

ПРИЧИНЫ МЕТАМАГНЕТИЗМА РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО ПЕРОВСКИТА $\text{EuMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$

И. О. Троянчук^{a}, М. В. Бушинский^a, Н. В. Терешко^a, А. Н. Васильев^{b,c,d}*

^a Государственное научно-производственное объединение
«Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»
220072, Минск, Беларусь

^b Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^c Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

^d Южноуральский государственный университет
454080, Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 12 января 2018 г.

Исследованы магнитные свойства перовскита $\text{EuMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, полученного при различных условиях синтеза, в полях до 140 кЭ. Показано, что образец, полученный при $T = 1500^\circ\text{C}$, проявляет метамагнитный переход, который необратим ниже $T = 40\text{ K}$, тогда как у образца, полученного при $T = 1200^\circ\text{C}$, наблюдается полевая зависимость намагниченности как у ферромагнетика. Оба образца имеют $T_C = 123\text{ K}$ и приблизительно равную намагниченность в больших магнитных полях. Предположено, что метамагнетизм связан с переходом из неколлинеарной ферромагнитной фазы в коллинеарную, тогда как наличие кластеров с упорядоченными ионами Co^{2+} и Mn^{4+} ведет к ферромагнетизму. Неколлинеарная фаза образуется вследствие конкуренции почти равных вкладов положительных взаимодействий $\text{Co}^{2+}\text{--Mn}^{4+}$ и отрицательных взаимодействий $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{4+}$, $\text{Co}^{2+}\text{--Co}^{2+}$ и большой магнитной анизотропии.

DOI: 10.7868/S0044451018060123

1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные манганиты RMnO_3 (R — редкоземельный ион) со структурой перовскита вызывают повышенный интерес у исследователей, благодаря обнаруженному на основе этих соединений колоссальному магниторезистивному эффекту [1]. Магнитное состояние этих соединений можно изменить с антиферромагнитного на ферромагнитное либо путем замещения трехвалентных редкоземельных ионов дивалентными ионами Ca, Sr, Ba [2], либо замещением ионов марганца ионами переходных металлов, прежде всего Co или Ni [3].

Согласно работам [3, 4], ферромагнитное упорядочение в системе $\text{LaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) наблюдается в диапазоне $0.2 \leq x \leq 0.5$. Обнаружено, что составы с $x = 0.5$ показывают наи-

большую температуру Кюри, которая для составов $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ может достигать соответственно 240 K и 280 K. Гуденаф [3] предположил, что ионы Mn, Co и Ni в этих соединениях находятся в одинаковом окислительном состоянии 3+. Поскольку ионы трехвалентного кобальта, которые предположительно находятся в низкоспиновом состоянии, являются диамагнитными, ферромагнетизм в этом случае связан со сверхобменными взаимодействиями $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{3+}$ [3]. Исследование перовскитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{M}_x)\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$) показало, что сверхобменные взаимодействия $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{3+}$ могут быть положительными [5].

Кроме того, ферромагнетизм составов $\text{RMn}_{1-x}\text{Co}(\text{Ni})_x\text{O}_3$ рассматривался в рамках концепции двойных обменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{4+}$ [6, 7], а также сверхобменных взаимодействий $\text{Mn}^{4+}\text{--O--Co}^{2+}(\text{Ni}^{2+})$ [4, 8, 9]. Так, в работе [4] было высказано предположение, что ферромагнетизм $\text{LaMn}_{0.5}(\text{Co}, \text{Ni})_{0.5}\text{O}_3$ обусловлен сверхобменными магнитными взаимодействиями

* E-mail: troyan@physics.by

$Mn^{4+}-O-Co^{2+}$ (Ni^{2+}), поскольку разновалентное состояние ионов Co^{2+} (Ni^{2+}) и Mn^{4+} является более стабильным, чем трехвалентное состояние ионов кобальта (никеля) и марганца.

В работах [10–12] было показано, что составы $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ в зависимости от условий получения могут иметь разные кристаллоструктурные искажения и проявлять различные магнитные свойства. Согласно работам [10–12] в составе $LaMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ существуют две ферромагнитные фазы с различными температурами Кюри из-за различных типов окислительных состояний ионов и сверхобменных взаимодействий, характерных для этих фаз. Было предположено, что в фазе с более высокой температурой Кюри ионы Co находятся в трехвалентном низкоспиновом состоянии и ферромагнетизм возникает за счет положительных сверхобменных взаимодействий $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$. В другой фазе, которая имеет более низкую температуру Кюри, ферромагнитное упорядочение возникает благодаря сверхобменным взаимодействиям $Mn^{4+}-O-Co^{2+}$ [10,11]. Подобное магнитное фазовое расслоение было обнаружено в ряде составов $RMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$) [12, 13].

