

## ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ( $0.3 \leq x \leq 0.54$ )

*Д. Д. Халывин\*, И. О. Троянчук, Н. В. Каспер*

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

*Г. Шимчак*

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

Поступила в редакцию 26 апреля 2001 г.

Показано, что медленно охлажденные образцы системы  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в концентрационном интервале  $0.3 < x < 0.46$  находятся в двухфазном состоянии. Одна из фаз характеризуется *O*-орторомбическими искажениями кристаллической решетки (*Pbnm*), характерными для ферромагнитных образцов с  $x \leq 0.3$ , другая фаза — тетрагональными (*P4/mmm*), характерными для образцов с  $x \geq 0.46$ . Тетрагональные искажения обусловлены упорядочением ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . В образцах, в которых ионы неодима и бария упорядочены ( $\text{Nd}_{1-y}\text{Ba}_{1+y}\text{Co}_2\text{O}_{6-\gamma}$  при  $-0.08 \leq y \leq 0.08$ ), выявлены переходы металл–диэлектрик и ориентационные магнитные фазовые превращения.

PACS: 72.15.Cd, 75.30.Kz, 75.50.Lk

В настоящее время замещенные ортокобальтиты редкоземельных элементов с общей химической формулой  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x^{2+}\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{Co}_x^{4+}\text{O}_3$  ( $\text{Ln}$  — лантаноид,  $\text{A}$  — двухвалентный щелочноземельный элемент) привлекают большой интерес исследователей, поскольку их свойства во многом аналогичны свойствам замещенных ортоманганитов  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3$ , проявляющих эффект колоссального магнитосопротивления [1, 2]. В обоих классах перовскитов при увеличении содержания двухвалентных ионов наблюдается концентрационный переход в ферромагнитное металлическое состояние. Это послужило основанием для широкой интерпретации магнитных свойств этих соединений в терминах двойного обмена [1, 2]. Исходя из теории двойного обмена, де Жен [3] показал, что концентрационный переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное в  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  при  $0 < x < 0.2$  должен проходить через неколлинеарное состояние. Альтернативной точкой зрения на механизм данного концентрационного перехода является модель, согласно которой

в интервале концентрационного перехода система разбивается на области с различным магнитным упорядочением [4, 5]. В настоящее время получены экспериментальные доказательства существования магнитного фазового расслоения в манганитах [6]. Имеется также ряд теоретических работ, посвященных данному вопросу [7, 8]. Гораздо меньше изучены концентрационные фазовые превращения в замещенных ортокобальтитах. Исходные соединения  $\text{LnCoO}_3$  представляют собой пример оксидных систем, в которых наблюдается переход между спиновыми состояниями ионов. Величина расщепления *3d*-уровней кобальта кристаллическим полем лигандов в этих соединениях близка к внутриатомной обменной энергии. Поэтому с ростом температуры происходит термическое возбуждение ионов трехвалентного кобальта из низкоспинового состояния,  $t_{2g}^6 e_g^0$  ( $S = 0$ ), в промежуточное,  $t_{2g}^5 e_g^1$  ( $S = 1$ ), или в высокоспиновое состояние,  $t_{2g}^4 e_g^2$  ( $S = 2$ ), следствием чего является диамагнитное поведение при низких температурах и парамагнитное при высоких [1]. В работе [9] показано, что замещение неодима барием в системе  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ведет к концентрационному превращению из диамагнитного

