

Магнитные свойства монокристалла



С. Н. Барило, В. И. Гатальская, С. В. Ширяев, Л. А. Курочкин

*Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 17, г. Минск, 220072, Беларусь
E-mail: v_gatal@ifttp.bas-net.by*

Р. Шимчак, М. Баран

*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland
E-mail: baran@ifpan.edu.pl*

Статья поступила в редакцию 8 мая 2002 г.

Исследованы магнитные свойства монокристалла $\text{LaMn}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{O}_3$, выращенного методом электрохимического осаждения, в широком интервале полей и температур. Проанализированы полученные результаты с привлечением модели двухфазного магнитного состояния кристалла.

Досліджено магнітні властивості монокристалла $\text{LaMn}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{O}_3$, який вирощено методом електрохімічного осадження, у широкому інтервалі полів та температур. Проаналізовано одержані результати із залученням моделі двофазного магнітного стану кристалла.

PACS: 75.30.Kz

Введение

Известно, что идеальный перовскит LaMnO_3 является антиферромагнитным (АФ) диэлектриком. Для возникновения в этой системе металлического и ферромагнитного (ФМ) состояния необходимо наличие марганца со смешанной валентностью $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Существуют, по крайней мере, три возможности для этого: 1) замещение лантана двухвалентными металлами; 2) присутствие нестехиометрического кислорода; 3) замещение марганца магнитными и немагнитными ионами. Наблюдаемый в замещенных манганитах эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) обычно объясняется моделью двойного обмена в сочетании с механизмом ян-теллеровских (ЯТ) искажений структуры кристалла, однако многие аспекты спинового/зарядового/орбитального упорядочения в манганитах еще не ясны.

Исследованию структурных и магнитных свойств $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ для установления источ-

ника ФМ в этой системе посвящены работы [1–7]. Выводы этих работ достаточно противоречивы. Так, ферромагнитные состояния связываются с взаимодействиями: моновалентным $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ (Co^{3+} находится в низкоспиновом состоянии и не дает вклада в ФМ) [1], положительным суперобменным $\text{Mn}^{4+}-\text{Co}^{2+}$ [2–4,7] или смешанным суперобменным $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{2+}$ [5].

В соединении $\text{LaMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ обнаруживается присутствие двух магнитных фаз с ромбоэдрической (температура перехода $T_c = 225$ К) и орторомбической ($T_c = 175$ К) структурами [1,4]. Варьируя условия синтеза, можно получить только низкотемпературную или высокотемпературную фазу [4,8]. Отметим, что все известные нам исследования $\text{La}-\text{Mn}-\text{Co}-\text{O}$ системы выполнены на поликристаллических образцах, что в определенной степени затрудняет интерпретацию полученных результатов. В настоящей работе проведено изучение магнитных свойств монокристалла $\text{LaMn}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{O}_3$ (LMCO).

2. Методика эксперимента

Монокристаллы LMCO с содержанием Co, близким к 0,5, получены методом электрохимического осаждения в платиновом тигле из раствора-расплава бинарной системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$. Детальное описание методики получения монокристаллов и способа определения катионного состава приведено в работе [9]. Выращенные монокристаллы блестящего черного цвета имели форму, близкую к кубической. Определение фазового состава, параметров решетки и ориентирование монокристаллов проводили рентгенографическим способом.

Намагниченность монокристалла измеряли с помощью СКВИД магнитометра (Quantum Design, MPMS-5) в магнитных полях до 50 кЭ в температурном интервале 4,2–300 К.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Рентгеноструктурные измерения порошков кристаллического материала показали, что монокристаллы LMCO являются однофазными со структурой, близкой к ромбоэдрической [9].

