

Магнитный фазовый переход I рода в слоистых кобальтитах типа $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$

И. О. Троянчук¹⁾, М. В. Бушинский[°], В. М. Добрянский[°], Н. В. Пушкарев^{*}

[°] Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, 220072 Минск, Беларусь

[°] Белорусский государственный аграрный технический университет, 220023 Минск, Беларусь

^{*} Международный государственный экологический университет им. Сахарова, 220070 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 6 октября 2011 г.

После переработки 10 ноября 2011 г.

В слоистых кобальтитах типа $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ с разным содержанием кислорода обнаружен магнитный фазовый переход I рода из высокотемпературного “ферромагнитного” состояния в низкотемпературное антиферромагнитное. Переход может быть индуцирован внешним магнитным полем. Он сопровождается большим гистерезисом по полю (~ 10 Тл) и по температуре (~ 10 К). Уменьшение содержания иттрия ведет к чисто “ферромагнитному” поведению, а его увеличение – к чисто антиферромагнитному.

Сложные оксиды кобальта со структурой перовскита привлекают особое внимание вследствие реализации различных спиновых состояний иона Co^{3+} , а также наличия связи между магнитными и транспортными свойствами [1]. Например, в слоистых кобальтитах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (Ln – лантаноид) были обнаружены переходы металл–диэлектрик и антиферромагнетик–“ферромагнетик”. Последний сопровождается аномалиями транспортных свойств и гигантским магниторезистивным эффектом [2, 3]. Этот магниторезистивный эффект проявляется в монокристаллах только вдоль одной кристаллоструктурной оси [4] и имеет мало общего с изотропным колоссальным магнитосопротивлением в магнитных полупроводниках и манганитах. Ферромагнитная компонента в этом классе соединений не является следствием наличия ферромагнитных кластеров в антиферромагнитной матрице, так как она дает когерентный магнитный вклад в рассеяние нейтронов [5, 6]. Кроме того, переход антиферромагнетик–“ферромагнетик” имеет ярко выраженный кооперативный характер [4], что несовместимо с поведением системы кластеров. Однако, в отличие от магнитных полупроводников и манганитов [7], в кобальтитах вблизи точки Кюри не наблюдалось существенных аномалий электропроводности и большого магниторезистивного эффекта [8, 9]. Необходимо отметить, что полного ряда твердых растворов между фазами LnCoO_3 и $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ нет [10]. Поэтому можно утверждать, что номинальный состав $\text{Gd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_3$, исследованный в [11], на самом деле представляет собой смесь фаз GdCoO_3 и

$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Относительно недавно был получен другой класс аниондефицитных слоистых кобальтитов с химической формулой $\text{Sr}_3\text{LnCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ (приведенная формула – $\text{Sr}_{0.75}\text{Ln}_{0.25}\text{CoO}_{3-\gamma}$), причем редкоземельные ионы могут частично заменять ионы стронция, и наоборот [12–15]. Кристаллическая структура состоит из чередующихся аниондефицитных слоев $\text{CoO}_{4+\delta}$ и слоев из октаэдров CoO_6 , соприкасающихся вершинами. Этот класс соединений характеризуется высокой температурой магнитного упорядочения (до 360 К) [16–18]. Ниже температуры 360 К появляется спонтанная намагниченность, которая достигает максимального значения вблизи комнатной температуры, а затем плавно уменьшается вплоть до гелиевых температур [16–20]. Было высказано несколько гипотез, объясняющих аномальное температурное поведение намагниченности. В работе [21] предполагается, что при понижении температуры часть ионов Co^{3+} претерпевает переход из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Однако нейтронографические исследования не выявили аномального уменьшения магнитного момента при понижении температуры [19, 20, 22]. При всех температурах ниже точки магнитного упорядочения наблюдался G-тип антиферромагнитной структуры, тогда как ферромагнитного вклада не удалось достоверно зафиксировать вследствие его малости. Поэтому в работах [19, 20] было предположено, что аномальное поведение намагниченности обусловлено фазовым переходом из магнитного состояния со спонтанной намагниченностью в чисто антиферромагнитное состояние. Предполагалось, что переход является неполным вследствие химической неоднородности образцов. Однако в недавно появившейся

