проводимости и ферромагнитному состоянию [1-3].

С недавнего времени значительный интерес вызывает изучение барий-замещенных редкоземельных кобальтитов  $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$  [4-5] Для таких твердых растворов вблизи концентрации бария  $x\approx 0,5$  наблюдается формирование слоистой структуры, в которой чередуются слои  $\text{BaO}$  и  $\text{REO}$ , разделенные слоями  $\text{CoO}_2$ . При этом элементарная ячейка исходной структуры перовскита удваивается вдоль оси  $c$ . При синтезе на воздухе соединений  $\text{REBaCo}_2\text{O}_6$  возникает трудность в получении стехиометрических по кислороду составов. При исследовании аниондефицитных соединений  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5,00}$  разными авторами было обнаружено формирование квадратных пирамид  $\text{CoO}_5$  вместо октаэдров  $\text{CoO}_6$ , характерных для стехиометрических перовскитов  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6,00}$ . При этом в пентаэдрическом окружении низкоспиновое состояние ионов кобальта изменяется на промежуточное или высокоспиновое состояние. Интересной представляется фаза  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $0<\delta<1$ ) с одновременным присутствием пирамид (кислородных вакансий) и октаэдров. Ранее было установлено, что для фаз  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5,50}$  формируется упорядочение кислородных вакансий в виде каналов в плоскости редкоземельного элемента. При этом происходит удвоение элементарной ячейки также вдоль оси  $b$ . При исследовании магнитных свойств этих соединений обнаружены аномалии на температурных зависимостях удельной намагниченности, которые связаны с изменением спиновых состояний ионов кобальта. Изменение спиновых состояний ионов кобальта отражается на электрических свойствах. Так для соединений  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  ( $\text{RE}=\text{Pr—Ho}$ ) обнаружен переход диэлектрик-металл. Температура перехода для разных редкоземельных ионов, изменялась в интервале 290-360 К.

Таким образом, существует ярко выраженная связь между типом упорядочения кислородных вакансий и свойствами слоистых перовскитов  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Представляет интерес изучение свойств вблизи других «специфических» концентраций кислородных вакансий, где можно ожидать другой тип упорядочения кислородных вакансий. Такими составами могут быть  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5,75}$ , в которых можно ожидать упорядочения кислородных вакансий в отношении  $1/3$  в плоскости редкоземельного элемента.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Образец  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,72}$  был синтезирован из оксидов и карбонатов соответствующих элементов, взятых в стехиометрических пропорциях. Образец обжигался при температурах  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  с промежуточным помолом между синтезами. Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении, показал наличие только одной фазы перовскита с орторомбически искаженной элементарной ячейкой.

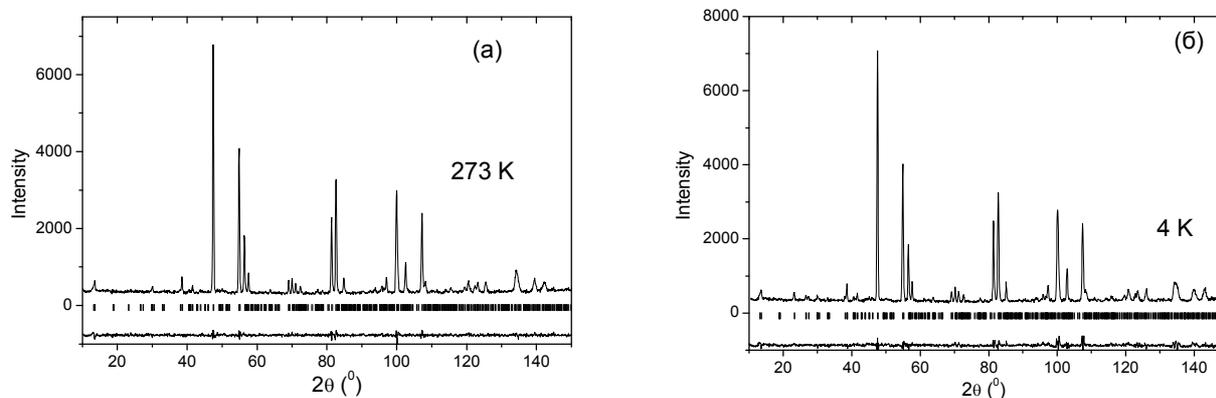


Рис. 1. Нейтронограммы образца  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,72}$ , снятые при температурах а) 273 К и б) 4 К.