Температурные зависимости восприимчивости монокристалла LMCO, измеренные в поле 50 Э в режимах FC и ZFC, приведены на рис. 1. Переход из парамагнитного (ПМ) в ФМ состояние осуществляется при $T_c = 170$ К. Восприимчивость $\chi_{FC} = M/H$ увеличивается при уменьшении температуры и близка к насыщению при низких температурах. Поведение восприимчивости $\chi_{ZFC}(T)$

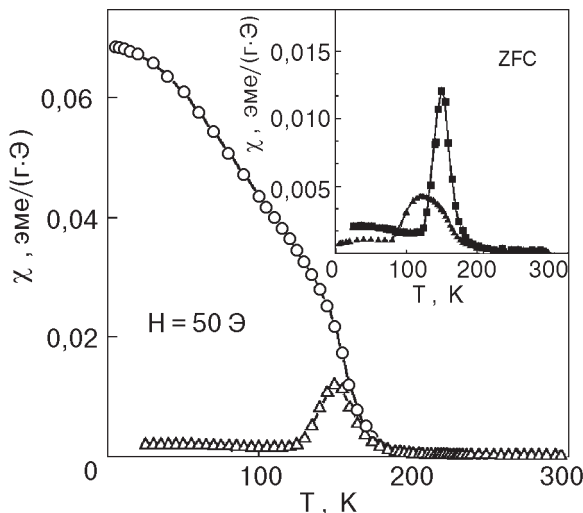


Рис. 1. Температурная зависимость восприимчивости $\chi(T)$ монокристалла LMCO: χ_{FC} (O) и χ_{ZFC} (Δ); на вставке — зависимости $\chi_{ZFC}(T)$ в поле 50 Э (■) и 1 кЭ (▲).

резко отличается от $\chi_{FC}(T)$ — наблюдается так называемая термомагнитная необратимость. Расхождение начинает проявляться при температурах, близких к T_c , и в отличие от $\chi_{FC}(T)$ на кривой $\chi_{ZFC}(T)$ наблюдается острый максимум при $T_m = 150$ К; ниже T_m величина χ_{ZFC} уменьшается. Значение T_m зависит от приложенного магнитного поля и сдвигается в область низких температур при увеличении магнитного поля: для $H = 1$ кЭ температура $T_m = 120$ К (вставка на рис. 1). Отметим, что даже в поле 50 кЭ наблюдается необратимость между χ_{FC} и χ_{ZFC} для температур ниже 50 К ($T_m = 20$ К) (рис. 2). Такое поведение свидетельствует о присутствии магнитных кластеров в кристалле. По температурной зависимости обратной величины восприимчивости H/M , измеренной в поле 50 кЭ в условиях FC, была оценена ПМ температура Кюри $\Theta_p = 173$ К. Величина Θ_p является положительной, что указывает на ФМ характер обменной связи между спинами (или магнитными кластерами).

Для температур 5–200 К были измерены полевые зависимости намагниченности $M(H)$ монокристалла LMCO; в качестве примера на рис. 3 приведена петля гистерезиса для 5 К. Насыщение $M(H)$ достигается при ~ 30 кЭ, а коэрцитивная сила H_c при низких температурах велика и составляет 10 кЭ при 5 К. Величина H_c сильно зависит от температуры и уменьшается до 130 Э для $T = 140$ К. Отметим, что типичный ФМ характер полевых зависимостей $M(H)$ подтверждает, что уменьшение M_{ZFC} при низких температурах (рис. 1) вызвано не ФМ–АФМ переходом, а постепенным замораживанием ФМ кластеров. Экстраполируя $1/H$ к нулевому полю в зависимости $M-1/H$ в больших полях, получаем маг-

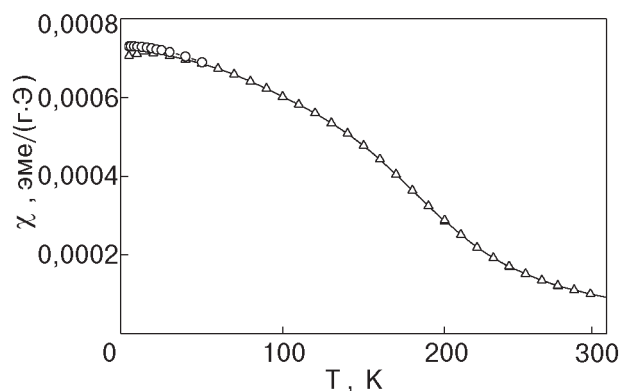


Рис. 2. Температурная зависимость χ монокристалла LMCO в поле 50 кЭ: χ_{FC} (O), χ_{ZFC} (Δ); сплошная линия — аппроксимация функцией Ланжевена.

