

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЕРОВСКИТАХ $\text{TbBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\gamma}$

И. О. Троянчук, А. Н. Чобот, Д. Д. Халявин*

*Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси
220072, Минск, Республика Беларусь*

*Р. Шимчак**, Г. Шимчак***

*Институт физики Польской академии наук
02-668, Варшава, Польша*

Поступила в редакцию 6 мая 2002 г.

Проведены исследования транспортных, магнитных и упругих свойств $\text{TbBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\gamma}$. Показано, что эти соединения в орторомбической фазе ($x < 0.12$) проявляют переходы первого рода металл–диэлектрик и антиферромагнетик–слабый ферромагнетик, тогда как в тетрагональной фазе ($x > 0.12$) эти переходы отсутствуют. В концентрационных пределах орторомбической фазы допирование железом стабилизирует слабоферромагнитную фазу. Однако тетрагональная фаза является антиферромагнитной. Предполагается, что в орторомбической фазе кислородные вакансии упорядочены, а в тетрагональной — разупорядочены. Исследования модуля Юнга, магнитострикции, эффектов давления и замещения изотопов кислорода O^{16} на O^{18} указывают на слабую связь между магнитными превращениями и кристаллической решеткой.

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Vn, 75.50.Dd

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к соединениям типа $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\gamma}$ (Ln — лантаноид) обусловлен резко выраженной связью магнитного состояния с электропроводностью и наличием таких переходов как металл–диэлектрик, зарядовое и орбитальное упорядочения. Эти соединения были получены недавно [1–4] и сразу привлекли внимание многих исследователей [5–9]. В результате рентгеноструктурных и электронномикроскопических исследований было установлено, что ионы Ln и Ba упорядочены таким образом, что плоскости, заполненные ионами Ba или Ln, чередуются вдоль направления [100]. Структура является перовскитоподобной, производной от структуры типа $\text{YBa}(\text{CuFe})\text{O}_5$ [10]. Содержание кислорода может варьироваться от 5 до 5.6 в зависимости от способа получения [11]. Образцы $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (Ln = Gd, Tb, Y, Ho) при нагреве проявляют следующую последовательность переходов: при T_i появля-

ется спонтанная намагниченность, при T_N спонтанная намагниченность исчезает, и при T_{MI} наблюдается переход металл–диэлектрик. При T_i обнаружен скачок электропроводности и большой магниторезистивный эффект [2]. Природа фазовых превращений является предметом дискуссии. Высказано предположение, что при T_i и T_{MI} меняется спиновое состояние ионов кобальта [6, 7]. Для понимания механизма этих превращений необходимы дальнейшие исследования. Известно, что свойства манганитов можно сильно модифицировать, замещая ионы марганца другими ионами [12]. Поэтому мы решили провести исследование образцов кобальтитов, замещенных ионами железа. Выбор ионов железа обусловлен тем, что свойства неупорядоченных перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3-\gamma}$ и $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\gamma}$ весьма чувствительны к этому виду замещений [13].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы были получены из смеси оксидов и карбонатов Tb_6O_{11} , BaCO_3 , Co_3O_4 и Fe_2O_3 высокой