¹⁾ e-mail: troyan@physics.by

работе [23] была дана другая интерпретация перехода. В этой работе ферромагнитная компонента была определена путем нейтронографических исследований. В модели, предложенной в работе [23], аномальное поведение намагниченности связывалось с наличием слабой магнитной подрешетки в магнитной структуре коллинеарного ферримагнетика. В этой модели спонтанная намагниченность обусловлена наличием упорядочения ионов кобальта с разными координационными числами по кислороду в слое $CoO_{4+\delta}$, тогда как слой CoO_6 является чисто антиферромагнитным. Согласно [23] появление спонтанной намагниченности обусловлено разной температурной зависимостью магнитных моментов кобальта в разных подрешетках коллинеарного ферримагнетика.

В настоящей работе проведены исследования намагниченности образцов $Sr_3YCo_4O_{10.5+\delta}$ с разным содержанием кислорода, для которых условия синтеза оптимизированы. Обнаружено, что эти образцы проявляют магнитный фазовый переход I рода в низкотемпературное антиферромагнитное состояние, причем спонтанная намагниченность при низких температурах практически отсутствует.

Исследованные поликристаллические образцы $Sr_{3.2}Y_{0.8}Co_4O_{10.5+\delta}$, $Sr_3YCo_4O_{10.5+\delta}$ и $Sr_{2.6}Y_{1.4}Co_4O_{10.5+\delta}$ (в приведенной формуле $Sr_{1-x}Y_xCo_4O_{10.5+\delta}$ $x = 0.2; 0.25; 0.35$), были получены по обычной керамической технологии. Оксиды Y_2O_3 , CoO и карбонат $SrCO_3$ были смешаны в стехиометрическом соотношении в планетарной шаровой мельнице RETSCH (300 об./мин, 30 мин). Предварительный обжиг проводился при $1000^\circ C$ в течение 2 ч. Полученный продукт был измельчен (RETSCH, 300 об./мин, 30 мин). Окончательный синтез проводился при $1200^\circ C$ в течение 8 ч. Скорость охлаждения образцов составляла $80^\circ C/ч$ в интервале $1200-100^\circ C$. Часть полученного таким образом образца $Sr_3YCo_4O_{10.6+\delta}$ была нагрета до $1000^\circ C$, выдержана 30 мин и охлаждена до $200^\circ C$ в течение 30 мин (скорость охлаждения приблизительно $2000^\circ C$ в ч). При этом зафиксировано изменение массы образца, приблизительно соответствующее уменьшению содержания кислорода в образце на 2%. Еще одна часть медленно охлажденного образца была закалена с $900^\circ C$. Закалка привела к большей потере массы по сравнению с быстрым охлаждением. Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3М в $Si-K_\alpha$ -излучении, не выявил наличия посторонних фаз для всех образцов. Магнитные измерения проведены на универсальной установке измерения физических свойств Cryogenic

Ltd в магнитных полях до 14 Тл в интервале температур 5–320 К.

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности образца $Sr_3YCo_4O_{10.6+\delta}$, по-

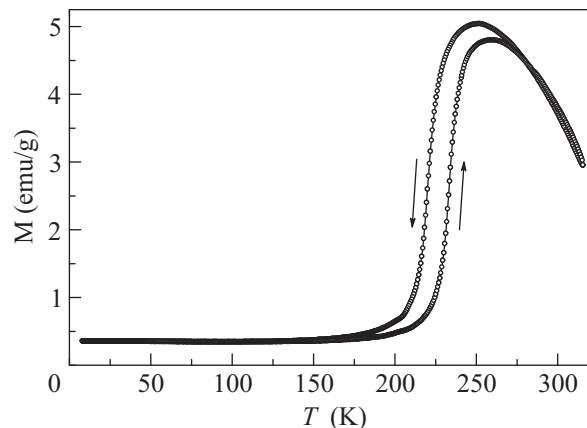


Рис. 1. Зависимость намагниченности от температуры образца $Sr_3YCo_4O_{10.5+\delta}$, полученного быстрым охлаждением от температуры $1000^\circ C$ ($H = 1$ Тл). Стелки указывают направление изменения температуры