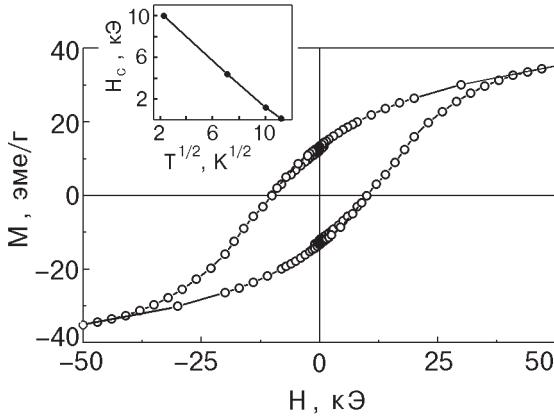


Рис. 3. Петля гистерезиса $M(H)$ монокристалла LMCO при 5 К; вставка — зависимость коэрцитивной силы H_c от $T^{1/2}$; сплошная линия — аппроксимация соотношением (2).

нитный момент насыщения $\mu_s = 1,75 \mu_B$ на формульную единицу. Такое значение соответствует суммарному вкладу Mn^{4+} и Co^{2+} . В работе [10] показано, что в системе $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при увеличении x ($\geq 0,5$) величина общего магнитного момента начинает уменьшаться не только вследствие уменьшения отношения Mn/Co , но и благодаря гибридизации, вызывающей дополнительное уменьшение магнитного момента Mn и Co . Величина $\mu_s = 1,75 \mu_B$, полученная нами для LMCO кристалла, совпадает с теоретическим значением магнитного момента для $x = 0,54$ [10], связанного с взаимодействием $\text{Mn}^{4+}-\text{Co}^{2+}$ [7], обеспечивающим ФМ в кристалле LMCO.

Полученные результаты можно объяснить, привлекая модель магнитно-двухфазного состояния, которая предполагает разделение системы при достаточно низких температурах на АФ матрицу и ФМ кластеры в ней. Характер температурных зависимостей $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$ будет зависеть от соотношения вкладов матрицы и ФМ кластеров. Для FC случая при понижении температуры ($T < T_c$) спины кластеров ориентируются вдоль поля и вклад в M_{FC} будет максимальным. Для ZFC случая, когда образец охлаждается в нулевом поле, нет предпочтительной ориентации спинов в ФМ кластерах и вклад ФМ фазы в M_{ZFC} для самых низких температур будет минимальным (рис. 1). Если к кристаллу приложено небольшое магнитное поле, то намагниченность будет сильно зависеть от магнитной анизотропии системы. В случае большой анизотропии малое магнитное поле не сможет поворачивать спины в нужном направлении и M_{ZFC} будет мала. Поскольку величина коэрцитивной силы H_c обу-

словлена магнитной анизотропией АФ фазы, то для $H < H_c$ термомагнитная необратимость между M_{FC} и M_{ZFC} при низких температурах будет велика. При увеличении магнитного поля различие между M_{FC} и M_{ZFC} уменьшается (рис. 1, 2), что характерно для присутствия в матрице ФМ кластеров [11].

Температурная зависимость намагниченности $M(T)$, измеренная в поле 50 кЭ (рис. 2), хорошо описывается функцией Ланжевена, и эффективный магнитный момент кластера $\mu/\mu_B = 15$, что соответствует общему моменту нескольких элементарных ячеек Mn . Полученные нами оценки совпадают с выводами работы [12] о существовании магнитных кластеров в кристалле.

Производная от разности между M_{ZFC} и M_{FC} по температуре $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$ характеризует распределение температур T_B , при которых по мере понижения температуры кластеры постепенно блокируются согласно их энергии магнитной анизотропии. Как видно на рис. 4, такое распределение является неоднородным и содержит два максимума — большой острый при $T_B = 150$ К и меньший пологий при $T_B = 100$ К.

Таким образом, при достаточно низких температурах в LMCO существуют магнитные кластеры, по крайней мере двух сортов, объемы (диаметры) которых можно оценить исходя из величины T_B кластера и кривых $M-H$, измеренных в больших полях. Коэрцитивная сила H_c зависит от эффективной константы магнитной анизотропии K и объема кластера V следующим образом:

$$H_c = 2K/M_s [1 - (25kT/KV)^{1/2}], \quad (1)$$

где M_s — намагниченность насыщения. При $T \rightarrow 0$ $H_{c0} = 2K/M_s$. Исходя из (1) и соотноше-

