

## Фазовые превращения в $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

И. О. Троянчук<sup>1)</sup>, Д. В. Карпинский, А. Н. Чобот, Д. Г. Войцехович, В. М. Добрянский

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка, 220809 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 28 июня 2006 г.

Проведено исследование упругих свойств и кристаллической структуры системы  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Обнаружено два типа кристаллоструктурных переходов. Для состава  $x = 0.5$  при высокотемпературном переходе ( $T \approx 310$  К) происходит превращение из моноклинной фазы в ромбоэдрическую, тогда как при низкотемпературном превращении ( $T \approx 110$  К) симметрия элементарной ячейки остается моноклинной, хотя параметры элементарной ячейки резко изменяются. Предполагается, что высокотемпературный переход обусловлен размерным эффектом, тогда как низкотемпературный связан с наличием ионов празеодима, активно участвующих в химической связи.

PACS: 62.20.Dc, 75.50.Dd, 76.30.Fc

В последнее десятилетие наблюдается рост интереса к соединениям на основе кобальтитов со структурой перовскита. Кобальтиты с общей химической формулой  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}$  – лантаноид,  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), как и манганиты, проявляют ярко выраженную связь между кристаллической структурой, магнитными и транспортными свойствами. Специфика фазовых превращений в кобальтитах обусловлена тем, что внутриатомная хундовская энергия в октаэдре  $\text{Co}^{3+}\text{O}_6$  сравнима с энергией кристаллического поля. Благодаря этому, ионы  $\text{Co}^{3+}$  могут находиться в низкоспиновом ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ;  $S=0$ ), промежуточном ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ;  $S=1$ ) и высокоспиновом ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ;  $S=2$ ) состояниях. С возрастанием температуры в соединениях-родоначальниках  $\text{LnCoO}_3$  происходит термическое возбуждение ионов  $\text{Co}^{3+}$  из низкоспинового в промежуточное или высокоспиновое состояние. Связанное с этим процессом аномальное поведение свойств является предметом исследований на протяжении длительного времени [1–4]. При замещении ионов лантаноида на ионы стронция происходит концентрационный переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное [5]. Очень вероятно, что критическая концентрация  $x \approx 0.2$  слабо зависит от природы лантаноида и щелочноземельного иона [6, 7]. В отличие от манганитов, ферромагнитное состояние в кобальтитах всегда металлическое и при фазовом переходе в парамагнитное состояние перехода металл-диэлектрик не обнаружено [8]. Считается, что ответственным за ферромагнетизм кобальтитов, как и в манганитах, является магнитное взаимодействие типа двойного обмена между ионами  $\text{Co}^{3+}$  и

$\text{Co}^{4+}$ . Однако вследствие сильной гибридизации  $3d$ -орбиталей кобальта и  $2p$ -орбиталей кислорода носители заряда в кобальтитах менее локализованы, чем в манганитах. Ферромагнитное состояние в кобальтитах не является однородным. Исследования методом ЯМР выявили наличие низкоспиновых ионов  $\text{Co}^{3+}$  даже в составах  $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ , для которых температура Кюри и спонтанная намагниченность максимальны в ряду твердых растворов  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [9]. При легировании ионами стронция меняются не только тип магнитного состояния и электропереноса, но также и тип структурных искажений. Соединения  $\text{LnCoO}_3$  имеют орторомбически искаженную структуру (пр. гр.  $Pnma$ ), за исключением  $\text{LaCoO}_3$ , который характеризуется ромбоэдрическими искажениями элементарной ячейки (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ). Состав  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  находится на границе перехода из ромбоэдрической симметрии в кубическую (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ). Согласно работе [10], в  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  с увеличением содержания стронция симметрия кристаллической решетки, наоборот, понижается от орторомбической (пр. гр.  $Pnma$ ) ( $x = 0.35$ ) до моноклинной (пр. гр.  $P2_1/n$ ). Такая последовательность переходов обусловлена не только размерным эффектом, так как составы  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  имеют орторомбическую структуру вплоть до  $x = 0.5$  [11]. Моноклинная симметрия (пр. гр.  $P2_1/n$ ) обнаружена в  $\text{Eu}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ , тогда как  $\text{Tb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ , согласно нейтронографическим исследованиям, характеризуется орторомбическими искажениями. Причины подобного кристаллоструктурного поведения кобальтитов непонятны.

