

05,11

Антиферромагнитное упорядочение в РЗМ-кобальтите $GdCoO_3$

© В.А. Дудников^{1,2}, Д.А. Великанов^{1,3}, Н.В. Казак¹, С.Р. Michel⁴, J. Bartolome⁵, A. Arauzo⁶,
С.Г. Овчинников^{1,3}, Г.С. Патрин^{1,3}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ю. Решетнёва,
Красноярск, Россия

³ Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского государственного университета,
Красноярск, Россия

⁴ Departamento de Fisica, C.U.C.E.I., Universidad de Guadalajara,
Guadalajara, Jalisco, Mexico

⁵ Instituto de Ciencia de Materiales de Aragon. CSIC-Universidad de Zaragoza
Departamento de Fisica de la Materia Condensada,
Zaragoza, Spain

⁶ Servicio de Instrumentacion Cientifica–Area de Medidas Fisicas, Universidad de Zaragoza,
Zaragoza, Spain

E-mail: slad63@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 2011 г.)

Измерены температурные и магнитопольевые зависимости статической намагниченности поликристаллического кобальтита $GdCoO_3$. Исследованы магнитные свойства образца $GdCoO_3$ в парамагнитном и антиферромагнитном состояниях. Построена магнитная фазовая диаграмма. Оценены значения обменного поля между подрешетками Gd–Gd и поля анизотропии.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН РАН 3.1 „Сильные электронные корреляции“, гранта РФФИ 09-02-00171-а, Федерального Агентства по Науке и Инновациям (Роснаука) грант № МК-5632.2010.2.

1. Введение

Вопросы о природе и степени устойчивости электронных состояний в кобальт-оксидных соединениях до сих пор остаются предметом обсуждений и дискуссий. Редкоземельные кобальтиты на основе $LnCoO_3$, где $Ln = La$, лантаниды или иттрий с валентной формулой $Ln^{3+}Co^{3+}O_3^{2-}$ могут рассматриваться в качестве модельных материалов для исследования роли сильных электронных корреляций, гибридизации, зарядового, орбитального и спинового упорядочения в формировании электронных состояний. В данных оксидах ион кобальта не имеет определенной мультиплетности и может иметь различные спиновые состояния: низкоспиновое ($LS, S = 0, t_{2g}^6 e_g^0$), промежуточнospиновое ($IS, S = 1, t_{2g}^5 e_g^1$) или высокоспиновое ($HS, S = 2, t_{2g}^4 e_g^2$) [1]. Конкуренция между этими состояниями приводит к особенностям магнитных, электрических и структурных свойств кобальтитов.

Как и многим другим оксидам, редкоземельным кобальтитам свойственно наличие нестехиометрии по кислороду, приводящее к тому, что ион кобальта может иметь не только различные спиновые состояния при фиксированной валентности, но и различную валентность, что еще более усложняет изучение данных соединений. В настоящее время уже надежно установлено, что в $LaCoO_3$ при нулевой температуре реализуется низкоспиновое немагнитное основное состояние ионов

кобальта [2]. Оно отделено небольшой спиновой щелью ~ 150 К от магнитного состояния, что приводит к парамагнитным свойствам при $T > 50$ К.

Стабилизировать LS -состояние в этих состояниях можно с помощью уменьшения длины связи Co–O, что достигается понижением температуры, внешним давлением [3–5] или заменой лантана на другой редкоземельный элемент с меньшим ионным радиусом [6]. Именно это и происходит в $GdCoO_3$, где Co^{3+} при низких температурах имеет $S = 0$ и $L = 0$.