*E-mail: troyan@ifftp.bas-net.by

**R. Szymczak, H. Szymczak

чистоты, взвешенных в желаемом соотношении. После предварительного обжига при 900°C таблетки тщательно перетирались в агатовой ступке. Синтез проводился при 1150°C на воздухе. Для оптимизации содержания кислорода выбран режим охлаждения со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{ч}$. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3 при K_α -излучении Co. Содержание кислорода контролировалось с помощью химического и термогравиметрического анализов. Магнитострикция измерялась путем наложения тензометрических датчиков. Магнитные измерения выполнены на коммерческом вибрационном магнитометре типа Foner. Электропроводность измерялась стандартным четырехконтактным методом. Контакты формировались путем ультразвукового нанесения индия. Измерения упругих свойств выполнены резонансным методом в области звуковых частот на образцах цилиндрической формы длиной 40–50 мм и диаметром 5 мм. Замещение изотопов кислорода O^{16} на O^{18} проведено при 1100°C в течение 48 ч с охлаждением со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{ч}$. Для сравнения свойств использовался образец, термически обработанный в таких же условиях в потоке O^{16} .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ выявил, что образцы $\text{TbBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\gamma}$ являются однофазными вплоть до $x = 1$. Соединения с $x \leq 0.11$ орторомбически искажены (пространственная группа $R\bar{3}m$), тогда как при $x > 0.12$ — тетрагональные (пространственная группа $P4/mmm$). Образец с $x = 0.12$ состоит из смеси тетрагональной и орторомбической фаз. Согласно результатам химического и термогравиметрического анализов, содержание кислорода в образцах по мере замещения ионов кобальта на ионы железа постепенно уменьшается. Содержание кислорода в образце с $x = 1$ соответствует $\gamma = 0$. Результаты проведенных нами недавно мессбауэровских исследований этой системы с использованием изотопа Fe^{57} указывают на то, что ионы железа находятся в трехвалентном состоянии. В работе [10] обнаружено, что ионы железа в системе YBaCuFeO_5 также принимают трехвалентное значение, тогда как ионы меди находятся в двухвалентном состоянии. Поэтому мы полагаем, что замещение ионов Co^{3+} на ионы железа Fe^{3+} приводит к переходу части ионов Co^{3+} в двухвалентное состояние и появлению вакансий кислорода. По-видимому, конфигурация $\text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$ в

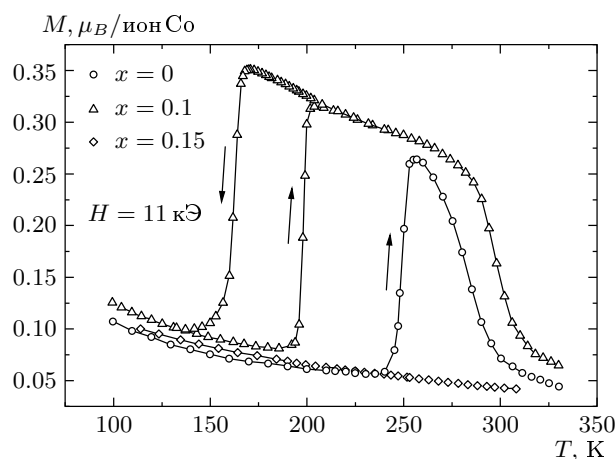


Рис. 1. Зависимость намагниченности от температуры для соединений $\text{TbBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\gamma}$

системе $\text{TbBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\gamma}$ термодинамически более устойчива, чем $\text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{3+}$.

На рис. 1 представлена зависимость намагниченности от температуры, измеренная для образцов с различным содержанием железа. Образец с $x = 0$ показывает наличие спонтанной намагниченности в температурном интервале 250–280 К. Гистерезис при измерениях в режимах нагрева и охлаждения составляет не более двух градусов, замещение ионов кобальта на ионы железа резко увеличивает температурный интервал существования спонтанной намагниченности. Появляется большой температурный гистерезис. Для образца с $x = 0.1$ обнаружено, что при нагреве спонтанная намагниченность появляется при $T_i = 195$ К и исчезает при $T_N = 302$ К, тогда как при охлаждении $T_i = 160$ К и $T_N = 302$ К. Максимальная величина спонтанной намагниченности для образцов с $x = 0$ и $x = 0.1$ приблизительно одинакова, и в расчете на ион кобальта соответствует $0.15\text{--}0.17\mu\text{B}$. Соединения с $x \geq 0.15$ в интервале температур 5–350 К не обладают спонтанной намагниченностью.

Вблизи температур T_i , T_N и T_{MI} зависимость электропроводности от температуры обнаруживает аномальное поведение (рис. 2). В окрестности T_i электропроводность скачком меняется в два раза, тогда как при T_{MI} — на порядок. В окрестности T_N аномальное поведение выражено слабо. Замещение ионов Co на ионы Fe в пределах орторомбической фазы ведет к незначительному изменению аномалий электропроводности при T_i и T_{MI} .