Среди кобальтитов серии  $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  необычными магнитными свойствами выделяется  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ , в котором при исследовании магнит-

<sup>1)</sup>e-mail: troyan@ifftp.bas-net.by

ных свойств обнаружено два фазовых перехода при  $T_A = 120\text{ K}$  и  $T_C = 226\text{ K}$  [12]. Переход при  $T_C$  связан с ферромагнитным разупорядочением, тогда как природа перехода при  $T_A$  в настоящее время непонятна. В работе [12] высказано предположение, что указанный переход может быть обусловлен кооперативным упорядочением  $e_g$  орбиталей иона  $\text{Co}^{3+}$  в промежуточном спиновом состоянии ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ). Другое возможное объяснение перехода при  $T_A$  заключается в том, что при этой температуре происходит изменение спинового состояния значительной доли ионов  $\text{Co}^{3+}$  из промежуточного спинового в низкоспиновое состояние аналогично переходу в  $\text{LaCoO}_3$ . Однако обе эти гипотезы маловероятны, так как при переходе не замечено существенных аномалий электропроводности. Известно, что переходы в низкоспиновое или орбитально упорядоченное состояния часто приводят к переходу в диэлектрическое состояние. Мощным инструментом, помогающим понять природу фазовых превращений, является исследование упругих свойств, которое ранее в ферромагнитных кобальтатах не проводилось. В настоящей работе проведены исследования кристаллической структуры и упругих свойств кобальтитов состава  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . В дополнение к магнитному переходу было обнаружено два структурных.

Серия образцов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0.68 \geq x \geq 0.27$ ) была получена по обычной керамической технологии при температуре  $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$  на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3М, показал, что образцы являются однофазными, со структурой перовскита. Нейтронографические исследования проведены в Берлинском центре BENSC на дифрактометре FIREPOD с длиной волны  $1.7971\text{ \AA}$ . Магнитные свойства образца  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  были исследованы на MPSM-5 SQUID магнитометре (Quantum Design). Упругие свойства измерялись резонансным методом в области звуковых частот на образцах, представляющих собой стержни длиной  $5\text{ см}$  и диаметром  $5\text{--}6\text{ мм}$ . На рис.1 представлены результаты измерений модуля Юнга образцов системы  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . В составах с  $x=0.27, 0.32, 0.37$  был обнаружен ярко выраженный минимум, который свидетельствует о кристаллоструктурном фазовом превращении. В области низких температур наблюдалось аномальное уменьшение модуля Юнга, что может быть обусловлено наличием еще одного фазового превращения при температурах ниже точки кипения жидкого азота. В образцах состава  $x=0.50$  и  $x=0.55$  низкотемпературный фазовый переход, соответствующий минимуму

