

# Магнитная и кристаллическая структура $TbBaCo_2O_{5+\gamma}$ , легированного ионами железа

И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский<sup>1)</sup>, Ф. Йокаишия<sup>2)</sup>

ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, 220072 Минск, Беларусь

<sup>+</sup> Berlin Neutron Scattering Center, Hahn-Meitner-Institut, D-14109 Berlin, Germany

Поступила в редакцию 11 марта 2008 г.

После переработки 21 марта 2008 г.

Проведены нейтронографические и магнитные исследования поликристаллического образца  $TbBaCo_2O_{5+\gamma}$  со слоистой перовскитоподобной структурой. Обнаружено, что спонтанная намагниченность появляется при 305 К и резко уменьшается ниже 200 К. Показано, что кристаллическая структура описывается пространственной группой  $Pm\bar{3}m$  с элементарной ячейкой типа  $2a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$ . Магнитная структура в высокотемпературной магнитной фазе состоит из  $G$ -типа антиферромагнитной и ферромагнитной компонент, тогда как в низкотемпературной фазе магнитная структура является только  $G$ -типа антиферромагнитной. Ферромагнитная компонента возникает вследствие неколлинеарности магнитных моментов ионов  $Co^{3+}$ , которые находятся в пирамидах в высокоспиновом состоянии, тогда как в октаэдрах – в низкоспиновом состоянии. Наличие антиферромагнитной компоненты в октаэдрической подрешетке обусловлено тем, что вакансии кислорода упорядочены частично

PACS: 75.30.Gw, 75.30.Et, 75.50.Ee

Слоистые перовскиты типа  $LnBaCo_2O_{5.5}$  ( $Ln$  – лантаноид) являются предметом интенсивных исследований, начиная с момента их открытия [1, 2]. Кристаллическая структура этих соединений характеризуется чередованием слоев ионов  $Ba^{2+}$  и  $Ln^{3+}$  вдоль оси  $c$  и чередованием слоев из пирамид  $Co^{3+}O_5$  и октаэдров  $Co^{3+}O_6$  вдоль  $a$ - или  $b$ -осей [3]. Вследствие упорядочения катионов  $Ba^{2+}$  и  $Tb^{3+}$  и вакансий кислорода элементарная ячейка описывается сверхструктурой типа  $a_p \cdot 2a_p \cdot 2a_p$  в рамках орторомбической пространственной группы  $Pm\bar{3}m$  [3]. Интерес к этим соединениям обусловлен тем, что они проявляют переходы металл – диэлектрик, антиферромагнетик – “ферромагнетик” [1–3]. Переход антиферромагнетик – “ферромагнетик” приводит к скачку электросопротивления в два раза и сопровождается большим магниторезистивным эффектом [4]. Причина связи между магнитными и электротранспортными свойствами в этом классе материалов все еще является предметом дискуссий. Частично это связано с тем, что “ферромагнитная” фаза является преимущественно антиферромагнитной и малая ферромагнитная компонента часто не выявляется при нейтронографических исследованиях поликристаллических образцов [5, 6].

В настоящее время имеется несколько моделей, описывающих магнитную структуру кобальтитов  $LnBaCo_2O_{5.5}$  [5–11]. В работах [8, 12] на основании нейтронографических исследований монокристаллов была предложена неколлинеарная модель, описывающая магнитную структуру как в низкотемпературной, так и высокотемпературной магнитных фазах. Согласно [8, 12], ионы  $Co^{3+}$  в октаэдрах находятся в низкоспиновом состоянии. В работах [5, 6] было предположено, что истинная симметрия элементарной ячейки более низкая (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) и возникает сверхструктура типа  $2a_p \cdot 2a_p \cdot 2a_p$ . В этой модели ионы кобальта в пирамидальных и октаэдрических позициях занимают по 2 неэквивалентных сайта, и в высокотемпературной фазе предложена коллинеарная ферромагнитная структура [5]. Однако “ферромагнитная” фаза была обнаружена в быстроохлажденном  $TbBaCo_2O_{5.46}$ , в котором наблюдалась простая сверхструктура типа  $a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$  с небольшими орторомбическими искажениями [10]. Этот состав является “ферромагнитным” ниже  $T_N = 240$  К и не проявляет перехода в чисто антиферромагнитную фазу. Кроме того, в работе [12] при нейтронографических исследованиях на монокристаллах не удалось выявить сверхструктуру типа  $2a_p \cdot 2a_p \cdot 2a_p$ .