Вблизи перехода T_i для $x = 0$ наблюдается большой магниторезистивный эффект, величина кото-

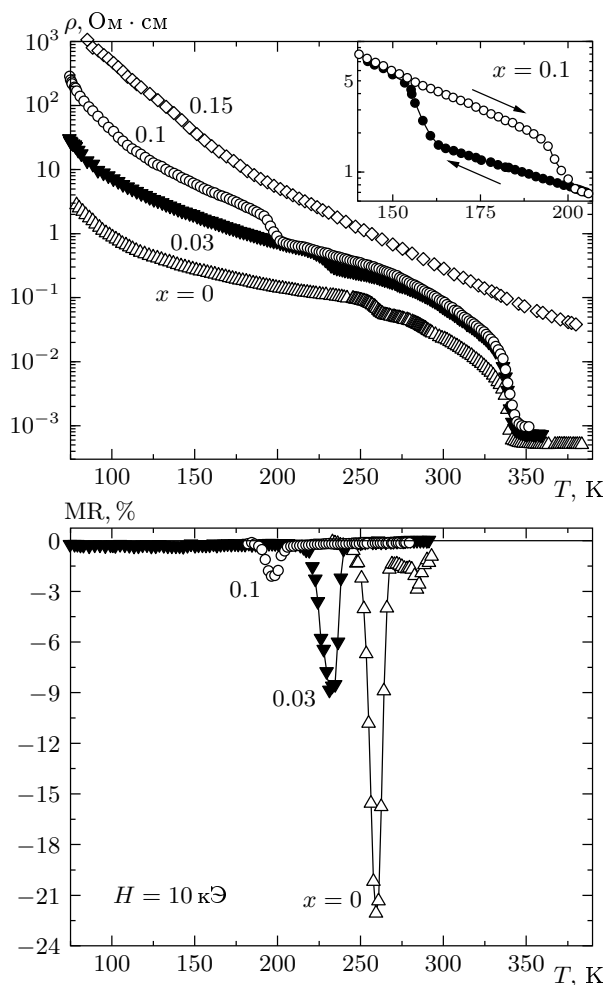


Рис. 2. Зависимости электропроводности и магнитосопротивления от температуры соединений $TbBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\gamma}$

рого постепенно уменьшается по мере замещения ионов кобальта на ионы железа (рис. 2). Вблизи T_N максимум магнитосопротивления выражен гораздо слабее.

На рис. 3 представлены результаты измерения намагниченности соединений с $x = 0$ в режиме нагрева. На рисунке видно, что внешнее давление сдвигает температуры T_i и T_N на 2–3 градуса. Приблизительно такой же величины эффект был обнаружен в случае исследования свойств образца, в котором атомы O^{16} были замещены изотопом O^{18} .

На рис. 4 представлены результаты измерения магнитострикции образца с $x = 0.1$ в температурном интервале, где основное магнитное состояние за-

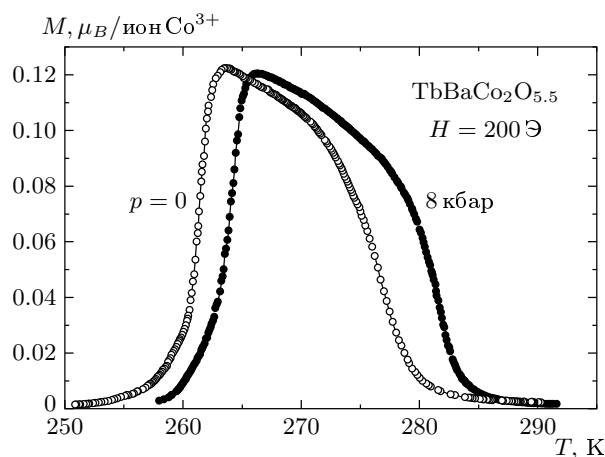


Рис. 3. Зависимости намагниченности от температуры, измеренные при $x = 0$, давлениях $P = 0$ и $P = 8$ кбар