лученного быстрым охлаждением. Измерения проведены в поле 1 Тл при нагреве и охлаждении. В интервале 200–260 К скорость охлаждения и нагрева составляла 0.5 К/мин, при других температурах – 1.5 К/мин. В интервале температур 210–240 К наблюдалось резкое увеличение (уменьшение) намагниченности с температурным гистерезисом 12 К. Такое температурное поведение намагниченности характерно для магнитного фазового перехода I рода типа порядок – порядок. На рис. 2 показаны полевые

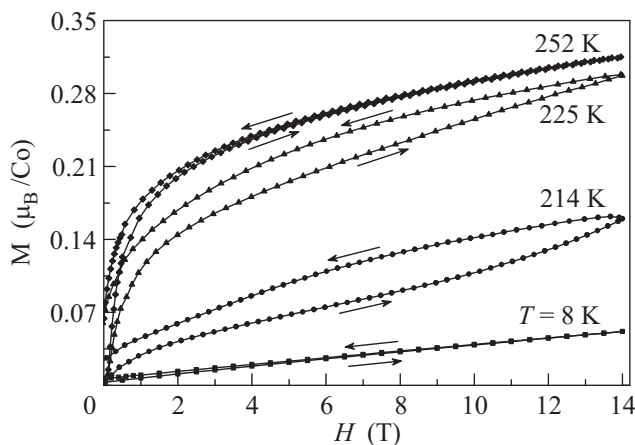


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности образца $Sr_3YCo_4O_{10.5+\delta}$, полученного быстрым охлаждением от температуры $1000^\circ C$

зависимости намагниченности. Намагниченность в высокотемпературной фазе не насыщается в полях до

14 Тл. Поэтому нельзя точно определить спонтанную намагниченность. Однако по оценке она составляет не менее $0.25 \mu_B$ на ион кобальта. В области температур, где происходит магнитное фазовое превращение, на полевых зависимостях намагниченности наблюдался аномальный рост восприимчивости в больших полях и большой гистерезис намагниченности по полю. Такое поведение намагниченности характерно для метаманетиков, т.е. веществ, в которых внешнее магнитное поле индуцирует другое фазовое состояние с большей намагниченностью. Переход является неполным вследствие того, что поля 14 Тл недостаточно для индуцирования однородного высокотемпературного фазового состояния. При низких температурах ($T < 150$ К) полевые зависимости намагниченности практически линейны по полю, как в антиферромагнетиках, а спонтанная намагниченность более чем в 30 раз меньше, чем в высокотемпературной фазе.

На рис. 3 представлена температурная зависимость намагниченности в поле 1 Тл окисленного

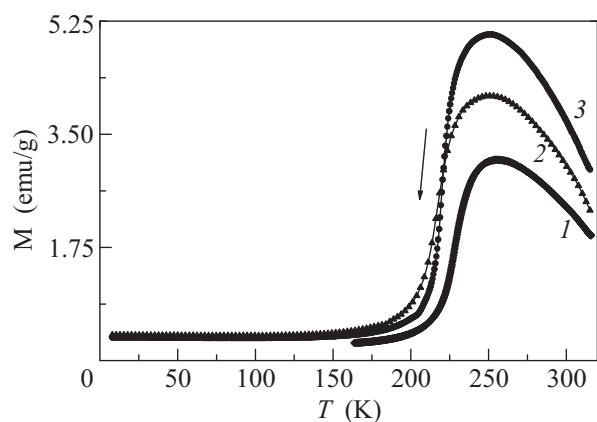


Рис. 3. Зависимость намагниченности от температуры для закаленного с 900°C (1) и медленно охлажденного (2) образцов $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ (охлаждение от температуры 1200°C со скоростью $80^\circ\text{C}/\text{ч}$) ($H = 1$ Тл). Для сравнения приведены данные для быстро охлажденного от температуры 1000°C образца (3)