Интересные свойства были обнаружены при незначительном замещении ионов кобальта ионами  $Fe^{3+}$  в системе  $TbBaCo_{2-x}Fe_xO_{5.5}$  [4, 13]. При  $x \leq 0.1$

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

<sup>2)</sup> F. Yokaichiya.

сохранялась орторомбическая фаза со сверхструктурой типа  $a_p \cdot 2a_p \cdot 2a_p$ , тогда как при  $x > 0.1$  наблюдался переход из орторомбической в тетрагональную фазу ( $P4/mmm$ ). В интервале  $0 < x \leq 0.1$  с ростом концентрации ионов железа температура перехода в парамагнитное состояние повышалась, а в низкотемпературное, антиферромагнитное – понижалась. Температурный гистерезис, возникающий при переходе антиферромагнетик – “ферромагнетик”, увеличивался с 3 до 40 К. Наблюдалось резкое уменьшение магниторезистивного эффекта вблизи перехода антиферромагнетик – “ферромагнетик”, хотя соответствующий скачок электропроводности даже увеличивался. При переходе в тетрагональную фазу спонтанная намагниченность исчезала, и температура перехода в парамагнитное состояние неожиданно резко уменьшалась [4].

Чтобы выяснить причины подобного поведения, мы провели нейтронографическое исследование состава  $x = 0.1$ . Образец номинального состава  $TbBaCo_{1.9}Fe_{0.1}O_{5+\gamma}$  был получен путем смешивания простых оксидов  $Tb_6O_{11}$ ,  $BaCO_3$ ,  $CoO$  и  $Fe_2O_3$ , взятых в стехиометрическом соотношении, в планетарной мельнице фирмы RETSCH. Синтез проведен при температуре  $1150^\circ C$  на воздухе с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью  $50^\circ C$  в час. Измерения намагниченности проведены на СКВИД-магнитометре MPMS-5 в диапазоне температур 5–350 К. Нейтронографические исследования проведены в Ханн-Мейтнер институте (Берлин, Германия) на порошковом дифрактометре высокого разрешения E9 (FIREPOD) с длиной волны  $1.79 \text{ \AA}$ . Измерения были проведены сначала при температуре 315 К, затем при 215 и 130 К. Уточнение кристаллической и магнитной структур было проведено с использованием программы FullProf [14]. На рис.1 приведены результаты измерения  $ZFC$  (измерения проведены при нагреве после охлаждения без поля) и  $FC$  (измерения проведены при нагреве после охлаждения в поле) намагниченностей в поле 500 Э. Кривые  $ZFC$  и  $FC$  не совпадают в интервале температур 5–300 К. При 300 К на обеих зависимостях наблюдался острый максимум, который соответствует переходу в парамагнитное состояние. В районе 170–200 К спонтанная намагниченность резко увеличивается с повышением температуры, как это видно из поведения  $FC$  намагниченности. При этом кривая  $ZFC$  намагниченности почти не меняется, что может быть в случае очень большой магнитной анизотропии. Нейтронографические исследования в парамагнитной фазе при температуре 315 К показали, что образец состоит из двух перовскитных фаз с близки-

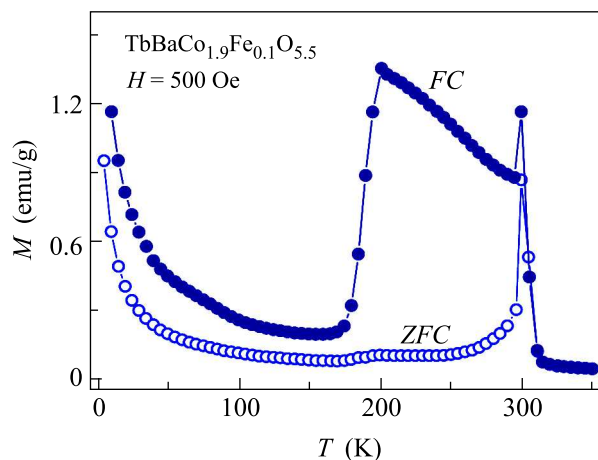


Рис.1. Температурные зависимости намагниченности  $TbBaCo_{1.9}Fe_{0.1}O_{5+\gamma}$ , полученные в режимах  $FC$  и  $ZFC$