В кобальтитах с заменой лантана на другой редкоземельный элемент помимо проблемы спинового состояния ионов Co^{3+} интерес представляет изучение вкладов в физические свойства кобальтитов, привносимых магнетизмом самих редкоземельных элементов. В отсутствие магнитных моментов ионов Co^{3+} , магнетизм $GdCoO_3$ при низких температурах может быть обусловлен упорядочением магнитных моментов Gd. Ранее магнитные свойства $GdCoO_3$ описывались нами в работах [7,8] в парамагнитной области при $T > 4.2$ К. Была оценена парамагнитная температура Кюри $\Theta_c = -6$ К, однако антиферромагнитное состояние в исследованном диапазоне температур не было достигнуто. На сам факт перехода $GdCoO_3$ в антиферромагнитное состояние при $T_N = 3.05$ К мы указывали в [9], но подробное рассмотрение этого явления не проводилось.

В данной работе проведено более детальное изучение магнитных свойств поликристаллических образ-

цов $GdCoO_3$ при температурах $T \geq 2$ К. Исследованы переход в антиферромагнитное состояние и спиориентированный переход во внешнем магнитном поле.

2. Образцы и методика эксперимента

При изготовлении поликристаллических образцов $GdCoO_3$ применялся растворный золь-гель-метод [10], при котором стехиометрические количества нитратов кобальта и гадолиния растворялись в деионизованной воде, а затем высушивались при температуре 90°C в течение 6 часов. Полученные таким образом порошки отжигались на воздухе при температуре 300°C , прессовались в таблетки диаметром 12 mm и подвергались повторному отжигу. Были измерены температурные зависимости статической намагниченности в интервале температур от 2 до 300 К и магнитно-полевые зависимости намагниченности при различных температурах в магнитном поле до 50 kOe. Измерения проводились на SQUID-магнитометре марки MPMS-XL Quantum Design в центре коллективного пользования СФУ. Исследование кристаллической структуры было проведено нами в работе [7] на дифрактометре ДРОН-4 при комнатной температуре.

Для сравнения мы используем также результаты магнитных измерений на поликристаллических образцах $GdCoO_3$ полученных методом твердофазного синтеза и описанные в работе [9].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Данные рентгеновской дифракции показали, что рассматриваемые образцы $GdCoO_3$ имеют типичную для соединения ряда $LnCoO_3$ ромбически-искаженную структуру типа перовскита с пространственной группой R_{bnn} . Параметры решетки соответствуют литературным данным [11].

На рис. 1 представлена температурная зависимость намагниченности $M(T)$ образца $GdCoO_3$ в магнитном поле 5 kOe.

С понижением температуры намагниченность монотонно растет. В окрестности 3 К наблюдается максимум $M(T)$, который можно связать с переходом в антиферромагнитное состояние. Определенное нами значение $T_N = 3.3$ К.

На рис. 2 приведена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$. В области высоких температур кривая $\chi^{-1}(T)$ хорошо аппроксимируется линейной зависимостью по закону Кюри–Вейсса

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta_C}, \quad (1)$$

где C — константа Кюри, Θ_C — асимптотическая температура Кюри. Величина $\Theta_C \approx -6.4$ К, что хорошо согласуется с данными работ [7–9].

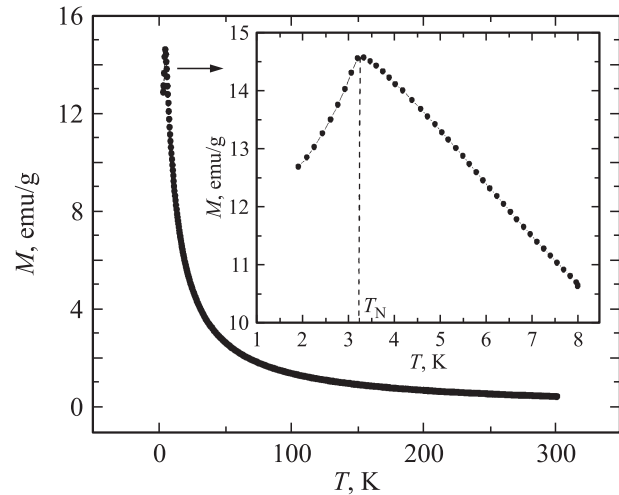


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности $GdCoO_3$, $H = 5$ kOe. На вставке приведен участок кривой $M(T)$ в интервале 2–8 К.

