

Кристаллическая структура и магнитное состояние

 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ И. О. Троянчук[◇], Д. В. Карпинский^{◇1)}, В. В. Ефимов⁺, Е. Ефимова⁺, В. Сиколенко*, Р. Юсупов[▽][◇]Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь⁺Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская обл., Россия

*Berlin Neutron Scattering Center, Hahn-Meitner-Institut, D-14109 Berlin, Germany

[▽]Institut "Jozef Stefan", 1000 Ljubljana, Slovenija

Поступила в редакцию 11 февраля 2008 г.

Проведено исследование магнитных свойств и кристаллической структуры $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ методами нейтронографии и рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения. Согласно результатам измерений, это соединение является диэлектрическим спиновым стеклом с температурой замерзания магнитных моментов ~ 70 К. В интервале температур 95–30 К обнаружено структурное фазовое превращение I рода с повышением симметрии от орторомбической (пространственная группа *Imma*) до тетрагональной (*I4/mcm*) при понижении температуры. Предполагается, что превращение обусловлено изменением 4*f*-электронной конфигурации ионов Pr^{3+} .

PACS: 75.10.Nr, 75.50.Pp, 75.60.Ej

Кобальтиты редкоземельных элементов являются модельными объектами для изучения фазовых переходов с изменением спинового состояния ионов Co^{3+} , связи магнитного упорядочения с электро- и магнитотранспортными свойствами, переходов металл-диэлектрик [1]. С прикладной точки зрения, эти вещества являются перспективными материалами для различных технологических применений, например, в качестве электродов для твердооксидных топливных элементов, мембран для сепарации газов, термоэлектрических материалов, катализаторов для сжигания сажи в выхлопных газах дизельных двигателей и т.д. [2]. При легировании парамагнитных LnCoO_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) диамагнитными ионами Sr в системах $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) вблизи $x \approx 0.2$ возникает ферромагнитное состояние, которое сохраняется вплоть до $x = 1$ [3]. В металлическом ферромагнетике $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ с $T_C=225$ К при $T = 120$ К обнаружен структурный фазовый переход, который не наблюдался в аналогичных составах $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}\neq\text{Pr}$). В результате перехода магнитная анизотропия существенно меняется. Были высказаны предположения, что этот переход может быть обусловлен изменением спинового состояния кобальта, либо орбитальным или зарядовым упорядочением [4–6]. В работе [7] было проведено нейтронографическое исследование $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$. Расчет

кристаллической структуры был выполнен в модели, согласно которой элементарная ячейка описывается моноклинной пространственной группой $P2_1/a$ как до, так и после кристаллоструктурного превращения. Было показано, что при переходе не происходит существенного искажения октаэдров CoO_6 и скачка величины магнитного момента, приходящегося на ион кобальта. Поэтому было высказано предположение, что переход может быть обусловлен кооперативным поворотом октаэдров CoO_6 вследствие размерного эффекта либо образованием новых химических связей с участием внутренних орбиталей иона празеодима.

В настоящей работе сообщается об обнаружении кристаллоструктурного перехода в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, который является диэлектриком с основным магнитным состоянием типа спинового стекла, причем при понижении температуры симметрия кристаллической решетки повышается от *Imma* до *I4/mcm*.

Поликристаллические образцы состава $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ были получены из простых оксидов и карбонатов Pr_6O_{11} , SrCO_3 , Fe_2O_3 и CoO , взятых в стехиометрическом соотношении и тщательно перемешанных в планетарной мельнице фирмы RETSCH. Синтез проведен на воздухе при 1150°C в течение 5 ч. Для получения состава, близкого к стехиометрии по кислороду, образец был отожжен при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. Рентгенофазовый анализ, проведенный с по-

1) e-mail: karpinsky@ifttp.bas-net.by

мощью дифрактометра ДРОН-3М, не выявил следов посторонних фаз. Нейтронографические измерения выполнены с помощью порошкового нейтронного дифрактометра высокого разрешения E9 (FIREPOD) на исследовательском реакторе BERII в Берлинском нейтронографическом центре (BENS) Института Хана-Мейтнер (НМИ). Длина волны нейтронов составляла 1.797 Å. Рентгеновская дифракция на синхротронном излучении выполнена в HASYLAB DESY (Гамбург, Германия). Уточнение кристаллической структуры проведено по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [8].