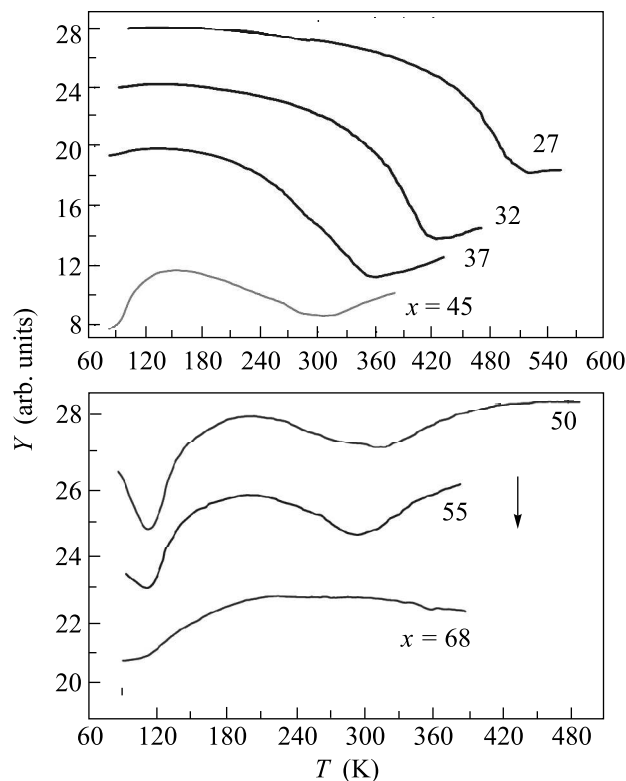


Рис.1. Температурные зависимости модуля Юнга образцов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

модуля Юнга, проявляется при температурах около  $110\text{ K}$ , тогда как высокотемпературный переход проявляется вблизи комнатной температуры. В образце состава  $x=0.68$  достоверно выявлен один переход, расположенный вблизи температуры кипения жидкого азота.

Было также проведено исследование упругих свойств систем  $\text{Pr}_{0.5-x}\text{La}_x\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.5-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ . Обнаружено, что замещение ионов празеодима ионами лантана ведет к уменьшению температуры высокотемпературного перехода, тогда как замещение ионами неодима повышает температуру превращения.

Низкотемпературный фазовый переход влияет на поведение намагниченности. На рис.2 представлены результаты измерения намагниченности образца  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ , полученные при отогреве после охлаждения в поле ( $FC$ ) и без поля ( $ZFC$ ). Вблизи  $T_A=120\text{ K}$  на обеих кривых выявлено аномальное поведение, что согласуется с результатами измерения упругих свойств. Температура Кюри этого образца находится несколько ниже  $250\text{ K}$ . При измерении упругих свойств вблизи этой температуры не обнаружено ярко выраженного аномального поведения, что свидетельствует о сравнительно небольшой величине магнитоупругих взаимодействий.

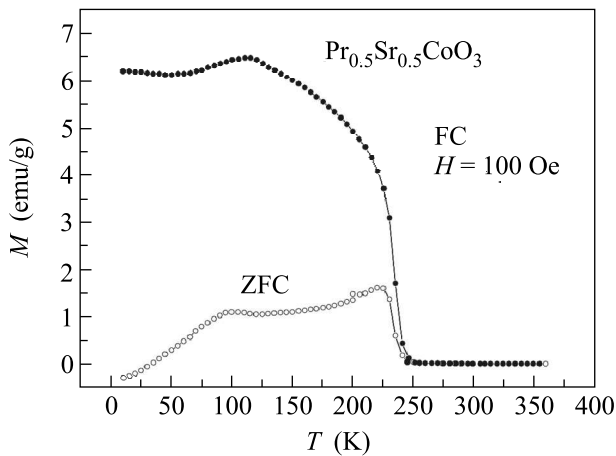


Рис.2. Температурные зависимости намагниченности образцов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  измеренные в режимах отогрева после охлаждения в поле (FC режим, заполненный кружок) и без поля (ZFC режим, открытый кружок)

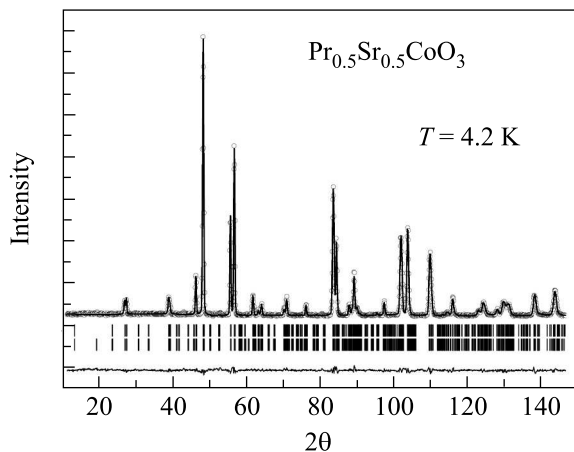


Рис.3. Результат уточнения методом Ритвельда кристаллической и магнитной структур  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  по нейтронограмме, измеренной при  $T = 4.2\text{ K}$ : экспериментальные данные (кружки), рассчитанная кривая (сплошная линия) и их разность (нижняя сплошная линия); вертикальными отрезками отмечены расчетные положения рефлексов; верхний ряд рефлексов соответствует кристаллической моноклинной фазе, нижний ряд – ферромагнитной структуре.