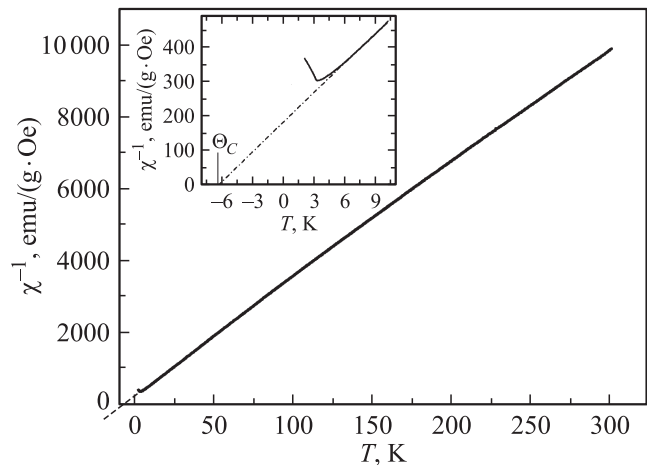


Рис. 2. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для $GdCoO_3$ в магнитном поле напряженностью 5 kOe. На вставке приведен график $\chi^{-1}(T)$ в интервале 2–10 К.

При температурах больше 6 К величина $C \approx 7.84 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$, что соответствует эффективному магнитному моменту $\mu_{\text{eff}} \approx 7.91 \mu_B$ на формульную единицу, значение которого практически совпадает с теоретическим значением $\mu_{\text{eff}} = 7.94 \mu_B$ для свободного иона Gd^{3+} , но несколько больше полученного в работах [7,8].

Используя теорию среднего поля, по формуле

$$kT_N = \frac{zJS(S+1)}{3}, \quad (2)$$

где z — число ближайших соседей, $S = 7/2$ для Gd^{3+} , k — постоянная Больцмана, J — обменный интеграл, мы оценили величину обменного взаимодействия $J_{Gd-Gd}/k \approx -0.11$ К.

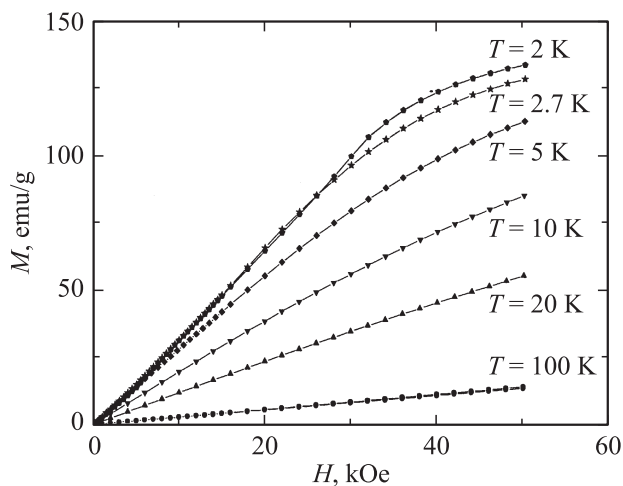


Рис. 3. Кривые намагничивания GdCoO_3 при различных температурах.

На рис. 3 представлены изотермы намагниченности GdCoO_3 , полученные при различных температурах. В области низких полей при $T = 2$ и 2.7 К кривые намагничивания имеют изгиб (рис. 3, 4), который можно интерпретировать как спин-переориентационный процесс. Значение поля спин-флоп-перехода H_{SF} при $T = 2$ К можно определить как точку пересечения аппроксимации прямолинейных участков изотерм намагниченности (рис. 4, *a*). В этом случае $H_{\text{SF}} = 4.7$ кОе. Аналогичным образом найденное значение H_{SF} при $T = 2.7$ К равно 2.8 кОе. На рис. 4, *b* приведена для сравнения кривая намагничивания образца GdCoO_3 , изготовленного по технологии твердофазного синтеза. Магнитные свойства системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ описаны в работе [9], однако спин-флоп-переход в недопированном образце GdCoO_3 там не обсуждался. Мы видим, что в образцах GdCoO_3 , полученных разными технологиями, спин-флоп-переход имеет место. Величина поля перехода H_{SF} различна. Очевидно, это обусловлено различием в анизотропии, связанным с микроструктурой образцов. Видно, что процесс спиновой переориентации носит размытый характер, очевидно связанный с тем, что измерения проводились на поликристаллических образцах и намагниченность представляет собой усредненное значение по всем направлениям.