Измерения намагниченности проведены с помощью СКВИД-магнетометра MPMS-5 в интервале температур 5-300 К и в полях до 4 Тл. На рис.1 приведены результаты измерений температурной зависимости намагниченности в двух режимах: охлаждение

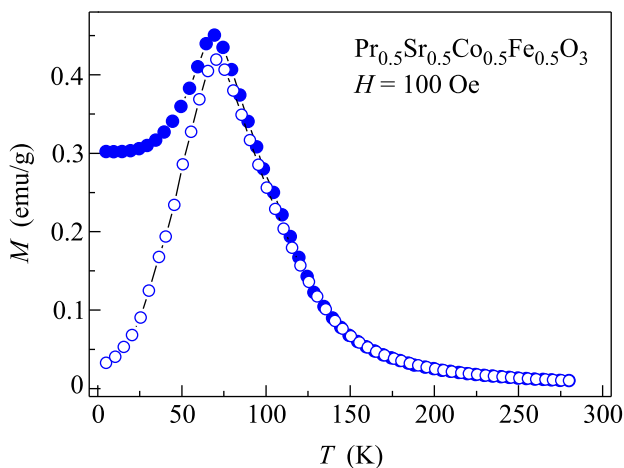


Рис.1. Температурные зависимости намагниченности состава $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$

без поля и отогрев в поле 100 Э (ZFC), а также охлаждение и отогрев в поле 100 Э (FC). Измерения проводились при нагреве образца. Кривая ZFC характеризуется острым максимумом при температуре ~ 70 К. В режиме FC намагниченность незначительно меняется с повышением температуры до $T_f = 70$ К, затем плавно уменьшается без резко выраженных аномалий. Выше 70 К кривые ZFC и FC практически совпадают, что свидетельствует об отсутствии спонтанной намагниченности. На рис.2 показаны результаты измерения полевых зависимостей намагниченности. При низких температурах насыщения намагниченности не наблюдалось вплоть до величины поля 4 Тл, петля гистерезиса характеризуется большим значением коэрцитивной силы – более 1 Тл. С повышением температуры коэрцитивная сила резко уменьшается и при $T = 50$ К близка к нулю, хотя зависимость

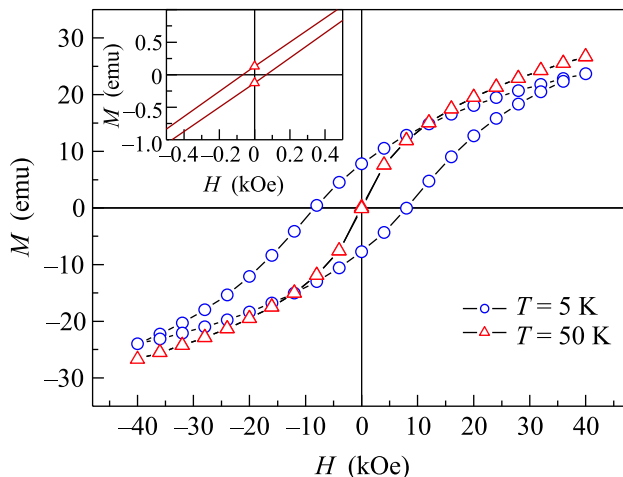


Рис.2. Петли гистерезиса $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ при температурах 5 К и 50 К. На вставке показано увеличение петли, полученной при 50 К