Дальнейшее уточнение параметров элементарной ячейки, а также содержание кислорода в образце определялось полнопрофильным анализом данных порошковой нейтронограммы по методу Ритвелда с помощью программы FullProf [6]. Нейтронограммы были получены с помощью высокоразрешающего нейтронного порошкового дифрактометра E9 с германиевым монохроматором. Анализ нейтронограмм проводился в тетрагональной (пространственная группа  $P4/mmm$ ) и ромбической сингониях (пространственная группа  $Pmmm$ ) (Рис 1 (а, б)). Было установлено (таблица 1), что наилучшее соответствие между экспериментальной и теоретической кривыми наблюдается в ромбической сингонии (пространственная группа  $Pmmm$ ) с удвоенными параметрами ( $\sim 2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ ) элементарной ячейки структуры перовскита ( $a_p$ ). Содержание кислорода, установленное из анализа нейтронограммы, снятой при температуре 273 К составляет  $5,72 \pm 0,01$ . На нейтронограмме, снятой при температуре 4 К, наблюдалось заметное изменение интенсивности некоторых Брегговских рефлексов, что указывает на формирование магнитной структуры. Соответствие магнитных рефлексов брегговским позициям кристаллической структуры указывает на идентичность магнитной и кристаллической ячеек.

Таблица 1.

Таблица параметров элементарной ячейки  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,72}$ .

Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	Rp	$\chi^2$
P4/mmm	7.8005	7.8005	7.6055	462.778	5.19	2.02
Pmmm	7.8067	7.7910	7.6045	462.521	4.18	1.28

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре типа Фонер в температурном интервале 5-200 К в различных магнитных полях. Нами установлено, что спонтанная намагниченность возникает ниже 140 К (Рис 2 (а)). Ярko выраженный переход «магнитный порядок-беспорядок» на охлажденных в магнитном поле 100 Э (FC) и в нулевом магнитном поле (ZFC) зависимостях характерен в случае формирования дальнего магнитного порядка. Ниже температуры 60 К наблюдалось некоторое снижение величины

удельной намагниченности, связанное с упорядочением магнитных моментов ионов неодима. Величина намагниченности насыщения, снятая при 5К составляла 8 е.м.у./г., что соответствует величине 0,70 магнетонов Бора на формульную единицу (Рис. 2. (б)).

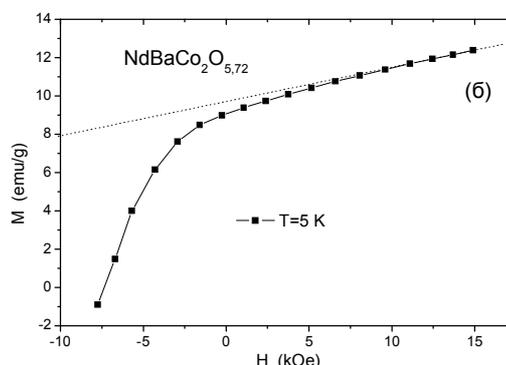
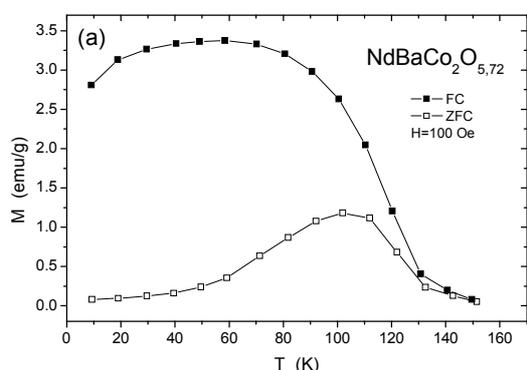


Рис. 2 (а). Температурная зависимость удельной намагниченности образца  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,72}$ , снятая в различных режимах

Рис. 2 (б). Полевая зависимость удельной намагниченности образца  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,72}$ , снятая после охлаждения в поле 15 кЭ.

Измерения упругих свойств в температурном интервале 80-300 К обнаружили существование аномалий при 140 и 230 К. При измерении электрических свойств в температурном интервале 100-350 К было установлено, что ниже 230 К образец  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,72}$  проявляет полупроводниковую зависимость удельного электросопротивления от температуры. При температуре 230 К наблюдался переход «полупроводник—металл». Удельная величина электросопротивления не превышала  $10^{-2}$  Ом\*см во всем измеренном температурном интервале. Энергия активации, рассчитанная для низкотемпературной полупроводниковой области, составляла 0,035 эВ. Аномалия на температурной зависимости квадрата резонансной частоты вблизи 140 К соответствует температуре возникновения дальнего магнитного порядка.

## ОБСУЖДЕНИЕ

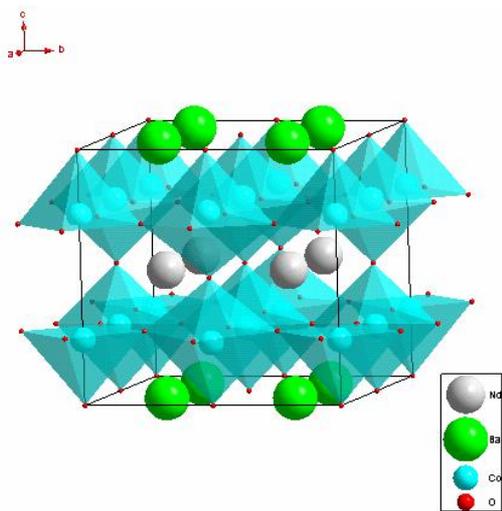


Рис. 3. Кристаллическая структура для образца  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,72}$ , построенная по результатам обработки нейтронограмм. Видны кислородные вакансии, образованные в позиции  $1c$  с координатами  $(0, 0, 1/2)$ .