Из рис. 3 видно, что при температурах выше 5 К на полевых зависимостях намагниченностей изгибы, характерные для спин-переориентированного процесса, отсутствуют, что соответствует парамагнитному поведению GdCoO_3 .

Температурные зависимости намагниченности, полученные в широком интервале полей 5 – 50 кОе приведены на рис. 5. Видно, что с ростом поля максимумы на кривых $M(T)$, соответствующие температуре Нееля, смещаются в область низких температур.

В результате получена магнитная фазовая диаграмма GdCoO_3 (рис. 6), на которой показаны полевая зависи-

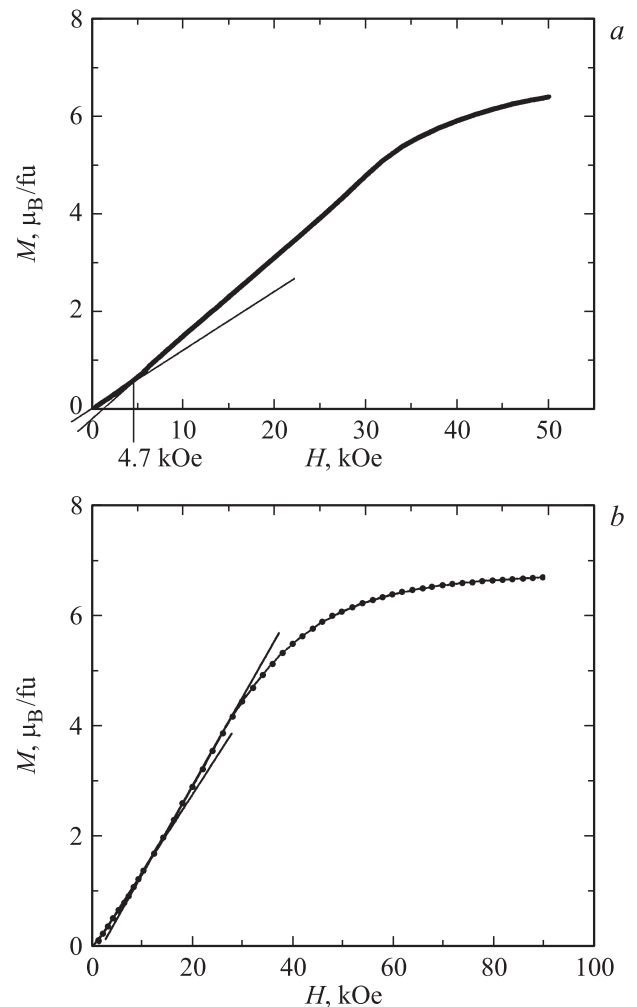


Рис. 4. Кривые намагничивания GdCoO_3 . *a* — образец, полученный золь-гель-методом, $T = 2$ К; *b* — методом твердофазного синтеза, $T = 25$ К, величина $H_{\text{SF}} = 12$ кОе.

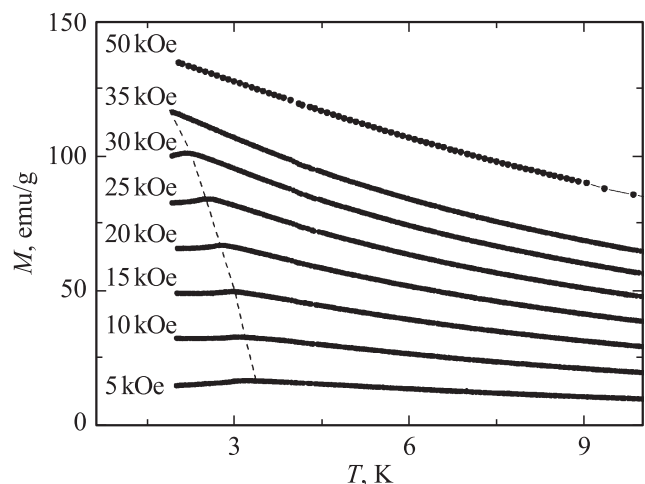


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности GdCoO_3 в различных магнитных полях. Штриховой линией показано смещение температуры Нееля при увеличении магнитного поля.