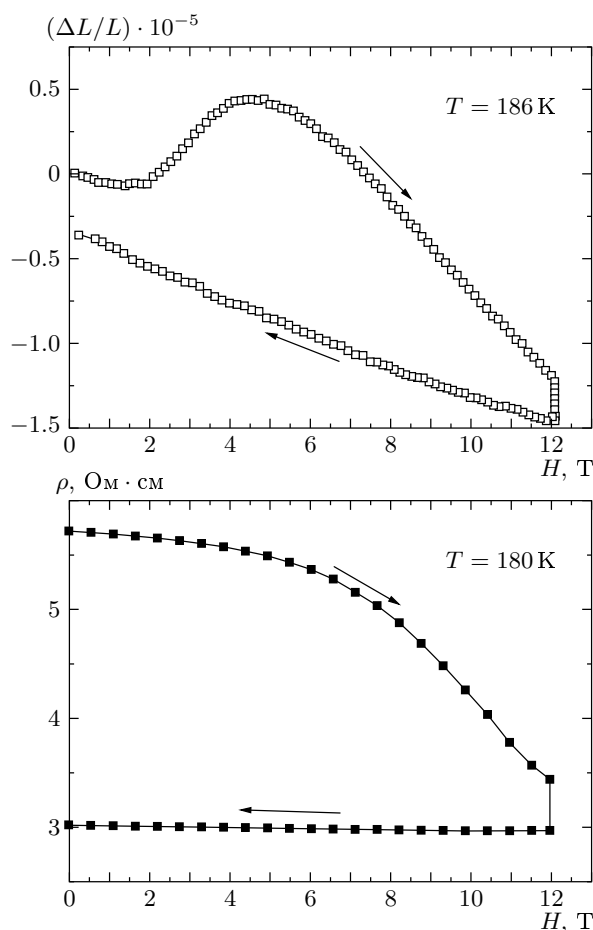


Рис. 4. Зависимости магнитострикции и электропроводности при $x = 0.1$ от величины магнитного поля

висит от магнитной предыстории. Сначала образец был охлажден до 80 К, а затем отогрет до 186 К, т. е. ниже температуры начала перехода в состояние со спонтанной намагниченностью. Внешнее магнитное поле индуцирует переход в состояние со спонтанной намагниченностью, сопровождающийся увеличением длины образца. Однако изменение линейных размеров относительно невелико, порядка 10^{-5} . Переход необратим по температуре, как и следует ожидать, так как измерения проводились в температурной области фазовой бистабильности. Измерения электропроводности в зависимости от магнитного поля проведены при $T = 180$ К (рис. 4). Магнитный переход ведет к уменьшению сопротивления. Вблизи перехода обнаружена сильная зависимость величины сопротивления от времени выдержки. Следует отметить, что в случае манганитов при метамагнитном переходе из зарядово-упорядоченной антиферромагнитной фазы в ферромагнитную также обнаружены большие релаксационные эффекты [14].

В работах [2, 3] показано, что магнитный переход при T_i сильно сдвигается в область низких температур при наложении внешнего магнитного поля. Этим и обусловлена большая величина магнитосопротивления. Однако замещение ионов кобальта на ионы железа приводит к стабилизации границ различных магнитных фаз (рис. 5). Мы установили, что внешнее магнитное поле величиной 5 Тл сдвигает высокотемпературную фазовую границу только на 6 градусов, что почти на порядок меньше, чем в случае не допированных железом соединений. Магнитная фазовая диаграмма $H-T$ для соединений с $x = 0.11$ в полях до 5 Тл представлена на рис. 5.

Результаты исследования модуля Юнга представлены на рис. 6. На температурной зависимости квадрата резонансной частоты образца с $x = 0$ обнаружено четко выраженное anomальное поведение при температуре перехода из диэлектрического состояния в металлическое вблизи $T_{MI} = 345$ К. Температурный гистерезис наблюдается около значений 4 К, что совпадает с данными, полученными из электрофизических измерений. Вблизи температуры T_i имеется довольно слабая аномалия, несовместимая с кристаллоструктурным фазовым превращением. Отсутствие кристаллоструктурных фазовых превращений при T_i было подтверждено также путем низкотемпературных рентгенографических исследований.

Обсудим экспериментальные результаты, полученные при исследовании фазовых переходов в системе $TbBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\gamma}$.

При T_i появляется магнитный момент, который в высокотемпературной фазе равен $0.15-0.17\mu_B$ на