Как отмечалось, обработка нейтронограмм установила наилучшее соответствие между расчетной и экспериментальной кривыми в пространственной группе  $Pmmm$ . Наличие слабых дополнительных рефлексов указывало на специфическое упорядочение кислородных вакансий в элементарной ячейке с параметрами  $\sim 2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ . Попытки идентифицировать эти рефлексы, как упорядочение кислородных вакансий, характерное для фазы  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5,50}$  с параметрами элементарной

ячейки  $\sim a_p \times 2a_p \times 2a_p$ , дали худшее согласие между экспериментальными и теоретическими данными. Уточнение позиций атомов, а также анализ заселенности позиций в выбранной нами ячейке (пр. гр.  $Pmmm$ , с параметрами  $\sim 2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ ), указали на формирование кислородных вакансий в плоскости, содержащей редкоземельные ионы, в позиции  $1c$  с координатами  $(0, 0, 1/2)$  (Рис. 3).

Таким образом, используя полученную модель можно заключить о формировании новой кристаллоструктурной фазы с катион-анионным соотношением  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,75}$ , в которой происходит упорядочение катионных вакансий также вдоль оси  $a$ , что ведет к удвоению параметра  $a$  элементарной ячейки в исследованном нами образце. Уменьшение концентрации кислорода от коэффициента 5,75 ведет к образованию вакансий в позициях  $1b$  ( $1/2, 0, 0$ ) и  $1e$  ( $0, 1/2, 0$ ), формируя, таким образом, структуру, характерную для фазы  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5,50}$  с каналами в плоскости редкоземельного иона.

Анализируя нейтронограмму, полученную при температуре 4 К (Рис 3 (б)), можно отметить появление рефлекса (1 1 1). Этот рефлекс указывает на формирование антиферромагнитной фазы G-типа. Однако, учитывая данные магнитных измерений, а также значительный магнитный вклад в кристаллографические рефлексы, можно заключить о наличии ферромагнитной компоненты в магнитной структуре исследуемого соединения. Нами был проведен анализ полученных результатов в двух моделях: неколлинеарной антиферромагнитной структуре и двухфазной модели, содержащей смесь антиферромагнитной фазы G-типа и ферромагнитной фазы. Было установлено, что соответствие экспериментальной и теоретической кривой в первой модели было несколько хуже чем во второй модели. Магнитная структура, полученная во второй модели, представляет собой смесь антиферромагнитной фазы (~72 %), с величиной магнитного момента ~1,07 магнетона Бора на ион кобальта и ферромагнитной фазы (~28 %) с величиной магнитного момента 2,86 магнетона Бора на ион кобальта. Ферромагнитная компонента возникает вследствие существования положительных сверхобменных взаимодействий между трех- и четырехвалентными ионами кобальта ( $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{4+}$ ).

Уточнение магнитной структуры осложнено тем, что ионы кобальта, находящиеся в разновалентных и разноспиновых состояниях, вероятно, статистически распределены по разным кристаллографическим позициям. Поэтому для учета этих эффектов требуются дальнейшие исследования.

Таким образом, можно заключить, что: в соединении  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,72}$  формируется новая кристаллографическая фаза с упорядочением кислородных вакансий в плоскости редкоземельного иона в отношении 1/3 и катион-анионным соотношением 1-1-2-5,75. Дальнейшее уменьшение содержания кислорода формирует туннели из кислородных вакансий, характерные для фазы  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5,50}$ .

1) магнитная структура соединения  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,72}$  представляет собой смесь антиферромагнитной и ферромагнитной фаз. Ферромагнитный вклад возникает вследствие существования положительных сверхобменных взаимодействии между разновалентными ионами кобальта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Senaries-Rodriguez, P.G. Radaelli, D. Fiorani, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B59, 2., 1068 (1999).
2. M.A. Senaris - Rodriguez, J.B. Goodenough. J. Sol. St. Chem. 118, 2, 323 (1995).
3. S.B. Patil, H.V. Keer, D.K. Chakrabarty. Phys. Stat. Sol. (a). 52, 3, 681 (1979).
4. I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, D.D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. Phys. Rev. B58, 5., 2418 (1998).
5. S. Roy, I.S. Dubenko, M. Khan, E.M. Condon, J. Craig, N. Ali, W. Liu, B.S. Mitchell. Phys. Rev. B71, 024419 (2005).
6. J. Rodriguez-Carvajal Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr. (Toulouse, France) p. 127 (1990).