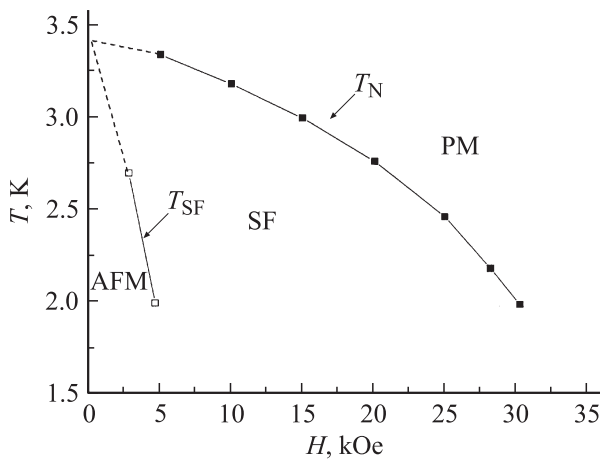


Рис. 6. Полевая зависимость температуры Нееля T_N и температуры спин-флоп-перехода T_{SF} . AFM — антиферромагнитная область, PM — парамагнитная область, SF — область спин-флоп-перехода.

мость температуры Нееля $T_N(H)$ и температуры спин-флоп-перехода $T_{SF}(H)$.

Известно, что для системы с одним типом спинов в приближении среднего поля намагниченность равна [12]

$$M_Z = Ng\mu_B \langle S^Z \rangle, \quad (3)$$

где $\langle S^Z \rangle = SB_S(Sy)$ — средний магнитный момент,

$$y = \frac{g\mu_B H + k(0)\langle S^Z \rangle}{kT}. \quad (4)$$

В приближении ближайших соседей $k(0) = I \cdot z$. В результате имеем $M_Z = Ng\mu_B SB_S(Sy)$, где $B_S(Sy)$ — функция Бриллюэна, N — число атомов в единице объема, g — g -фактор, μ_B — магнетон Бора, k — постоянная Больцмана.

В сильных магнитных полях при $T < T_N$, $B_S(Sy) \rightarrow 1$ и намагниченность насыщения (результатирующая намагниченность) подрешеток $GdCoO_3$ должна быть равна $M_{sat} = g\mu_B \langle S_Z \rangle = 2 \cdot \frac{7}{2} \mu_B = 7\mu_B \approx 147.5 \text{ emu/g}$. Максимальное значение намагниченности, достигнутое в эксперименте ($H = 50 \text{ kOe}$), составляет 134.05 emu/g , что немного ниже этой величины. Это указывает на то, что состояние, при котором направления намагниченностей подрешеток Gd^{3+} становятся параллельными, (спин-флип-переход) достигается в более высоких полях, поэтому оно нами получено не было.

Сделаем оценку обменного поля через температуру Нееля. В теории среднего поля

$$\mu_B H_E(Gd) = zIS = \frac{3kT_N}{S+1} = \frac{2}{3} kT_N. \quad (5)$$

Воспользовавшись известным соотношением $H_{SF} = \sqrt{2H_A \times H_E}$, связывающим обменное поле H_E и поле магнитной анизотропии H_A , можно оценить величину последнего.

Для $GdCoO_3$, полученного золь-гель методом (рис. 4, а), $H_E = 34 \text{ kOe}$, $H_A = 0.33 \text{ kOe}$.

Для образца, полученного методом твердофазного синтеза (рис. 4, б), $H_E = 31 \text{ kOe}$, $H_A = 2.3 \text{ kOe}$.