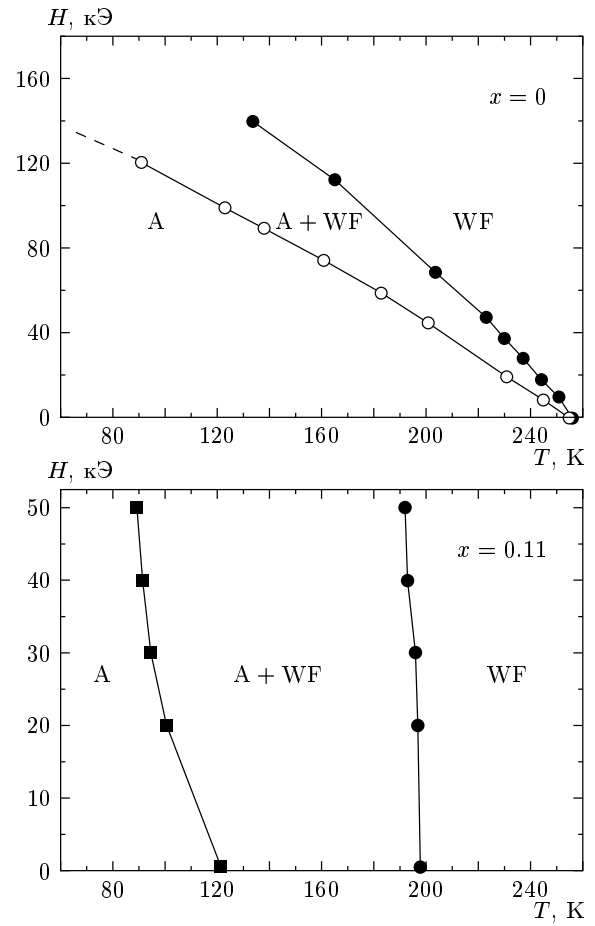


Рис. 5. Магнитные фазовые диаграммы для $x = 0$ и $x = 0.11$ (WF — слабый ферромагнетик, А — антиферромагнетик)

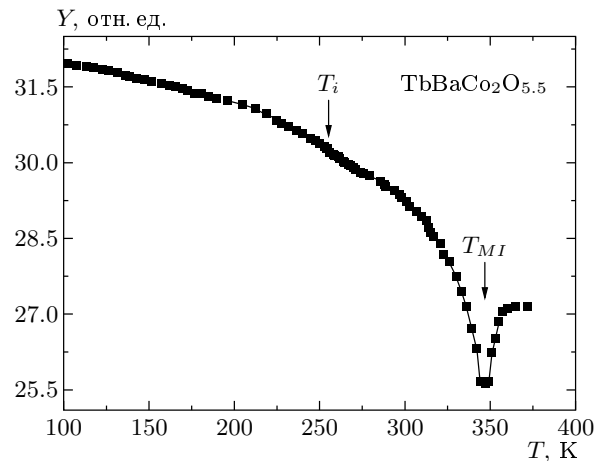


Рис. 6. Модуль Юнга для образца $TbBaCo_2O_{5.5}$ в зависимости от температуры

ион Co^{3+} . Это значение на порядок ниже, чем можно ожидать в случае ферромагнитного упорядочения ионов Co^{3+} , находящихся в промежуточном спиновом состоянии. Для промежуточного спинового состояния иона Co^{3+} магнитный момент должен быть около $2\mu_B$ на ион Co^{3+} . Известно, что сверхобменное взаимодействие Co^{3+} (промежуточное спиновое состояние)– O – Fe^{3+} является сильным и отрицательным [13, 15]. Рост T_N при замещении кобальта железом согласуется с этим фактом. Это означает, что магнитная структура в фазе со спонтанной намагниченностью является в основном антиферромагнитной. На наш взгляд, подобное поведение магнитных свойств можно ожидать в случае перехода типа Морина, т. е. перехода из антиферромагнитного состояния в слабоферромагнитное состояние Дзялошинского–Мория. Аналогичный переход наблюдался в DyFeO_3 [16]. Однако следует отметить, что в классических слабых ферромагнетиках типа ортоферритов, ортохромитов и ортоманганитов магнитный момент, как правило, в два-три раза меньше.

В тетрагональной фазе спонтанная намагниченность исчезает, несмотря на то что слабоферромагнитная фаза постепенно с увеличением содержания железа стабилизируется в концентрационном интервале существования орторомбической фазы. На наш взгляд, это означает, что магнитная структура в тетрагональной фазе меняется. Ранее с использованием методов электронной микроскопии было установлено, что в орторомбическом $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ кислородные вакансии упорядочены и образуют сверхструктуру типа $2 \times 1 \times 1$ [4]. Тетрагональная фаза $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.35}$ характеризуется также упорядочением вакансий и сверхструктурой типа $3 \times 3 \times 1$ [17]. В фазе $3 \times 3 \times 1$ слабоферромагнитное состояние стабильно во всем температурном интервале магнитного упорядочения. Поэтому мы полагаем, что в тетрагональной фазе с содержанием ионов железа $x > 0.12$ кислородные вакансии не упорядочены, что ведет к исчезновению слабоферромагнитного состояния.