намагниченности от поля остается нелинейной, что характерно для суперпарамагнетиков при температурах вблизи точки блокировки магнитных моментов. Измерения зависимости электропроводности от температуры выявили чисто полупроводниковое поведение. На рис.3 приведены результаты измерения рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения. При температуре 15 К спектр хорошо описывается в рамках тетрагональной пространственной группы $I4/mcm$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.3859$ Å, $c = 7.7275$ Å, однако при повышении температуры до ~ 95 К наблюдается расщепление некоторых рефлексов (вставки на рис.3), что свидетельствует о том, что с повышением температуры симметрия элементарной ячейки понижается. Интенсивности всех hkl рефлексов с нечетным значением $h + k + l$ равны нулю, что указывает на объемноцентрированную кубическую решетку. При температуре 100 К спектр хорошо описывается с использованием орторомбической объемноцентрированной пространственной группы $Imma$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.4102$ Å, $b = 7.6297$ Å, $c = 5.4477$ Å. С повышением температуры вплоть до 300 К симметрия элементарной ячейки не изменяется. Следует отметить, что в интервале температур 30–95 К дифракционные спектры хорошо описываются только в двухфазной модели. Существование фаз характерно для кристаллоструктурных фазовых переходов I рода. Кристаллоструктурный переход был также обнаружен при исследованиях методом дифракции нейтронов. На рис.4 приведены экспериментальный и расчетный спектры дифракции нейтронов при 2 К (на вставке представлена температурная эволюция характерного пи-