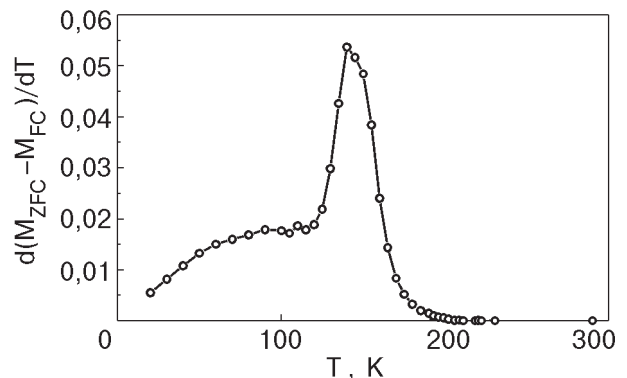


Рис. 4. Зависимость $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$ от температуры для монокристалла LMCO ($H = 50$ Э).

ния $25kT_B = KV$ [13] получаем следующее выражение для H_c :

$$H_c = H_{c0}(1 - T/T_B)^{1/2}. \quad (2)$$

Кластеры в LMCO подчиняются этому соотношению: экспериментальные значения H_c лежат на прямой $H_c = f(T^{1/2})$ и величина $H_{c0} = 1,24$ кЭ (см. рис. 3, вставка). Оценка константы анизотропии K дает величину $1,5 \cdot 10^6$ эрг/см³, а объемы кластеров составляют $3,5 \cdot 10^{-19}$ см³ ($T_B = 150$ К) и $2,3 \cdot 10^{-19}$ см³ ($T_B = 100$ К), соответственно диаметры кластеров 87 и 76 Å.

Заключение

Изучено магнитное поведение монокристалла $\text{LaMn}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{O}_3$, выращенного методом электрохимического осаждения, в интервале температур 4,2–300 К в полях до 50 кЭ. Полученные результаты описываются в рамках двухфазной модели магнитного состояния кристалла — присутствием ФМ кластеров в АФ матрице. Проведена оценка объема (диаметра) и температуры блокирования кластеров.

Авторы выражают благодарность Д. Д. Халывину за проведение рентгеновских измерений; П. Алешкевичу за предоставление программы Ланжевенских функций.

Работа в г. Варшаве частично поддержана Комитетом научных исследований (КВН) в рамках гранта № 5P03B0162.

1. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
2. J. H. Jonker, *J. Appl. Phys.* **37**, 1424 (1966).
3. G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1969 (1965).
4. P. A. Joy, Y. B. Kholam, and S. K. Date, *Phys. Rev.* **B62**, 8608 (2000).

5. I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, D. D. Khalyavin, S. N. Pastushonok, and H. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mater.* **210**, 63 (2000).
6. V. L. J. Joly, P. A. Joy, and S. K. Date, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, L841 (2001).
7. J.-H. Park, S.-W. Cheong, and T. C. Chen, *Phys. Rev.* **B55**, 11072 (1977).
8. V. L. J. Joly, P. A. Joy, S. K. Date, and C. S. Gopinath, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 649 (2001).
9. D. D. Khalyavin, S. V. Shiryaev, G. L. Bychkov, S. N. Barilo, S. N. Ustinovich, L. A. Kurochkin, and H. Szymczak, *Proc. 4th Inter. Conf. SCG and HMT*, Obninsk (2001), v. 2, p. 372.
10. Zh. Yang, L. Ye, and X. Xie, *Phys. Rev.* **B59**, 7051 (1999).
11. L. Chivelder, L. A. Castillo, M. A. Gusmao, J. A. Alonso, and L. F. Coen, *Phys. Rev.* **B60**, 12184 (1999).
12. J. Z. Sun, L. Krusin-Elbaum, A. Gupta, G. Xiao, and S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1002 (1996).
13. C. P. Bean and J. D. Livingstone, *J. Appl. Phys.* **30**, 120 (1959).

Magnetic properties of the $\text{LaMn}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{O}_3$ single crystal

S. N. Barilo, V. I. Gatalskaya, S. V. Shiryaev, L. A. Kurochkin, R. Szymczak, and M. Baran

The magnetic properties of the $\text{LaMn}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{O}_3$ single crystal grown by the electrodeposition method are studied in wide ranges of temperatures and fields. The results obtained are analysed using the two-phase magnetic state of the crystal.