

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5 + x$ ($x = 0,85$)

Гатальская В.И.^{1, 2}, Бычков Г.Л.¹, Ширяев С.В.¹, Барило С.Н.¹,
Baran M.², Szymczak R.², Krzymanska B.²

¹ — Институт физики твёрдого тела и полупроводников НАН Б,
220072. Минск, П. Бровки, 17. Беларусь

² — Institute of Physics PAN, 0-668 Warsaw, al. Lotnikow 32/46, Poland

Оксиды переходных 3d-металлов с перовскитоподобной структурой отличаются широким спектром физических и структурных свойств. Новый класс двойных кобальтитов с общей формулой $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_5 + x$ ($\text{R} = \text{Y}$, редкая земля, $0 \leq x \leq 1$) интенсивно изучается в настоящее время [1,2 и ссылки в них]. В этих соединениях обнаружены структурные, спиновые, индуцированные магнитным полем переходы, а также переходы типа металл-диэлектрик (MI), зарядовое и орбитальное упорядочение. От величины x зависит валентное состояние ионов кобальта и его координационное окружение. Пристальное внимание привлечено к соединениям с $x = 0,5$, в которых ожидается присутствие только Co^{3+} ионов. Последние могут находиться в низкоспиновом (LS), промежуточно спиновом (IS) и высокоспиновом (HS) состоянии в чередующемся октаэдрическом и пирамидальном окружении.

Гораздо менее изучены двойные кобальтиты с высоким содержанием кислорода ($x > 0,5$). Можно назвать работы, в которых изучались $\text{Pr}(\text{Nd})\text{BaCo}_2\text{O}_{5,7}$ [3], а также $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5 + x$ с $x = 0,75 \div 0,9$ [4,5]. В наиболее полной работе [5], на основании магнитных, нейтронодифракционных и синхротронных рентгеновских измерений изучена магнитная структура и магнитные свойства $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5,75}$, поведение которого резко отличалось от соединения с $x = 0,5$. Подчеркнём, что эти работы проведены на поликристаллических образцах, полученных по обычной твёрдотельной технологии. В настоящей работе изучены магнитные свойства монокристалла $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5,85}$ с целью получения сведений, позволивших бы углубить наши знания о природе фазовых магнитных переходов в двойных кобальтитах с повышенным содержанием кислорода ($x > 0,5$).

1. Методика эксперимента

Монокристаллы $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5,85}$ (PBC) были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава [6]. Отжиг выращенных образцов проводился в атмосфере O_2 (3 атм) при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 168 ч. Кристаллы обладали тетрагональной структурой и имели типичную кубическую форму. Основные кристаллографические направления совпадали с естественными рёбрами кубического образца.

Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности $M(T, H)$ монокристалла PBC с $x = 0,85$ проводились с помощью СКВИД магнитометра (Quantum design, MPMS-5) в интервале температур 4,2—300 К в магнитных полях до 50 кОе.

2. Результаты измерений и их обсуждение

Температурные зависимости восприимчивости $\chi = M/H$ монокристалла PBC, измеренные в режиме FC и ZFC в полях 0,1 кОе, приведены на рис. 1. Отметим, что для всех трёх направлений магнитного поля ($H||c$, $H||a(b)$) результаты были идентичны. При охлаждении образца от комнатной температуры происходит резкое возрастание восприимчивости, связанное с переходом из PM в FM состояние с $T_c \sim 160$ К. При дальнейшем понижении температуры наблюдается термомагнитная необратимость в

поведении $\chi(T)$. В случае FC происходит возрастание $\chi_{FC}(T)$, а затем насыщение при самых низких температурах. Кривая $\chi_{ZFC}(T)$ проходит через максимум, образуя кэсп с $T_{\max} = 150$ К. Ниже температуры максимума поведение кривых $\chi_{ZFC}(T)$ и $\chi_{FC}(T)$ заметно отличается: в отличие от $\chi_{FC}(T)$ кривая $\chi_{ZFC}(T)$ резко уменьшается. Итак, поведение двойного кобальтита с $x = 0,85$ отличается от поведения соединения с $x = 0,5$. В последнем случае кривые $\chi_{FC}(T)$ и $\chi_{ZFC}(T)$ в области температур, близких к T_c , ведут себя сходным образом, обнаруживая переход из парамагнитного (PM) в слабоферромагнитное (WFM) состояние в узком интервале температур (10-15 К) с последующим (при понижении температуры) разрушением FM упорядочения [1,2]