ми параметрами элементарной ячейки. Содержание фаз 90% и 10%. Структурный анализ показывает, что основная фаза является орторомбической, пространственная группа  $Pmnm$ , и описывается сверхструктурой типа  $2a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$  вследствие упорядочения вакансий кислорода и ионов бария и тербия. Мы не обнаружили рефлексов, которые бы указывали на образование сверхструктуры типа  $2a_p \cdot 2a_p \cdot 2a_p$ . Тем не менее мы провели уточнение кристаллической структуры при 315 К в пространственной группе  $Pmna$  со сверхструктурой типа  $2a_p \cdot 2a_p \cdot 2a_p$ , воспользовавшись исходными данными, взятыми из работы [6]. Однако факторы достоверности оказались значительно худшими, чем в случае использования пространственной группы  $Pmnm$  ( $2a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$ ).

Уточнение кристаллической структуры при других температурах проводилось только в рамках пространственной группы  $Pmnm$ . Вторая фаза имеет параметры ячейки, близкие к первой. Так как содержание этой фазы незначительно, трудно точно определить ее симметрию. Наилучшие факторы достоверности для второй фазы были получены с использованием орторомбической пространственной группы  $Pmnm$  с очень близкими параметрами  $a$  и  $b$ , в которой существует сверхструктура типа  $a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$ . На рис.2 представлены измеренный и рассчитанный профили нейтронограммы при температуре 130 К. Результаты уточнения кристаллической и магнитной структур при различных температурах приведены в таблице. С понижением температуры величина орторомбических искажений незначительно уменьшается, что связано с тем, что параметр  $b$  элементарной ячейки с изменением температуры практически не изменяется, в то время как параметр  $a$  заметно увеличивается. Из таблицы видно, что порядок в рас-