Уточнение структуры образца было проведено на основании нейтронографических данных, полученных при температурах 318, 290, 150, 80 и 4.2 К. Анализ полученных нейтронограмм указывает на наличие структурного фазового перехода при температуре выше комнатной, что подтверждает результаты исследований упругих свойств образца. Установлено, что наилучшие факторы достоверности при уточнении параметров элементарной ячейки

при  $T=318\text{ K}$  достигаются в модели, предполагающей двухфазную кристаллическую структуру образца, характеризующуюся сосуществованием моноклинной (пр. гр.  $P2_1/n$ ) и ромбоэдрической (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) фаз, соотношение долей которых в образце составляет 72:28.

При температуре 290 К присутствие ромбоэдрической фазы можно не учитывать и образец характеризуется только моноклинными искажениями элементарной ячейки, что согласуется с данными [10]. Полученные значения заселенности позиций ионов в измеренном температурном диапазоне подтверждают, что состав образца близок к стехиометрическому. При температурах выше комнатной отклонения длин связей  $\text{Co}-\text{O}$  от средних значений (1.919 и 1.920 Å для  $B(1)$  и  $B(2)$  позиций, соответственно) незначительны и свидетельствуют о слабых искажениях кислородных октаэдров (см. таблицу).

При понижении температуры до 150 К значение угла  $\beta$ , характеризующего моноклинные искажения, становится близким к  $90^\circ$ , при этом остальные параметры решетки изменяются незначительно. При этой температуре существенный вклад в интенсивность пиков нейтронограммы вносит магнитное рассеяние нейтронов, что связано с переходом образца в магнитоупорядоченное состояние. Значительное увеличение интенсивности наблюдается для рефлексов (110), (002), (112), (200), что свидетельствует о ферромагнитной структуре образца. Рассчитанный магнитный момент  $1.1\ \mu_B$ , приходящийся на один ион кобальта, имеет преимущественное направление вдоль оси  $c$  элементарной ячейки.

При температуре 80 К наблюдается значительное изменение параметров кристаллической структуры образца, которое не сопровождается сменой типа искажений элементарной ячейки и кристаллическая структура образца по-прежнему хорошо описывается в пространственной группе  $P2_1/a$ . При 80 К угол  $\beta$  увеличивается до  $90.23^\circ$ , при этом элементарная ячейка значительно удлиняется вдоль оси  $c$ , однако вследствие уменьшения  $a$  и  $b$  параметров решетки существенного изменения объема элементарной ячейки не происходит. При этом увеличивается соответствующий угол  $\text{Co}(1)-\text{O}(3)-\text{Co}(2)$  до  $176.5^\circ$ . Следует отметить, что вследствие переориентации направления магнитного момента вектор ферромагнетизма при  $T=80\text{ K}$  направлен вдоль оси  $y$  элементарной ячейки. При дальнейшем уменьшении температуры до 4.2 К значительных изменений кристаллической и магнитной структур образца не наблюдается. В результате уточнения магнитной структуры образца при  $T=4.2\text{ K}$  (рис.3) был получен магнитный