образца, медленно охлажденного с $T = 1200^\circ\text{C}$ ($80^\circ\text{C}/\text{ч}$). Для этого образца с большим содержанием кислорода также наблюдался магнитный фазовый переход I рода приблизительно при той же температуре, что и для резко охлажденного. Однако переход в этом случае несколько более размыт по температуре, а намагниченность высокотемпературной фазы меньше, чем в случае резко охлажденного образца. Это подтверждается измерениями полевых зависимостей намагниченности.

В закаленном образце также наблюдался переход в чисто антиферромагнитное состояние. Однако спонтанная намагниченность высокотемпературной магнитной фазы в нем оказалась еще меньше, чем в случае медленно охлажденного образца. Следует отметить, что температура фазового перехода слабо зависела от условий получения образца, в отличие от намагниченности высокотемпературной фазы. Поэтому можно предположить, что на намагниченность высокотемпературной фазы влияет не только содержание кислорода, но и в большей степени структурно-магнитная двухфазность. Возможно, некоторая часть образца в зависимости от условий получения остается в чисто антиферромагнитном состоянии и при высоких температурах. Действительно, образец с большим содержанием иттрия ($\text{Sr}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{CoO}_{3-\gamma}$) демонстрировал чисто антиферромагнитное поведение, тогда как образец с меньшим содержанием иттрия оказался чистым “ферромагнетиком” (рис. 4).

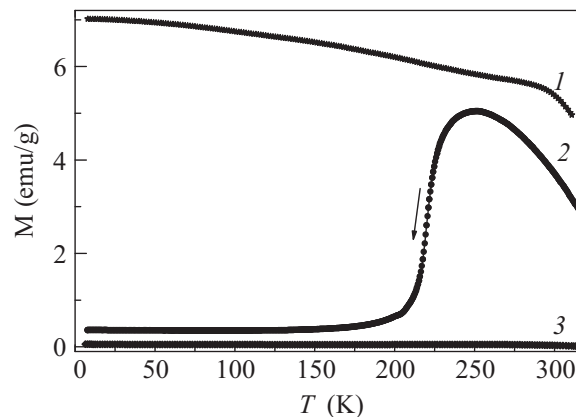


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности образцов $\text{Sr}_{3.2}\text{Y}_{0.8}\text{Co}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ (1), $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ (2) и $\text{Sr}_{2.6}\text{Y}_{1.4}\text{Co}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ (3) ($H = 1$ Тл)

Из результатов магнитных измерений, представленных в настоящей работе, можно сделать вывод о том, что поведение намагниченности образца $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$, обнаруженное в работах [16–20], связано с неоднородным распределением иттрия по образцу. По мере увеличения содержания иттрия чисто “ферромагнитное” поведение сменяется на чисто антиферромагнитное через промежуточные составы, которые проявляют магнитное фазовое превращение I рода антиферромагнетик–“ферромагнетик”.

Еще раз отметим очень сходное поведение магнитных свойств двух разных классов слоистых кобальтитов, $\text{SrLnCo}_4\text{O}_{10.5}$ и $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Оба класса слоистых кобальтитов проявляют переход антиферромагнетик–“ферромагнетик”, причем по-