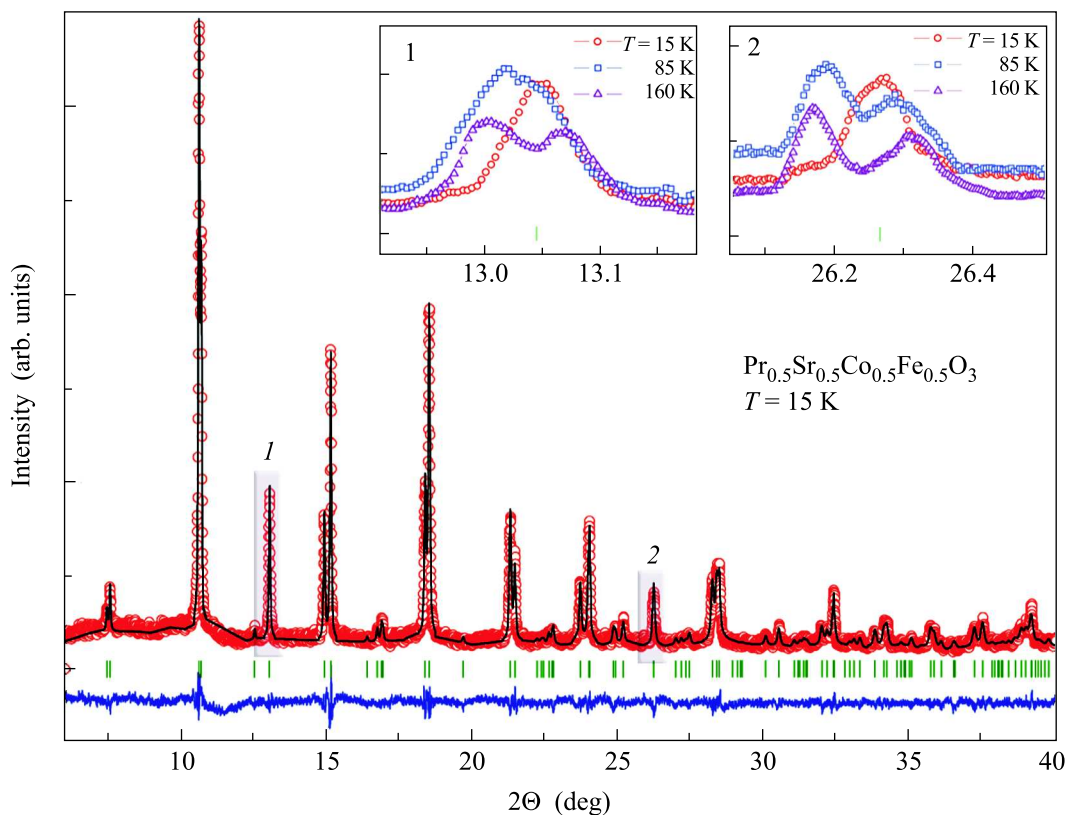


Рис.3. Рентгеновский спектр, полученный на синхротронном излучении при $T = 15$ К. Наблюдаемые интенсивности показаны кружками, вычисленные – сплошной линией. Вертикальными отрезками отмечены расчетные положения брэгговских рефлексов. Разность между экспериментальными и расчетными данными показана сплошной линией снизу. На вставке показано температурное поведение характерных рефлексов

ка). При комнатной температуре спектр был рассчитан с использованием пространственной группы $Im\bar{3}m$, а при низкой температуре – $I4/m\bar{c}m$. Незначительная разница между расчетным и экспериментальным спектрами свидетельствует о приемлемых факторах достоверности при уточнении структуры в предложенных пространственных группах (таблица). Несколько лучшие значения факторов достоверности были получены при расчете нейтронограммы при 2 К с использованием моноклинной пространственной группы $P2_1/a$, однако в этой группе варьируемых параметров намного больше, чем в тетрагональной $I4/m\bar{c}m$. Дополнительных рефлексов, соответствующих более низкой симметрии, чем тетрагональная, не обнаружено как при нейтронографических, так и при синхротронных исследованиях; кроме того, расчет в других тетрагональных группах привел к ухудшению факторов достоверности. Основываясь на имеющихся данных, видим, что выбранная пространственная группа $I4/m\bar{c}m$ является наиболее предпочтительной. Возможно, при 2 К фазовое превращение полностью не завершилось, что влияет на

качество уточнения. Когерентного магнитного вклада в рассеяние нейтронов не обнаружено, что согласуется с результатами измерения намагниченности и подтверждает образование магнитного состояния типа кластерного спинового стекла. В таблице приведены результаты расчета кристаллоструктурных параметров из нейтронографических и синхротронных измерений при температурах 2, 15 и 300 К. В отличие от пространственной группы $P2_1/a$, в пространственных группах $Im\bar{3}m$ и $I4/m\bar{c}m$ B-подрешетка перовскита ABO_3 не разбивается на отдельные позиции, что свидетельствует о том, что ионы железа и кобальта распределены статистически. При кристаллоструктурном переходе не происходит значительного искажения октаэдров $(\text{Co/Fe})\text{O}_6$. Характерные длины связей $(\text{Co/Fe})\text{-O}$ в высокотемпературной орторомбической фазе равны 1.924 и 1.926 Å. В низкотемпературной тетрагональной фазе эти расстояния существенно не меняются и составляют 1.930 и 1.918 Å. Тем не менее, происходит значительное изменение углов связей O-(Co/Fe)-O . В высокотемпературной фазе углы O-(Co/Fe)-O равны 166.47 и 169.71 Å, тогда