\*E-mail: khalyav@ifftp.bas-net.by

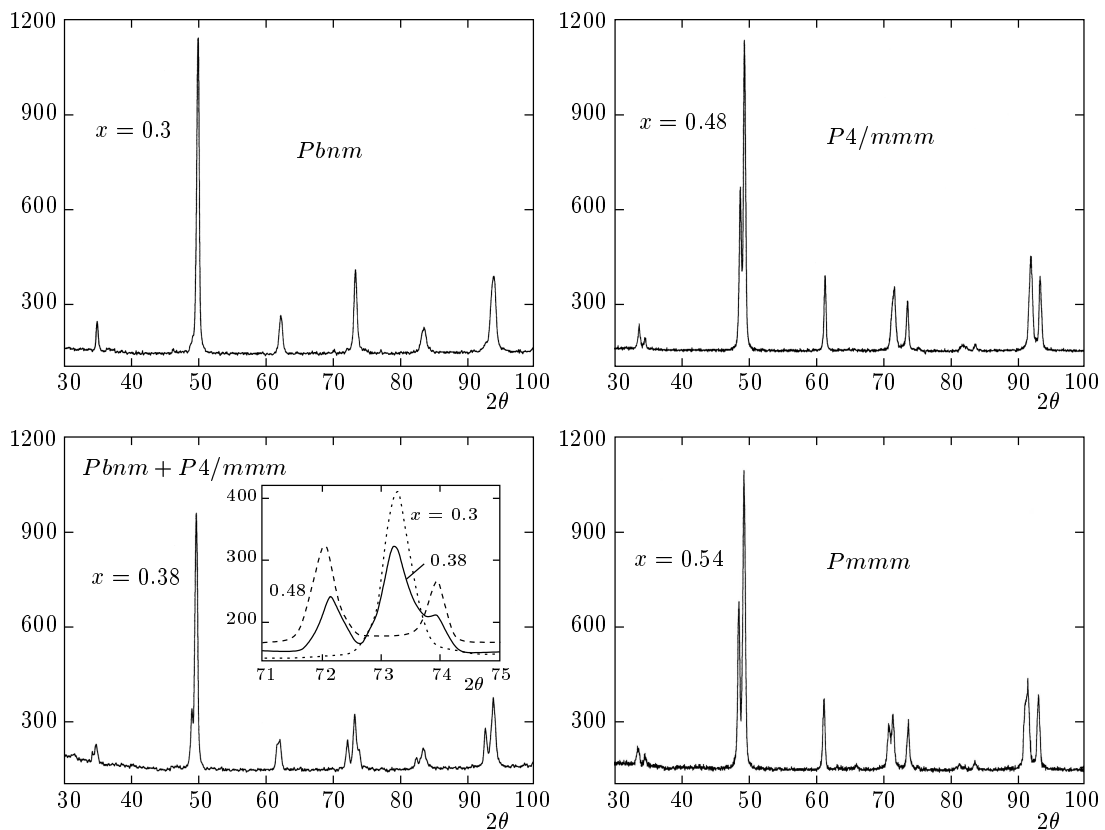


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы для некоторых составов серии  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ . Вставка демонстрирует концентрационную эволюцию мультиплета (200) в кубическом приближении

в ферромагнитное состояние, а затем из ферромагнитного в антиферромагнитное. Переход из диамагнитного состояния в ферромагнитное в этой системе, по-видимому, имеет те же особенности, что и аналогичный переход в хорошо изученной системе  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  [1]. А вот какой из возможных вариантов — неколлинеарная магнитная структура, состояние типа спинового стекла или двухфазное состояние — реализуется при переходе из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное, до настоящего времени не сообщалось. В связи с этим целью настоящей работы явилось установление механизма концентрационного превращения из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное в системе  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ .

Все образцы серии  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  ( $0.3 \leq x \leq 0.56$ , концентрация изменялась с шагом  $\Delta x = 0.02$ ) синтезировались по обычной керамической технологии из исходных оксидов и карбонатов марки ОСЧ, взятых в соответствующих пропорциях. Предварительный обжиг смеси проводился при температуре  $900^\circ C$ , а синтез — при температуре

$1100\text{--}1200^\circ C$  в течение 10 ч. После синтеза образцы медленно охлаждались ( $80$  град/ч) с целью обеспечения более полного вхождения кислорода в решетку. Чтобы установить эффект влияния содержания кислорода на свойства, ряд образцов был закален с высоких температур. Электропроводность измерялась стандартным четырехконтактным методом. Магнитные измерения выполнялись на коммерческом магнитометре типа Foner. Кристаллоструктурные исследования проведены на рентгеновском аппарате ДРОН-3 при  $K_\alpha$ -излучении  $Cr$ .