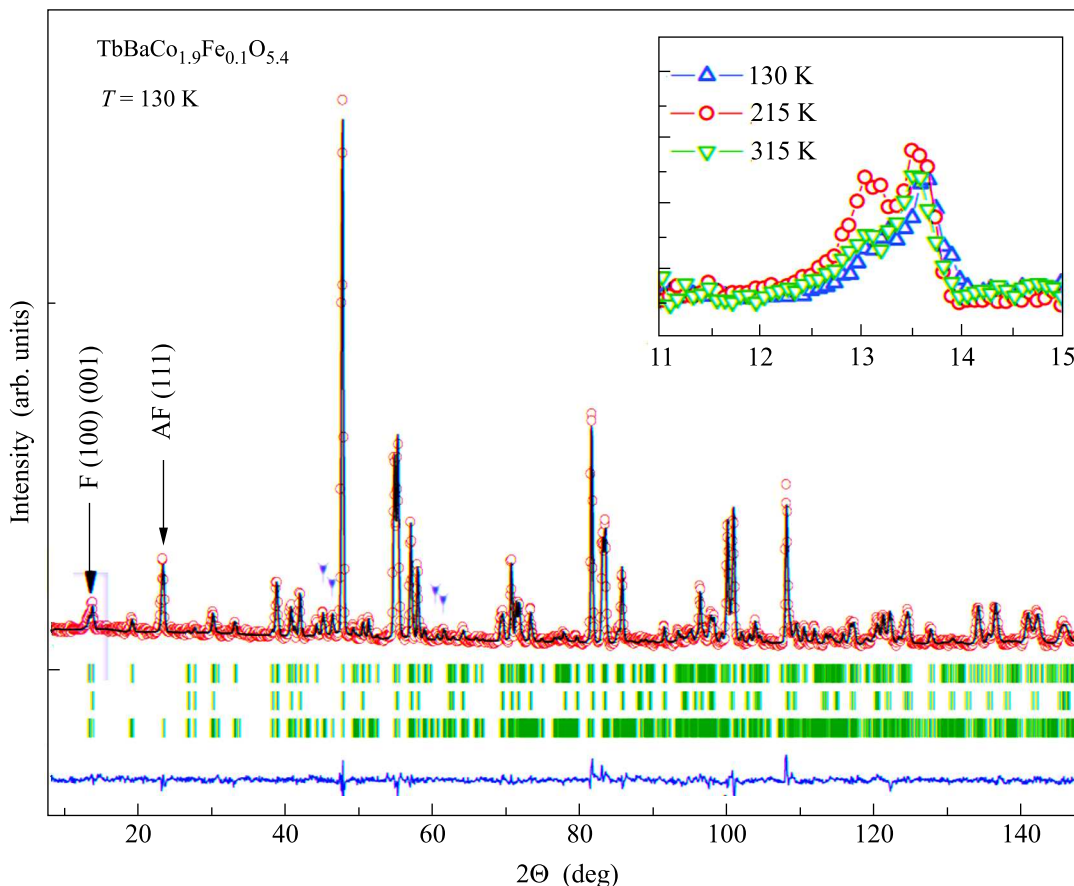


Рис. 2. Наблюдаемый и расчетный спектры дифракции нейтронов  $TbBaCo_{1.9}Fe_{0.1}O_{5+\gamma}$  при 130 К. Стрелки обозначают антиферромагнитные рефлексы. Вставка показывает температурное поведение рефлекса (100)

положении ионов  $Ba^{2+}$  и  $Tb^{3+}$  является практически полным. Имеется очень небольшая доля ионов, расположенных в антисайтовских позициях. Содержание кислорода соответствует химической формуле  $TbBaCo_{1.9}Fe_{0.1}O_{5.4}$ , что ниже значения 5.5. Вакансии кислорода возникают на позициях  $1b$ ,  $1d$  в октаэдрической подрешетке, тогда как подрешетка из пирамид остается полностью упорядоченной по типу сверхструктуры  $2a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$ . Благодаря этому эффекту, на месте октаэдров появляется довольно значительное количество пирамид  $CoO_5$ . Октаэдры существенно искажены, что обычно приписывают орбитальному упорядочению [15,16]. Расстояния  $Co-O$  в пирамидах также довольно заметно отличаются.

При понижении температуры до 215 К появляется ряд дополнительных рефлексов, которые описываются при условии, что магнитная ячейка удвоена по всем осям –  $2a_p \cdot 2a_p \cdot 2a_p$  (рис.2). Кроме того, при  $T = 215$  К наблюдался дополнительный вклад в рефлекс (100), который исчезал при понижении температуры до 130 К (вставка к рис.2). Вклад в рефлекс (100) соответствует ферромагнитной компо-

ненте, тогда как появление рефлексов (111), (311), (113), (331), (313) соответствует наличию антиферромагнитного упорядочения  $G$ -типа. Вклад в компоненту  $G$ -типа увеличивается при понижении температуры до 130 К, тогда как ферромагнитный вклад исчезает.

Такое поведение антиферромагнитной компоненты находится в резком контрасте с ситуацией в кобальтатах  $LnBaCo_2O_{5.5}$ , не содержащих ионов железа. В этих составах  $G$ -типа магнитная структура  $2a_p \cdot 2a_p \cdot 2a_p$  при понижении температуры переходит в антиферромагнитную структуру типа  $2a_p \cdot 2a_p \cdot 4a_p$  [5–11]. Уточнение магнитной структуры дает следующие величины магнитных моментов для антиферромагнитной компоненты  $G$ -типа при 215 К:  $1.9 \mu_B$  в подрешетке из пирамид и  $0.8 \mu_B$  в октаэдрической подрешетке. Ферромагнитная компонента характеризуется магнитным моментом  $0.9 \mu_B$ , направленным вдоль оси  $b$ . Все магнитные моменты лежат в плоскости  $(a, b)$ . При 130 К магнитные моменты, соответствующие  $G$ -типу антиферромагнитного упорядочения, увеличиваются до  $2.6 \mu_B$  в подрешетке из