Переход при T_i сильно связан с электропроводностью. Магнитосопротивление обусловлено сдвигом T_i под действием магнитного поля. Отсутствие сильных аномалий упругих свойств, параметров элементарной ячейки и небольшая магнитострикция свидетельствуют о том, что при T_i ни кристаллическая структура, ни орбитальное состояние ионов кобальта не меняются. Наиболее вероятно, что в металлической фазе выше T_{MI} относительно узкая $3d$ -зона, образованная преимущественно t_{2g} -орбиталями кобальта, и широкая кислородная $2p$ -зона перекрыва-

ются. Мы полагаем, что проводимость этого класса соединений ниже T_{MI} обусловлена возбуждением носителей заряда из широкой $2p$ -зоны в близко расположенную узкую $3d$ -зону. При T_i энергетический зазор между зонами уменьшается вследствие появления спонтанной намагниченности.

Слабое изменение электропроводности и небольшое магнитосопротивление при T_N являются неожиданными, потому что при T_i наблюдались резко выраженные аномалии магнитотранспортных свойств. Подобное поведение находится в резком контрасте со свойствами магниторезистивных манганитов, которые при магнитном упорядочении проявляют большой магниторезистивный эффект [14]. Поэтому мы полагаем, что при температурах выше T_N в высокотемпературной фазе сохраняется хорошо сформированный ближний магнитный порядок. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты измерения теплоемкости [18]. В этой работе обнаружено, что теплоемкость сравнительно слабо меняется при T_N .

В результате проведенного исследования показано, что замещение ионов кобальта на ионы железа является эффективным методом управления свойствами соединений класса $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5+\gamma}$ и ведет к резкому расширению температурной области существования спонтанной намагниченности, причем температура Нееля становится выше комнатной. Переход при T_i , скорее всего, является переходом типа Морина, т. е. переходом антиферромагнетик–слабый ферромагнетик. Скачок электропроводности вблизи T_i обусловлен появлением спонтанной намагниченности, что ведет к уменьшению энергетической щели между $3d$ - и $2p$ -зонами. В отличие от магниторезистивных манганитов семейство кобальтитов типа $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5+\gamma}$ не проявляет сильно выраженной связи между магнитным состоянием и кристаллической решеткой.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Ф00-223) и Польского комитета по науке (грант 5P03B01620).

ЛИТЕРАТУРА

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. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin et al., Phys. Rev. B **58**, 2418 (1998).
4. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin et al., J. Sol. St. Chem. **142**, 247 (1999).
5. T. Vogt, P. M. Woodward, P. Karen et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 2969 (2000).
6. Y. Moritomo, M. Takeo, X. J. Liu et al., Phys. Rev. B **58**, R13334 (1998).
7. D. Akahoshi and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jap. **68**, 736 (1999).
8. E. Suard, F. Fauth, and V. Caignaert, Physica B **276-278**, 254 (2000).
9. E. Suard, F. Fauth, V. Caignaert et al., Phys. Rev. B **61**, R11871 (2000).
10. W. Zhou, C. T. Lin, and W. Y. Liang, Adv. Mater. **5**, 735 (1993).
11. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin et al., J. Phys.: Condens. Matter **10**, 6381 (1998).
12. C. Martin, A. Maignan, F. Damay et al., J. Magn. Magn. Mat. **202**, 11 (1999).
13. V. G. Sathe, S. K. Paranjpe, V. Siruguri et al., J. Phys.: Condens. Matter **10**, 4045 (1998).
14. B. Raveau, C. Martin, A. Maignan, J. Alloy Comp. **275-277**, 461 (1998).
15. M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, J. Sol. St. Chem. **118**, 323 (1995).
16. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева и др., *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).
17. D. Akahoshi, Y. Ueda, J. Sol. St. Chem. **156**, 355 (2001).
18. N. V. Kasper, I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin et al., Phys. Stat Sol. (b) **215**, 697 (1999).