Согласно рентгеноструктурным данным,  $Nd_{0.7}Ba_{0.3}CoO_{3-\delta}$ , так же как исходное соединение  $NdCoO_3$  [9, 10], имеет  $O$ -орторомбически искаженную структуру перовскита с пространственной группой  $Pbnm$ . На рентгенограмме  $Nd_{0.68}Ba_{0.32}CoO_{3-\delta}$  наряду с рефлексами, принадлежащими  $O$ -орторомбической фазе, наблюдаются линии, принадлежащие другой фазе. Интенсивность этих линий возрастает с увеличением содержания бария, в то время как интенсивность рефлексов, соответствующих  $O$ -орторомбической фазе, умень-

шается. Двухфазное состояние сохраняется вплоть до  $x = 0.44$ . Возникающая при  $x > 0.3$  вторая фаза имеет тетрагонально искаженную кристаллическую решетку пространственной группы  $P4/mmm$ , характерную для образцов с содержанием бария  $0.46 \leq x < 0.5$ . Таким образом, на основании рентгеноструктурных данных можно заключить, что система  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  в концентрационном интервале  $0.3 < x < 0.46$  разбивается на области с различными типами кристаллической структуры (рис. 1). Согласно работам [9, 11], тетрагональные искажения решетки в  $Nd_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  обусловлены пространственным упорядочением ионов  $Nd^{3+}$  и  $Ba^{2+}$ , подобным упорядочению ионов  $Y^{3+}$  и  $Ba^{2+}$  в соединении  $YBaFeCuO_5$  [12]. Упорядочение ионов позволяет рассматривать  $Nd_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  как индивидуальное соединение, химическую формулу которого следует писать в виде  $NdBaCo_2O_{6-\gamma}$ . В соответствии с рентгеноструктурными данными составы с упорядоченными ионами Nd и Ba при медленном охлаждении на воздухе (80 град/ч) являются однофазными при варьировании содержания Ba и Nd от  $Nd_{1.08}Ba_{0.92}Co_2O_{6-\gamma}$  до  $Nd_{0.92}Ba_{1.08}Co_2O_{6-\gamma}$  ( $Nd_{1-y}Ba_{1+y}Co_2O_{6-\gamma}$  при  $-0.08 \leq y \leq 0.08$ ). При этом в области  $-0.08 \leq y < 0$  составы характеризуются тетрагональными искажениями кристаллической решетки ( $P4/mmm$ ), а в области  $0 \leq y \leq 0.08$  — орторомбическими ( $Pmm$ ). Величина орторомбических искажений увеличивается с повышением содержания бария. Закалка с высоких температур значительно расширяет область гомогенности упорядоченной фазы. Нам удалось получить однофазный образец  $Nd_{1.34}Ba_{0.66}Co_2O_{6-\gamma}$  с тетрагональными искажениями кристаллической решетки, закалив его с  $T = 1000^\circ\text{C}$ . Этот факт, по-видимому, обусловлен увеличением дефицита кислорода в закаленных образцах, что, как известно, стабилизирует упорядочение редкоземельных ионов и бария в перовскитах [12].