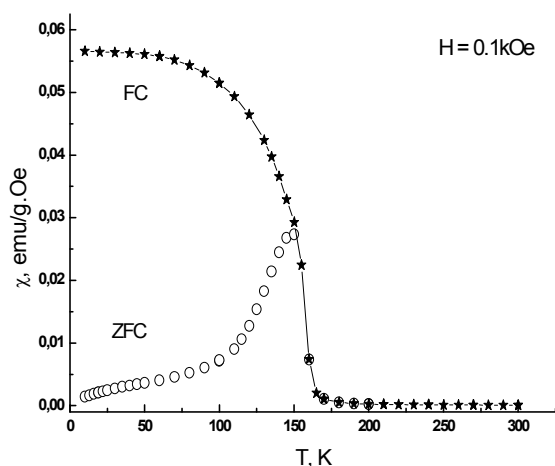


Рис. 1. Температурная зависимость восприимчивости монокристалла РВС, измеренная в поле 0,1 кОе

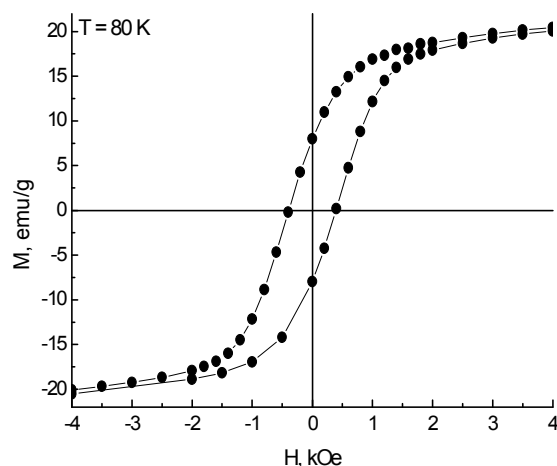


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности монокристалла РВС для $T = 80$ К (малые поля)

Анализ поведения восприимчивости в области высоких температур ($T > T_c$) показывает, что $\chi(T)$ хорошо описывается законом Кюри-Вейсса с PM температурой Кюри $\Theta_p = 171$ К и постоянной Кюри $3,49$ emu \cdot K/mol. Общий эффективный PM момент составляет $p_{\text{eff}} = 5,29 \mu_B/\text{fu}$. Чтобы выделить вклад кобальтовой подрешётки в восприимчивость кристалла, необходимо вычесть вклад от ионов Pr^{3+} ($p_{\text{Pr}^{3+}}^{\text{eff}} = 1,6 \mu_B$ [5]). Таким образом, $p_{\text{Co}}^{\text{Co}} = 3,69 \mu_B$, что значительно выше $p_{\text{Co}}^{\text{Co}} (\approx 2 \mu_B)$ в соединениях $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ в области высоких температур. В монокристалле РВС с $x = 0,85$ средняя валентность кобальта $+3,35$, т. е. ионы Co^{3+} и Co^{4+} присутствуют в соотношении $0,65 : 0,35$. Оценки эффективного момента ионов Co^{3+} и Co^{4+} в зависимости от спинового состояния проведём в предположении пренебрежимо малого вклада орбитального момента. Учтём, что ионы Co^{3+} и Co^{4+} могут находиться в 3 различных спиновых состояниях и в 2 типах координационного окружения (октаэдры и пирамиды). По аналогии с RVC , предполагаем, что Co^{3+} IS находится в пирамидах (15 %). 35 % всего кобальта находятся в октаэдрах (Co^{4+}). Это связано с тем, что для кобальта с большей валентностью предпочтительно октаэдрическое окружение [5]. Оставшиеся 50 % всего кобальта располагаются в октаэдрах (Co^{3+} LS). Оценим $p_{\text{Co}}^{\text{Co}}$ для РВС с $x = 0,85$ с учётом 3 возможных спиновых состояний ионов Co^{4+} . Итак, $p_{\text{Co}}^{\text{Co}} = 1,5 \mu_B/\text{fu}$ (Co^{4+} LS); $2,54 \mu_B/\text{fu}$ (Co^{4+} IS) и $3,67 \mu_B/\text{fu}$ (Co^{4+} HS). Первые два значения гораздо меньше экспериментального $p_{\text{Co}}^{\text{Co}} = 3,69 \mu_B/\text{fu}$. Третье значение практически совпадает с экспериментальным $p_{\text{Co}}^{\text{Co}}$. Отсюда можно было бы сделать вывод, что в области $T > T_c$ в монокристалле РВС ($x = 0,85$) половина всего кобальта находится в LS состоянии