Эти данные можно сравнить с аналогичными характеристиками для монокристалла $GdAlO_3$ [13], где $H_E = 21 \text{ kOe}$, $H_A \approx 3 \text{ kOe}$. Различие связано с поликристаллическим характером наших образцов.

Образцы, полученные твердофазным синтезом, более анизотропны, чем образцы, полученные золь-гель-методом.

4. Заключение

Полученное в эксперименте значение эффективного магнитного момента на формульную единицу $\mu_{eff} \approx 7.91\mu_B$ практически совпадает с теоретическим значением μ_{eff} для свободных ионов Gd^{3+} . Это в очередной раз подтверждает, что в рассмотренном диапазоне температур ионы Co^{3+} находятся в немагнитном состоянии, что согласуется с ранее опубликованными результатами [7,8,14–16]. При температуре ниже 3.4 K в подрешетке гадолиния происходит переход в антиферромагнитное состояние.

Отрицательное значение асимптотической температуры Кюри указывает на антиферромагнитный характер обменного взаимодействия $Gd-Gd$. Малость отличия $|\Theta_C|$ от T_N показывает, что при оценке значений обменного поля H_E и поля анизотропии H_A можно ограничиться учетом только подрешеточного взаимодействия.

Очень низкая температура Нееля $T_N \leq 3.5 \text{ K}$ приводит к тому, что критические поля не велики — поле спин-флоп-перехода порядка 10 kOe , обменное поле $H_E \approx 20-35 \text{ kOe}$, поле анизотропии $H_A \approx 0.1-3 \text{ kOe}$.

Авторы благодарят Н.Б. Иванову, А.И. Панкрац и А.М. Воротынова за помощь при обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов, И.М. Еремин, Н.В. Казак. УФЕ **179**, 8, 837 (2009).
- [2] S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda. Phys. Rev. B **66**, 094 404 (2002).
- [3] T. Vogt, J.A. Hriljac, N.C. Hyatt, P. Woodward. Phys. Rev. B **67** 140 401 (1) (2003).
- [4] R. Lengsdorf, M. Ait-Tahar, S.S. Saxena, M. Ellerby, D.I. Khomskii, H. Micklitz, T. Lorenz, M.M. Abd-Elmeguid. Phys. Rev. B **69** 140 403 (2004).
- [5] G. Vanco, J.P. Rueff, A. Mattila, X. Nemeth, A. Shukla. Phys. Rev. B **73**, 024 434 (2006).
- [6] I.A. Nekrasov, S.V. Streltsov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov. Phys. Rev. B **68**, 235 223 (2003).
- [7] Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Р. Michel, А.Д. Балаев, С.Г. Овчинников, А.Д. Васильев, Н.В. Булина, Е.Б. Панченко. ФТТ **49**, 1427 (2007).

- [8] Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Р. Michel, А.Д. Балаев, С.Г. Овчинников. ФТТ **49**, 2027 (2007).
- [9] N.B. Ivanova, J. Bartolome, A. Figueroa, J. Blasco, A. Arauzo, M.S. Platunov, V.V. Rudenko, N.V. Kazak. Solid State Phenomena **168–169**, 501 (2011).
- [10] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, H. Takagi. Phys. Rev. B: Cond. Matter **58**, 1699 (1998).
- [11] G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller. J. Solid State Chem. **9**, 202 (1974).
- [12] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [13] J.D. Cashion, A.H. Cooke, T.L. Thorp, M.R. Wells. Proc. Roy. Soc. Lond. A **318**, 473 (1970).
- [14] K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek, M. Veverka, M. Marysko, G. Maris. Phys. Rev. B **71**, 054420 (2005).
- [15] M. Itoh, M. Mori, S. Yamaguchi, Y. Tokura. Physica B **259–261**, 902 (1999).
- [16] M. Itoh, J. Mashimoto, S. Yamaguchi, Y. Tokura. Physica B **281–282**, 510 (2000).