Измерения намагниченности показали, что образец  $Nd_{0.7}Ba_{0.3}CoO_{3-\delta}$  обладает спонтанной намагниченностью  $M$  ниже критической температуры  $\sim 160$  К. Определить величину магнитного момента кобальтовой подрешетки ( $M_{Co}$ ) при низких температурах затруднительно вследствие отрицательной величины  $f-d$ -обмена, ориентирующего магнитный момент неодимовой подрешетки противоположно кобальтовой. Тем не менее, основываясь на полевой зависимости намагниченности, полученной при температуре жидкого гелия, можно оценить верхний предел  $M_{Co}$ . Величина спонтанной намагниченности образца с  $x = 0.3$  при  $T = 4.2$  К составляет

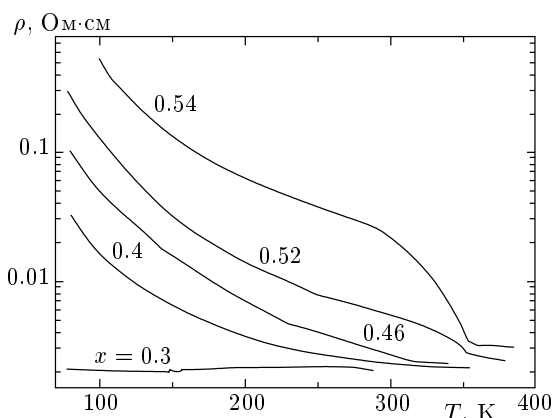


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления от температуры для образцов серии  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$

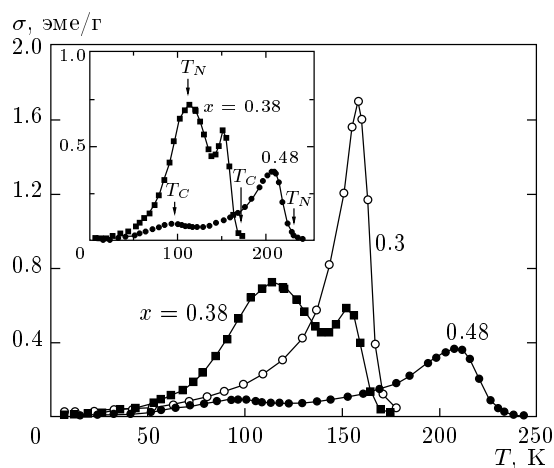


Рис. 3. Кривые температурной зависимости ZFC-намагниченности для образцов серии  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ , полученные в поле  $H = 100$  Э

$M = 0.5\mu_B/\text{форм.ед.}$  Если предположить, что при этой температуре неодимовая подрешетка упорядочена с магнитным моментом  $M_{Nd} = 1.4\mu_B$  (величина  $M_{Nd}$  получена из нейтронографических данных для соединения  $NdCoO_3$  [10] на один ион Nd), то для кобальтовой подрешетки получим значение  $M_{Co} = 1.4 \cdot 0.7 + 0.5 = 1.5\mu_B$  на один ион Co. Расчетная величина  $M_{Co}$  в предположении промежуточного спинового состояния ионов  $Co^{3+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $S = 1$ ) и низкоспинового состояния ионов  $Co^{4+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $S = 1/2$ ) составляет  $1.7\mu_B$  на один ион Co. Поэтому можно предположить, что часть ионов трехвалентного кобальта находится в низкоспиновом состоянии. С другой стороны, меньшая по сравнению с расчетной величина момента кобальтовой

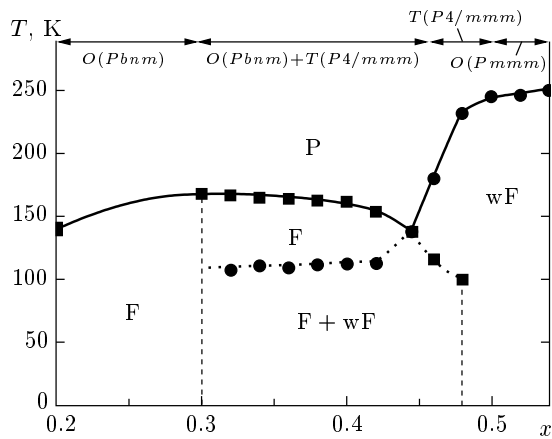


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма системы  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ : F — ферромагнетик, wF — слабый ферромагнетик, P — парамагнетик; ■ соответствуют  $T_C$ , ● —  $T_N$