	$T = 318 \text{ K}$		$T = 290$	$T = 150 \text{ K}$	$T = 80 \text{ K}$	$T = 4.2 \text{ K}$
Пространственная группа	$P2_1/a + R - 3c$		$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$
$a$	5.3801(1)	5.4147(3)	5.3823 (2)	5.3705 (5)	5.3539 (3)	5.3498(3)
$b$	5.4295(2)	5.4147(3)	5.4300(3)	5.4243(3)	5.3550(2)	5.3526(2)
$c$	7.5981(2)	13.1350(8)	7.6023(4)	7.5868(7)	7.6928(8)	7.6974(7)
$\beta$	90.1356(2)	–	90.1142(5)	90.0069(7)	90.2251(2)	90.2047(2)
Vol	222.0(1)	333.5(1)	222.2(1)	221.0(1)	220.5(1)	220.4(1)
Pr/Sr						
$x$	–0.0069(2)	0.0000	–0.0051(2)	–0.0043(2)	0.0024(2)	0.0035(3)
$y$	0.0019(3)	0.0000	0.0005(5)	–0.0007(6)	–0.0016(10)	–0.0023(11)
$z$	0.2521(5)	0.2500	0.2518(12)	0.2522(13)	0.2487(13)	0.2457(12)
Co(1)						
$x$	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5
$y$	0	0	0	0	0	0
$z$	0	0	0	0	0	0
Co(2)						
$x$	0	–	0	0	0	0
$y$	0.5	–	0.5	0.5	0.5	0.5
$z$	0.5	–	0.5	0.5	0.5	0.5
O(1)						
$x$	0.2581(2)	0.0000	0.2503(8)	0.2477(7)	0.2174(2)	0.2119(2)
$y$	0.2580(4)	0.4664(5)	0.2526(2)	0.2485(8)	0.2135(3)	0.2145(2)
$z$	0.0307(10)	0.2500	0.0286(8)	0.0254(9)	0.0114(9)	0.0098(8)
O(2)						
$x$	0.2547(2)	–	0.2598(16)	0.2665(15)	0.2786(3)	0.2829(2)
$y$	0.2557(4)	–	0.2578(2)	0.2625(17)	0.2875(3)	0.2812(3)
$z$	0.4807(9)	–	0.4814(7)	0.4798(9)	0.4974(10)	0.4994(9)
O(3)						
$x$	0.5075(3)	–	0.5033(2)	0.5023(2)	0.5019(3)	0.4976(3)
$y$	–0.0462(10)	–	–0.0454(6)	–0.0470(6)	–0.0105(16)	–0.0021(2)
$z$	0.2496(18)	–	0.2490(14)	0.2508(15)	0.2487(14)	0.2496(13)
Co(1)–O(1)	1.927(17)	1.917(1)	1.934(10)	1.921(9)	1.899(13)	1.925(16)
Co(1)–O(1)	1.925(17)		1.913(10)	1.915(9)	1.928(14)	1.902(16)
Co(1)–O(3)	1.913(14)		1.909(11)	1.920(11)	1.914(11)	1.921(13)
Co(2)–O(2)	1.913(17)		1.924(10)	1.932(9)	1.880(16)	1.900(16)
Co(2)–O(2)	1.921(17)		1.911(10)	1.904(9)	1.940(16)	1.915(16)
Co(2)–O(3)	1.920(14)		1.924(11)	1.908(11)	1.934(11)	1.927(13)
Co(1)–O(1)–Co(1)	165.6(7)	169.1(1)	167.0(4)	168.4(4)	163.2(6)	162.8(7)
Co(2)–O(2)–Co(2)	170.9(7)		170.6(4)	168.7(4)	164.9(7)	165.4(7)
Co(1)–O(3)–Co(2)	164.7(6)		165.2(4)	164.7(5)	176.6(5)	179.1(6)
$\chi^2$	2.273		3.001	2.78	3.15	2.714
$R_p$ (%)	11.9		13.7	4.64	4.85	13.4
$R_{wp}$ (%)	10.8		12.5	5.94	6.35	12.1
$R_{Bragg}$ (%)	3.43	6.96	7.22	5.47	5.36	7.33
Содержание фаз (%)	72.46	27.54				
Магнитный момент ( $\mu_B$ )				1.1	1.3	1.8

момент  $1.8 \mu_B$ , приходящийся на один ион кобальта и имеющий преимущественное направление вдоль оси  $z$  элементарной ячейки. Полученное значение маг-

нитного момента хорошо согласуется с предположением о том, что ионы Pr не вносят заметного вклада в магнитную структуру образца.