пирамид и до  $0.9 \mu_B$  в подрешетке из октаэдров. Как уже отмечалось, октаэдры  $\text{CoO}_6$  и пирамиды  $\text{CoO}_5$  значительно искажены. В работах [15, 16] это связывалось с орбитальным упорядочением. Однако чтобы этот эффект реализовался, необходимо, чтобы ионы  $\text{Co}^{3+}$  находились в промежуточном спиновом состоянии, в котором они являются ян-теллеровскими, и чтобы перекрытие  $3d$ -орбиталей ионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $2p$ -орбиталей кислорода было не слишком большим. Однако фотоэмиссионные исследования выявили доминирующий характер ковалентной составляющей химической связи в этом классе кобальтитов. Данные, полученные в работе [17], находятся в соответствии с тем, что  $3d$ -электроны кобальта не локализованы даже в диэлектрической фазе. Поэтому искажения кислородных полиэдров вокруг ионов  $\text{Co}^{3+}$  могут быть обусловлены несоответствием ионных радиусов катионов, образующих структуру.

В отличие от обычных перовскитов подвижность октаэдров в слоистых структурах незначительная, поэтому искажения за счет поворотов октаэдров снимаются в весьма ограниченных пределах. При отклонении содержания кислорода от значения 5.5 должны появляться вакансии по кислороду и ионы двухвалентного кобальта. В работе [6] предполагается, что при содержании кислорода меньше, чем 5.5, вакансии кислорода упорядочиваются в сверхструктуру типа  $3a_p \cdot 3a_p \cdot 2a_p$ , которой соответствует значение кислородного индекса 5.44. Однако нам не удалось наблюдать ни одного рефлекса на нейтронограммах, который можно связать с такого типа упорядочением вакансий кислорода. Полученные результаты хорошо описываются в модели, когда вакансии кислорода статистически распределены по октаэдрической подрешетке. По-видимому, сверхструктура  $2a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$  остается стабильной вплоть до значения кислородного индекса 5.4. При большей концентрации вакансий упорядочение анионов кислорода разрушается и фазы типа  $2a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$  и  $a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$  сосуществуют, имея когерентные или полукогерентные границы. Возможно, очень малое орторомбическое искажение фазы типа  $a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$  обусловлено кристаллоструктурным сопряжением с фазой  $2a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$ , которая сильно искажена. Согласно нейтронографическим исследованиям, орторомбическая фаза типа  $a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$  может иметь содержание кислорода, близкое к значению 5.5 [10]. Эффект разупорядочения достигается за счет более высокой скорости охлаждения. Кроме того, в работе [8] показано, что модуляция типа  $3a_p$ , обнаруженная в монокристаллах состава  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ , не может быть обусловлена упорядочением вакансий кислорода.

$G$ -тип магнитного упорядочения в октаэдрической подрешетке существует как в “ферромагнитной”, так и в антиферромагнитной низкотемпературной фазах, в которой величина магнитных моментов растет с понижением температуры. Соотношение величины магнитных моментов в пентаэдрической и октаэдрической подрешетках в обеих магнитных фазах остается приблизительно одинаковым, 3:1, соответственно. Из уточнения кристаллической структуры (таблица) следует, что в октаэдрической подрешетке может быть до 20% пирамид. Поэтому естественно предположить, что в октаэдрах ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в низкоспиновом состоянии, а магнитный момент обусловлен ионами, находящимися в пирамидах. То, что ионы  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  находятся в пирамидах в высокоспиновом состоянии, а в октаэдрах в низкоспиновом, хорошо согласуется с величиной точки Нееля браунмиллерита  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  с  $T_N = 551 \text{ K}$ , в котором ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в высокоспиновом состоянии [18]. Согласно [5],  $T_N$  для  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  в два раза меньше и составляет 280 K. Магнитный момент ионов кобальта в пентаэдрах достигает значения  $2.6 \mu_B$  при 130 K, тогда как магнитный момент в октаэдрической подрешетке  $0.9 \mu_B$ , что согласуется со сделанным предположением. Важным вопросом являются причины появления ферромагнитной компоненты.