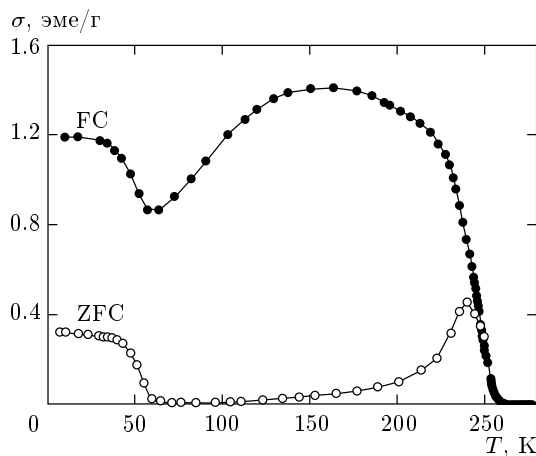


Рис. 5. Температурные зависимости FC- и ZFC-намагниченностей в поле  $H = 100$  Э для соединения  $Nd_{0.92}Ba_{1.08}Co_2O_{6-\gamma}$

подрешетки может быть обусловлена антиферромагнитным вкладом сверхобменного взаимодействия  $Co^{3+}-O-Co^{3+}$ , конкурирующим с ферромагнитным обменом  $Co^{3+}-O-Co^{4+}$ . Удельное сопротивление  $Nd_{0.7}Ba_{0.3}CoO_{3-\delta}$  при  $T = 77$  К имеет величину  $\rho = 2 \cdot 10^{-3}$  Ом·см и слабо увеличивается при повышении температуры, что характерно для металлов (рис. 2). При увеличении содержания бария свыше  $x = 0.3$  спонтанный магнитный момент постепенно уменьшается. Одновременно с уменьшением намагниченности происходит локализация носителей заряда, о чем свидетельствует концентрационный переход от металлического к активированному типу проводимости (рис. 2). Для образца  $Nd_{0.7}Ba_{0.3}CoO_3$

вблизи точки Кюри наблюдается пик намагниченности при измерениях в малых полях после охлаждения в отсутствие поля (zero field cooling, ZFC). Для образцов  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  с  $x > 0.3$  в низкотемпературной области ( $T \sim 130$  К) на кривой ZFC-намагниченности появляется аномалия, которая с ростом содержания бария преобразуется в четко выраженный дополнительный пик. Относительная величина обоих пиков меняется при увеличении концентрации бария (рис. 3). Из рентгеноструктурных данных следует, что в концентрационном интервале  $0.3 < x < 0.46$  система  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  находится в двухфазном состоянии. Очевидно, возникающий на кривой ZFC-намагниченности дополнительный пик при  $x > 0.3$  обусловлен появлением тетрагональной фазы, в которой ионы неодима и бария упорядочены. Результаты исследования магнитных свойств системы  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  могут быть наглядно представлены в виде фазовой диаграммы, показанной на рис. 4. Критическая температура для состава  $x = 0.2$  взята из работы [9], для остальных составов она определялась непосредственно из представленного эксперимента. Верхняя (сплошная) критическая линия, отделяющая парамагнитную область от магнитоупорядоченной, определена по началу перехода из парамагнитного в упорядоченное состояние. Нижняя (штриховая) линия отражает положение низкотемпературного максимума на кривой ZFC-намагниченности (рис. 3, вставка). В интервале концентраций  $0.3 < x < 0.4$  характерные температуры обеих фаз слабо меняются, тогда как интенсивность низкотемпературного пика намагниченности постепенно возрастает. Такое поведение магнитных свойств можно ожидать в том случае, когда химический состав фаз меняется слабо и изменение происходит за счет возрастания содержания тетрагональной фазы. В интервале  $0.42 < x < 0.46$  происходит инверсия, т.е. температура магнитного упорядочения фазы с упорядоченными ионами неодима и бария становится выше. Составы  $Nd_{1-y}Ba_{1+y}Co_2O_{6-\delta}$  обладают величиной спонтанной намагниченности не более  $0.15 \mu_B$  на один ион Co. В настоящее время природа спонтанной намагниченности в этих составах является предметом дискуссии. Возможно, упорядоченные по барию и неодиму фазы являются слабыми ферромагнетиками. В температурной области  $30 \text{ К} < T < 230 \text{ К}$  соединение  $Nd_{0.92}Ba_{1.08}Co_2O_{6-\delta}$  демонстрирует аномальное поведение намагниченности в слабых магнитных полях (рис. 5). По-видимому, это связано с ори-