Кристаллоструктурные фазовые превращения в манганитах и кобальтитах преимущественно обусловлены орбитальным упорядочением [13], зарядовым упорядочением [14], переходом в другое спиновое состояние [15] либо размерным эффектом [6, 7], вследствие которого октаэдры  $\text{CoO}_6$  поворачиваются вдоль одного из направлений в элементарной ячейке. Обсудим возможные причины фазовых превращений в  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Кооперативное орбитальное упорядочение в кобальтитах в настоящее время достоверно не выявлено. В  $\text{LaCoO}_3$  выше температуры спинового перехода, скорее всего, реализуется состояние, обусловленное динамическими корреляциями орбиталей среди ближайших соседей [16]. Составы  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  в интервале концентраций  $0.25 \leq x \leq 0.6$  обладают металлическим типом проводимости [7], и при низкотемпературном фазовом превращении значительных аномалий электропроводности не выявлено, между тем как орбитальное упорядочение предполагает наличие основного непроводящего состояния. Кроме того, существенных искажений октаэдров  $\text{CoO}_6$  при низких температурах выявить не удалось (таблица).

В силу этих же аргументов зарядовое упорядочение также не может быть причиной низкотемпературного фазового превращения. Наши структурные данные указывают на отсутствие упорядочения ионов стронция и празеодима, поэтому этот эффект также можно не принимать во внимание. Мы полагаем, что наиболее вероятной причиной низкотемпературного фазового превращения является активная роль ионов празеодима в образовании химической связи. Хорошо известно, что  $4f$ -орбитали празеодима в отличие от других редкоземельных ионов могут образовывать активные химические связи путем гибридизации с  $2p$ -орбиталями анионов кислорода [17]. Благодаря этому эффекту, сильно модифицируются свойства высокотемпературных сверхпроводников [18]. Дополнительным доводом в пользу того, что переход связан с ионами празеодима, является тот факт, что среди  $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  ( $\text{Ln}$  – лантаноид) только  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  проявляет структурное фазовое превращение, сопровождающееся изменением магнитной структуры.

Работа была выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Беларуси (проекты #  $\Phi 05-179$ , #  $\Phi 05K-012$ ) и 6-ой Рамочной программой ЕС (грант # RII3-CT-2003-505925). Авторы статьи выражают признательность А.В. Балагурову за обсуждение результатов.

1. P. M. Raccah and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
2. R. Marx, *Phys. Status Solidi b* **99**, 555 (1980).
3. M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev et al., *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
4. K. Knizek, P. Novak, and Z. Jirak, *Phys. Rev. B* **71**, 054420 (2005).
5. J. Wu and C. Leighton, *Phys. Rev. B* **67**, 174408 (2003).
6. M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl et al., *Phys. Rev. B* **69**, 094417 (2004).
7. H. Masuda, T. Fujita, T. Miyashita et al., *J. Phys. Soc. Jap.* **72**, 873 (2003).
8. A. Mineshige, M. Kobune, S. Fujii et al., *J. Solid State Chem.* **142**, 374 (1999).
9. P. L. Kuhns, M. J. R. Hoch, W. G. Moulton et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 127202 (2003).
10. H. W. Brinks, H. Fjellvas, A. Kjekshus, and B. C. Hauback, *J. Solid State Chem.* **147**, 464 (1999).
11. A. Ghoshray, B. Bandyopadhyay, K. Ghoshray et al., *Phys. Rev. B* **69**, 064424 (2004).
12. R. Mahendiran and P. Schiffer, *Phys. Rev. B* **68**, 024427 (2003).
13. R. Maezono and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **61**, 1825 (2000).
14. Z. Popovic and S. Satpathy, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 197201 (2002).
15. M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori et al., *Phys. Rev. B* **47**, 16124 (1993).
16. J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **70**, 014402 (2004).
17. M. E. Lopez-Morales, D. Rios-Jara, J. Taguea et al., *Phys. Rev. B* **41**, 6655 (1990).
18. E. M. Elbert, D. Chia, M. B. Vandervelde et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 303 (2005).