Рассмотрим обменные взаимодействия между ионами кобальта в пентаэдрической подрешетке. В этой подрешетке обменные взаимодействия являются ферромагнитными между пирамидами, обращенными друг к другу основаниями, и антиферромагнитными в случае взаимодействия через общий анион кислорода. Вдоль оси  $c$  половина взаимодействий является положительной, а другая половина – отрицательной, тогда как в случае плоскости  $(a, b)$  все взаимодействия являются отрицательными. Поэтому магнитная решетка является фрустрированной: ни одна из простых коллинеарных магнитных структур не удовлетворяет минимуму энергии. Наиболее выгодной становится неколлинеарная магнитная структура, в которой в плоскости  $(a, b)$  углы между магнитными моментами сильно отклоняются от  $180^\circ$ , как это было предложено в работе [8]. Легирование ионами железа приводит к стабилизации антиферромагнитной компоненты  $G$ -типа, которая, по всей видимости, является основной при всех температурах ниже  $T_N = 305 \text{ K}$ .

В отличие от ионов  $\text{Co}^{3+}$  обменные взаимодействия между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  являются сильными антиферромагнитными вдоль всех направлений в кристаллической решетке. Например, сильно искажен

ный  $LaFeO_3$  со структурой перовскита является антиферромагнетиком  $G$ -типа с точкой Нееля 750 К. Тогда как тетрагональный  $BiCoO_3$ , в котором ионы  $Co^{3+}$  находятся в высокоспиновом состоянии, являются антиферромагнетиком  $C$ -типа с  $T_N = 470$  К [19]. В  $BiCoO_3$  обменные взаимодействия вдоль оси  $c$  ферромагнитны. Поэтому ионы  $Fe^{3+}$  стабилизируют магнитную структуру  $G$ -типа в системе  $TbBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\gamma}$  и обе магнитные фазы имеют одинаковую антиферромагнитную компоненту. В работе [20] методом ЯМР было обнаружено, что ионы  $Co^{3+}$  в октаэдрической подрешетке находятся в низкоспиновом состоянии и дают два типа сигналов. Вероятно, это обусловлено неполным упорядочением вакансий кислорода, что ведет к различным локальным полям на ядрах ионов. Разупорядоченная по кислороду орторомбическая фаза типа  $a_p \cdot a_p \cdot 2a_p$  является "ферромагнитной" вплоть до гелиевых температур [10]. По-видимому, наличие небольшой спонтанной намагниченности при низких температурах (рис.1) обусловлено магнитными свойствами этой фазы.

Работа была выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Беларуси (проекты Ф07-120, Ф07М-031) и 6-ой Рамочной программы ЕС (грант # RII3-CT-2003-505925 (NMI3)).

1. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin et al., Appl. Phys. Lett. **71**, 1421 (1997).
2. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 3380 (1998).
3. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin et al., J. Solid State Chem. **142**, 247 (1999).
4. I. O. Troyanchuk, A. N. Chobot, D. D. Khalyavin et al., JETP **95**, 748 (2002).
5. V. P. Plakhty, Yu. P. Chernenkov, S. N. Barilo et al., Phys. Rev. B **71**, 214407 (2005).
6. D. D. Khalyavin, D. N. Argyriou, U. Amann et al., Phys. Rev. B **75**, 134407 (2007).
7. F. Fauth, E. Suart, V. Caignaert et al., Phys. Rev. B **66**, 184421 (2002).
8. M. Soda, Y. Yuasui, T. Fujita et al., J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1729 (2003).
9. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. Lett. **90**, 227201 (2000).
10. D. D. Khalyavin, I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper et al., J. Mater. Res. **17**, 838 (2002).
11. M. Soda, Y. Yuasui, and M. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2857 (2004).
12. M. Soda, Y. Yasui, Y. Kobayashi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 104708 (2006).
13. M. Kopcewicz, D. D. Khalyavin, I. O. Troyanchuk et al., J. Appl. Phys. **93**, 479 (2003).
14. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
15. Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo et al., Phys. Rev. B **61**, R13325 (2000).
16. E. Pomjakushina, K. Conder, and V. Pomjakushin, Phys. Rev. B **73**, 113105 (2006).
17. K. Takubo, J.-Y. Son, T. Mizokawa et al., Phys. Rev. B **73**, 075102 (2006).
18. J. Rodriguez, J. M. Gonzalez-Calbet, and J. C. Grenier, Solid State Comm. **62**, 231 (1987).
19. A. Belik, S. Iikubo, K. Kadama et al., Chem. Mater. **18**, 798 (2006).
20. H. Kubo, K. Zenmyo, M. Itoh et al., J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 581 (2004).