ентационными магнитными переходами. Об этом свидетельствует тот факт, что намагниченность, измеренная после охлаждения в присутствии поля (field cooling, FC), может быть направлена противоположно направлению небольшого внешнего магнитного поля в интервале температур 60–200 К. Ориентационные переходы были детально изучены в редкоземельных ортоферритах  $RFeO_3$  [13]. В высокотемпературной области  $Nd_{0.92}Ba_{1.08}Co_2O_{6-\gamma}$  проявляет четко выраженный фазовый переход металл–диэлектрик (рис. 3), подобный тому, который наблюдался в  $GdBaCo_2O_{5.5}$  [11]. В работах [14, 15] показано, что орторомбические искажения кристаллической решетки и переход металл–диэлектрик в  $RBaCo_2O_{6-\delta}$  ( $R$  — редкоземельный ион либо  $Y$ ) тесно связаны с содержанием кислорода в этих соединениях и характерны для фазы  $O_{5.5}$ , в которой происходит упорядочение вакансий кислорода. По-видимому, отклонение катионного соотношения в  $NdBaCo_2O_{6-\gamma}$  в сторону увеличения содержания бария ведет к увеличению кислородной нестехиометрии и приближению  $\gamma$  к значению 5.5, аналогично тому как это происходит в  $RBaCo_2O_{6-\gamma}$  при уменьшении радиуса редкоземельного иона от  $Nd$  ( $\gamma = 0.3$ ) до  $Tb$  ( $\gamma = 0.5$ ) [14]. Таким образом, из полученных данных следует, что концентрационный переход из ферромагнитного состояния в слабоферромагнитное в  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  происходит через смешанное состояние, т. е. система разбивается на области с различными типами магнитного упорядочения. При этом различный магнитный порядок обусловлен различным химическим составом этих областей. Наиболее вероятно, фазовое расслоение происходит при температурах около 600°C, когда образец интенсивно взаимодействует с кислородом, что приводит к распаду твердых растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Ф99Р-038) и Польского комитета по науке (грант 5 P03В 016 20).

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Senaris-Rodriguez and J. B. Goodenough, *J. Sol. St. Chem.* **118**, 323 (1995).
2. Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mat.* **200**, 1 (1999).
3. P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
4. E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
5. И. О. Троянчук, *ЖЭТФ* **102**, 251 (1992).
6. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel et al., *Nature* **386**, 256 (1997).
7. S. Yunoki, A. Moreo, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 25, 5612 (1998).
8. Э. Л. Нагаев, *ФТТ* **40**, 2069 (1998).
9. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin, A. N. Chobot, G. M. Chobot, and H. Szymczak, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 6381 (1998).
10. Plaza, E. Palacios, J. Bartolome, S. Rosenkranz, C. Ritter, and A. Furrer, *Physica B* **234**, 632 (1997).
11. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak, and M. Baran, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3380 (1998).
12. L. Er-Rakho, C. Michel, Ph. Lacorre, and B. Raveau, *J. Sol. St. Chem.* **73**, 531 (1988).
13. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).
14. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, *J. Sol. St. Chem.* **142**, 247 (1999).
15. D. Akahoshi and Y. Ueda, *J. Sol. St. Chem.* **156**, 355 (2001).