ликристаллические образцы имеют приблизительно одинаковую спонтанную намагниченность в “ферромагнитной” фазе. По-видимому, это связано с тем, что “ферромагнетизм” обоих классов соединений обусловлен одинаковыми причинами. Следует отметить, что в обоих классах соединений переход антиферромагнетик–“ферромагнетик” может происходить в рамках номинального G-типа магнитной структуры без появления дополнительных магнитных рефлексов в низкотемпературной антиферромагнитной фазе [5, 19, 20, 23]. Такое поведение легко объяснить, предполагая, что магнитная структура ферромагнитной фазы является неколлинеарной с нескомпенсированным магнитным моментом, как в слабых ферромагнетиках. Симметричный анализ, запрещающий появление неколлинеарного ферромагнетизма в $LnBaCo_2O_{5.5}$, был выполнен в рамках орторомбической пространственной группы *Ptma* [24]. Вместе с тем тщательный рентгеноструктурный анализ дает основания полагать, что истинная симметрия является здесь моноклинной ($P211/a$) [25]. Необходимо отметить, что истинная симметрия $Sr_3YCo_4O_{10.5+\delta}$ также является моноклинной [16], а не орторомбической, в рамках которой был проведен симметричный анализ [23].

Итак, как показано в настоящей работе, образцы слоистых кобальтитов $Sr_3YCo_4O_{10.5+\delta}$ с различным содержанием кислорода проявляют фазовый переход I рода антиферромагнетик–“ферромагнетик”. Имеющиеся в литературе данные по магнитным свойствам системы $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\gamma}$ ($0.15 \leq x \leq 0.3$) можно объяснить, предполагая, что образцы состоят из трех магнитных фаз: чисто “ферромагнитной”, антиферромагнитной и фазы, в которой проявляется переход из антиферромагнитного в “ферромагнитное” состояние. Эти фазы отличаются содержанием иттрия.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант # Ф10P-053).

1. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов и др., УФН **179**, 837 (2009).
2. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin et al., J. Solid State Chem. **142**, 247 (1999).

3. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 3380 (1998).
4. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. Lett. **90**, 227201 (2003).
5. I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, and F. Yokaichiya, JETP Lett. **87**, 541 (2008).
6. D. D. Khalyavin, D. N. Argyriou, U. Amann et al., Phys. Rev. B **75**, 134407 (2007).
7. Э. Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
8. И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, Д. В. Карпинский и др., Письма в ЖЭТФ **89**, 375 (2009).
9. R. Mahendiran and P. Schiffer, Phys. Rev. B **68**, 024427 (2003).
10. Д. Д. Халывин, А. П. Сазонов, И. О. Троянчук и др., Неорган. материалы **39**, 1264 (2003).
11. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, С. R. Michel и др., ФТТ **49**, 1427 (2007).
12. R. L. Withers, M. James, and D. J. Goossens, J. Solid State Chem. **174**, 198 (2003).
13. S. Y. Istomin, J. Grins, G. Swensson et al., Chem. Mat. **21**, 4012 (2003).
14. S. Y. Istomin, O. A. Drozhzhin, G. Svensson et al., Solid State Sci. **6**, 539 (2004).
15. D. J. Goossens, K. F. Wilson, M. James et al., Phys. Rev. B **69**, 134411 (2004).
16. S. Ishiwata, W. Kobayashi, I. Terasaki et al., Phys. Rev. B **75**, 220406(R) (2007).
17. S. Fukushima, T. Sato, D. Akahoshi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 064706 (2009).
18. A. Baszczuk, S. Kolesnik, B. Dabrowski et al., Phys. Rev. B **76**, 134407 (2007).
19. I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, A. P. Sazonov et al., J. Mater. Sci. **44**, 5900 (2009).
20. I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, V. M. Dobryanskii et al., J. Exp. Theor. Phys. **108**, 428 (2009).
21. S. Kimura, Y. Maeda, T. Kashiwagim et al., Phys. Rev. B **78**, 180403(R) (2008).
22. D. V. Sheptyakov, V. Yu. Pomjakushin, O. A. Drozhzhin et al., Phys. Rev. B **80**, 024409 (2009).
23. D. D. Khalyavin, L. C. Chapon, E. Suard et al., Phys. Rev. B **83**, 140403(R) (2011).
24. V. P. Plachty, Y. P. Chernenkov, S. N. Barilo et al., Phys. Rev. B **71**, 214407 (2005).
25. J. Padilla-Pantoja, C. Frontera, O. Castano et al., Phys. Rev. B **81**, 132405 (2010).