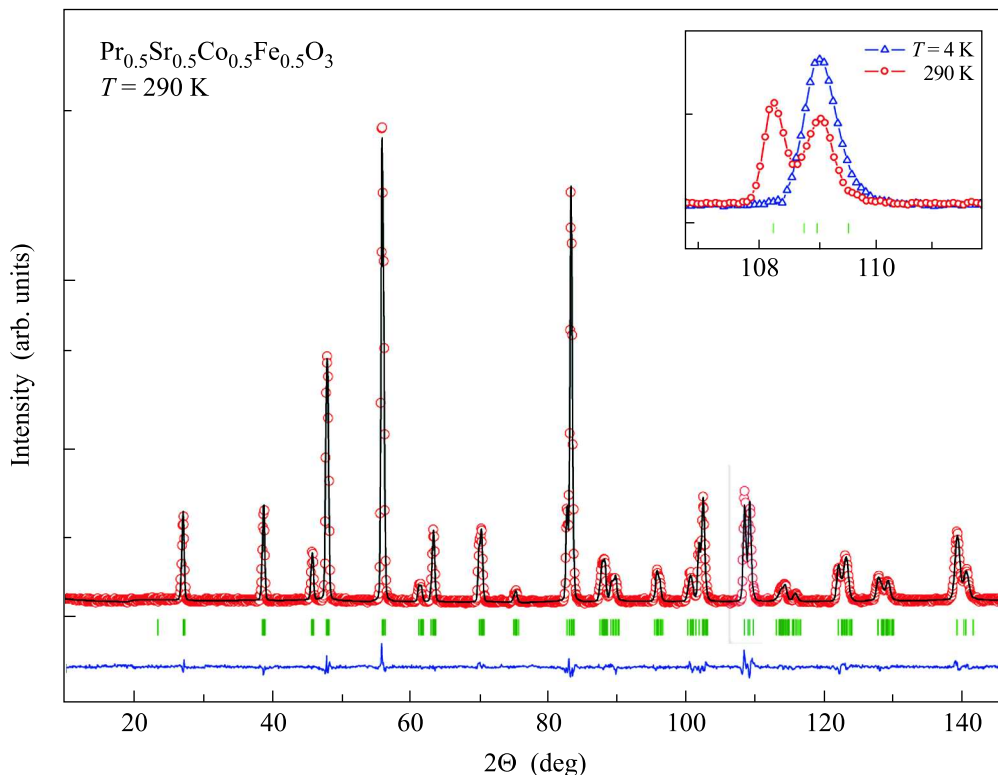


Рис.4. Экспериментальный и расчетный спектры дифракции нейтронов для $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ при комнатной температуре. На вставке показано температурное поведение характерного рефлекса

как в тетрагональной фазе эти углы становятся равными 180° и 165.10° . Благодаря изменению в наклоне октаэдров, возникают сильные тетрагональные искажения, при этом искажение октаэдров $(\text{Co}/\text{Fe})\text{O}_6$ несущественно. Расстояния $(\text{Co}/\text{Fe})\text{-O}$ в октаэдрах относительно невелики. Это косвенно указывает на то, что ионы железа не находятся в чисто трехвалентном состоянии, для которого характерен большой ионный радиус. Скорее всего, при низких температурах образуется смесь валентных состояний типа Fe^{3+} , Fe^{5+} и Co^{3+} , Co^{4+} . В ферритах со структурой перовскита типа $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ диспропорционирование ионов $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ было подтверждено экспериментально [9]. Обменные взаимодействия между ионами Fe^{3+} , Fe^{5+} , Co^{3+} , Co^{4+} имеют различный знак. Учитывая статистическое расположение этих ионов, это должно привести к фрустрации обменных связей и состоянию типа спинового стекла, что и наблюдалось экспериментально по поведению намагниченности (рис.1 и 2), а также по отсутствию когерентного магнитного рассеяния нейтронов. В случае $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ очевидно, что зарядовое или орбитальное упорядочения не могут быть причиной кристаллоструктурного фазового превращения, так как ионы разной природы и зарядового состояния

распределены по B -подрешетке статистически, тип проводимости также не играет существенной роли. Существенно то, что при переходе симметрия элементарной ячейки повышается, несмотря на понижение температуры. Такое поведение может быть обусловлено тем, что при переходе происходит изменение в электронной конфигурации $4f$ -орбиталей празеодима вследствие образования новых устойчивых ковалентных связей типа $4f(\text{Pr}^{3+})\text{-}2p(\text{O})$. Обычно считается, что $4f$ -орбитали редкоземельных ионов не участвуют активно в образовании химической связи. Однако аномальные сверхпроводящие свойства $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ были объяснены в модели, согласно которой происходит достаточно сильная гибридизация между $4f$ -орбиталями празеодима и $2p$ -орбиталями кислорода [10]. По-видимому, в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ при переходе происходит сильное уменьшение некоторых длин связей Pr-O . Ионы Pr и Sr статистически распределены по A -подрешетке перовскита ABO_3 , поэтому из имеющихся структурных данных невозможно точно установить изменение длин связей Pr-O .