(Co^{3+} LS, октаэдры), 15 % ионов кобальта в IS состоянии (Co^{3+} IS, пирамиды) и 35 % ионов кобальта в HS состоянии (Co^{4+} , $S = 5/2$, октаэдры). Но такой вывод не согласуется с результатами μSR измерений в поликристаллическом PBC с $x = 0,85$ [4], которые свидетельствуют о пренебрежимо малой доли Co^{3+} в LS состоянии в области $T > T_c$. Если предположить (по аналогии с [5], $x = 0,75$), что 50 % Co^{3+} в HS состоянии (октаэдры), 15 % Co^{3+} в IS состоянии (пирамиды) и 35 % Co^{4+} в LS состоянии (октаэдры), то $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 3,77 \mu_B/\text{fu}$, что довольно близко к нашему экспериментальному значению $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 3,69 \mu_B/\text{fu}$. Но поведение PBC с $x = 0,75$ и $0,85$ отличается друг от друга: FM упорядочивание устанавливается при $T < T_c$ только для $x = 0,85$ ([4] и наши результаты (рис. 1)). В случае $x = 0,75$ происходит FM-AFM переход при $T < T_c$, а на кривых $M(H)$ при сравнительно небольшом магнитном поле ($T = 5$ К, $H \sim 10$ kOe) наблюдается индуцированный полем магнитный переход [4, 5]. На рис. 2 приведены полевые зависимости $M(H)$ для монокристалла PBC с $x = 0,85$ при $T = 80$ К, при которой $\chi_{\text{FC}}(T)$ стремится к насыщению (рис. 1) Мы видим типичную для FM упорядочивания петлю гистерезиса с коэрцитивным полем ~ 400 Oe. Отметим, что вплоть до полей 50 kOe не наблюдается индуцированный полем переход, в отличие от поликристалла PBC с $x = 0,75$ [4,5] и монокристаллов $\text{Tb}(\text{Eu})\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ [1, 2]. Из экстраполяции высокополевого намагниченности к нулевому полю получаем $\mu_{\text{FM}} = 1,8 \mu_B/\text{fu}$. Такое малое значение μ_{FM} скорее всего связано с тем, что при низких температурах большая часть кобальта Co^{3+} находится в низкоспиновом состоянии. Об этом свидетельствуют уже упоминавшиеся результаты μSR измерений PBC с $x = 0,85$ [5]: при низких температурах эта доля составляет ~ 55 %. Тогда $\mu_{\text{FM}} \approx 2 \mu_B/\text{fu}$ в области насыщения обеспечивают 15 % Co^{3+} в IS и 35 % Co^{4+} в HS состояниях.

Заключение

Нами изучены магнитные характеристики монокристалла $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ с высоким содержанием кислорода ($x = 0,85$). При охлаждении в монокристалле обнаруживается переход PM-FM при $T_c = 160$ К ($H = 0,1$ kOe). При $T < T_c$ между восприимчивостью $\chi_{\text{ZFC}}(T)$ и $\chi_{\text{FC}}(T)$ существует термомагнитная необратимость. Большая величина (по сравнению с кристаллами с $x = 0,5$) эффективного PM момента для $T > T_c$, возможно, связана с тем, что ионы Co^{3+} в октаэдрическом окружении находятся в высокоспиновом состоянии. В низких температурах доля Co^{3+} в низкоспиновом состоянии резко возрастает.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ Ф05-129, Polish KBN grant N 1 P03B 038 27, Nato-linkage grant PST CLG 979369.

Список литературы

- [1] M. Baran, V. I. Gatalskaya, R. Szymczak, S. V. Shiryaev, S. N. Barilo, K. Piotrovski, G. L. Bychkov and H. Szymczak. *J. Phys.: Condens. Matter* 15, 8, 8853 (2003).
- [2] M. Baran, S. N. Barilo, G. L. Bychkov, V. I. Gatalskaya, R. Szymczak and S. V. Shiryaev. *Acta Physica Polonica* 105, 1—2, 269 (2004).
- [3] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen and B. Raveau. *J. Solid State Chem.* 142, 1 247 (1999).
- [4] J. L. Garsia-Munoz, C. Frontera, A. Llobet, A. E. Carrillo, A. Caneiro, M. A. G. Arranda, M. Respaud, C. Ritter and E. Dooryee. *JMMM* 272—276, 7, 1762 (2004).
- [5] C. Frontera, J. L. Garsia-Muños, A. E. Carrillo, C. Ritter, D. M. Marero and A. Caneiro. *Phys. Rev.* B70, 184428 (2004).
- [6] Г. Л. Бычков, С. В. Ширяев, Д. Д. Халявин, С. Н. Барило, В. И. Гатальская, С. Н. Устинович, Т. В. Смирнова, К. Е. Лобанова, Х. Шимчак, Р. Шимчак, М. Баран, А. Фурер, П. Алленспах, Д. В. Шептяков, А. Подлесняк. *Поверхность* 9, 8. 2004