Работа была выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Беларуси (проекты # Ф07Д-003, # Ф07М-031) и 6-ой Рамочной программой ЕС (грант RII3-CT-2003-505925).

Параметры кристаллической структуры, полученные уточнением по методу Ритвельда данных по дифракции нейтронов и синхротронного излучения для $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$

Состав	$Pr_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$			
	2 К (NPD)	2 К (NPD)	15 К (XPD)	290 К (NPD)
простр. группа:	$P21/a$	$I4/mcm$	$I4/mcm$	$Imma$
a (Å), c (Å), объем (Å ³)	5.3811(1), 5.3825(2), 7.7230(2), 90.152(3); 223.69(2)	5.3819(3), 7.7227(5); 223.69(2)	5.3842(2), 7.7248(3); 223.94(3)	5.4075(5), 7.6422(4), 5.4456(4); 225.04(2)
координаты атомов:				
Pr/Sr	4e (-0.00162, -0.00339, 0.25277)	4b (0, 0.5, 0.25)	4b (0, 0.5, 0.25)	4e (0, 0.25, 0.00082)
Co/Fe	2c (0.5, 0, 0), 2b (0, 0.5, 0.5)	4c (0, 0, 0)	4c (0, 0, 0)	4b (0.5, 0, 0)
O(1)	4e (0.21714, 0.22164, 0.00923)	4a (0, 0, 0.25)	4a (0, 0, 0.25)	4e (0.5, 0.25, -0.04160)
O(2)	4e (0.28487, 0.28722, 0.49883)	8h (0.2174, 0.7174, 0)	8h (0.2152, 0.7152, 0)	8g (0.25, 0.02259, 0.75)
O(3)	4e (0.49501, -0.00323, 0.24649)	–	–	–
Co/Fe-O(1), Å	Co(1)-O(1): 1.935(4), 1.901(3)	1.931(3)	1.931(2)	1.923(4)
Co/Fe-O(2), Å	Co(1)-O(3): 1.904(1) Co(2)-O(3): 1.958(2) Co(2)-O(2): 1.931(4), 1.913(5)	1.919(2)	1.922(2)	1.926(3)
Co/Fe-O(1/2)-Co/Fe, град.	Co(1)-O(3)-Co(2): 178.10(1) Co(1)-O(1)-Co(1): 165.39(1) Co(2)-O(2)-Co(2): 163.58(1)	180.00(0) 165.10(3)	180.00(0) 164.15(2)	166.47(2) 169.72(3)
Факторы достоверности:				
R_p (%)/ R_{wp} (%)	5.63/7.96	7.02/9.11	8.70/11.5	4.2/5.34
χ^2	4.96	7.80	16.1	2.46
R_{Bragg} (%)	5.56	6.00	13.6	3.63

1. M. W. Haverkorn, Z. Hu, J. C. Cezar et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 176405 (2006).
2. V. V. Srdic, L. Nolic, and V. Pejovic, J. Optoelectron. Adv. Mater. **5**, 337 (2003).
3. J. Wu and C. Leighton, Phys. Rev. B **67**, 174408 (2003).
4. H. W. Brinks, H. Fjellvas, A. Kjekshus et al., J. Solid State Chem. **147**, 464 (1999).
5. R. Mahendiran and P. Schiffer, Phys. Rev. B **68**, 024427 (2003).
6. S. Hirahara, Y. Nakai, K. Miyoshi et al., J. Magn. Magn. Mater. **310**, 1866 (2007).
7. И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, А. Н. Чобот и др., Письма в ЖЭТФ **84**, 180 (2006).
8. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **55**, 192 (1993).
9. P. D. Battle, T. C. Gibb, and S. Nixon, J. Solid State Chem. **77**, 124 (1988).
10. Z. Zou, J. Ye, K. Oka et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 1074 (1998).