Близким аналогом системы $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ является менее изученная система $EuMn_{1-x}Co_xO_3$, содержащая немагнитные ионы Eu^{3+} . Температура ферромагнитного упорядочения в этой системе возрастает с увеличением концентрации ионов Co , может достигать максимального значения $T_C = 140$ К в составе $EuMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ [12] и затем уменьшается в составах с большой концентрацией ионов Co [14]. В работе [14] было обнаружено, что ряд составов $RMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ проявляет метамагнитное поведение. Исследование валентных состояний методом нейтронографии, рентгеновской спектроскопии и магнитных свойств перовскитов $RMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ выявило, что ионы Co и Mn находятся в окислительном состоянии соответственно $2+$ и $4+$, а содержание ионов с другой валентностью очень мало [14–17]. Из измерений магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости $EuMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ было обнаружено формирование магнитоупорядоченного состояния при $T_C \approx 120$ К, которое проявляет как ферромагнитные, так и спин-стекольные магнитные свойства [15]. Было высказано предположение, что во внешнем магнитном поле спин-стекольная компонента вызывает метамагнитный фазовый переход первого рода [15]. Однако метамагнитный переход в $EuMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ проявляет черты кооперативного явления [14], что не согласуется с этой гипотезой. Кроме того, измерения были проведены в поле до

50 кЭ. Для выяснения причины этого метамагнитного перехода мы изучили магнитные свойства в полях до 140 кЭ образцов состава $EuMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$, полученных при различных температурах синтеза.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы состава $EuMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ были получены при условиях, близких к описанным в работах [14, 15]. Исходные простые оксиды высокой чистоты Eu_2O_3 , Co_3O_4 и Mn_2O_3 были взяты в стехиометрическом соотношении и тщательно смешаны (260 об./мин, 30 мин) в планетарной шаровой мельнице фирмы «RETSCH» PM-100. Синтез проводился в два этапа. На первом этапе образцы обжигались при температуре $1120^\circ C$ в течение 10 ч и затем охлаждались вместе с печью 10 ч. На втором этапе были приготовлены два разных образца, один из которых был синтезирован при температуре $1200^\circ C$ в течение 4 ч. Температура синтеза другого образца была близка к температуре плавления — $1500^\circ C$, а время синтеза — 3 ч для повышения гомогенности. После синтеза образцы быстро охлаждались с выключенной печью. Рентгенофазовый анализ, выполненный на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, показал, что оба образца были однофазными и имели орторомбически искаженную элементарную ячейку. Температурные и полевые измерения намагниченности были выполнены на универсальной установке для измерения физических свойств фирмы Cryogenic Ltd.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рентгеновским исследованиям, оба образца, полученных при $T = 1200^\circ C$ и $T = 1500^\circ C$, имеют одинаковую орторомбически искаженную кристаллическую структуру (пространственная группа $Pnma$) с приблизительно одинаковыми параметрами элементарной ячейки соответственно $a = 5.567(6) \text{ \AA}$, $b = 7.563(8) \text{ \AA}$, $c = 5.321(5) \text{ \AA}$ и $a = 5.570(5) \text{ \AA}$, $b = 7.566(7) \text{ \AA}$, $c = 5.319(4) \text{ \AA}$ (рис. 1). Признаки упорядочения ионов Co^{2+} и Mn^{4+} не обнаружены ни в одном из двух образцов.

Температурные зависимости намагниченности образцов $EuMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$, измеренные в почти нулевом поле, показаны на рис. 2. Оба образца ферромагнитно упорядочиваются при $T = 123$ К, и в малых полях ($H = 2$ Э) намагниченность у них очень близка. Однако в малых полях видно, что кооперативное ферромагнитное упорядочение

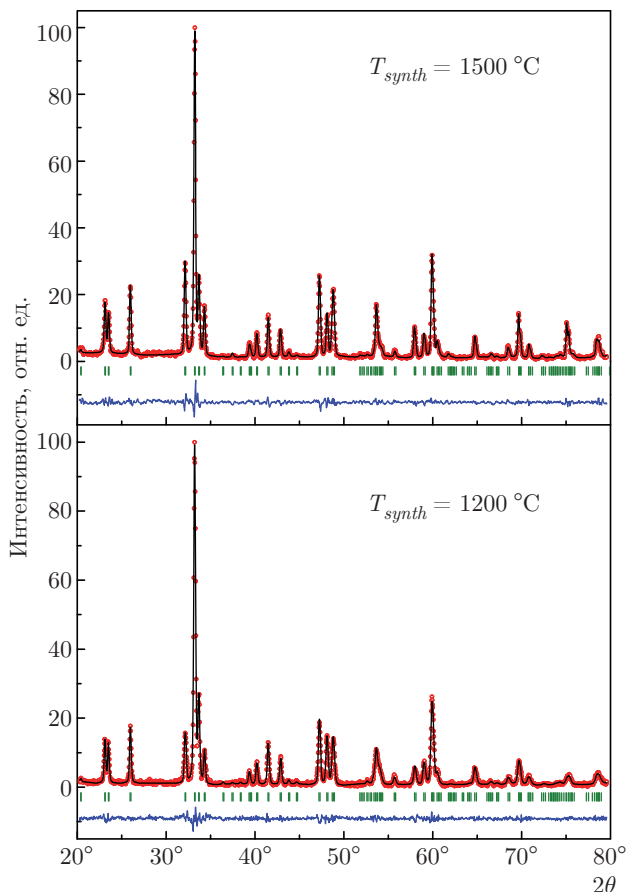


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных при $T = 1200^\circ\text{C}$ и $T = 1500^\circ\text{C}$. Экспериментальные данные изображены кружками, рассчитанные — сплошной линией. Внизу показана разница между измеренными и рассчитанными данными

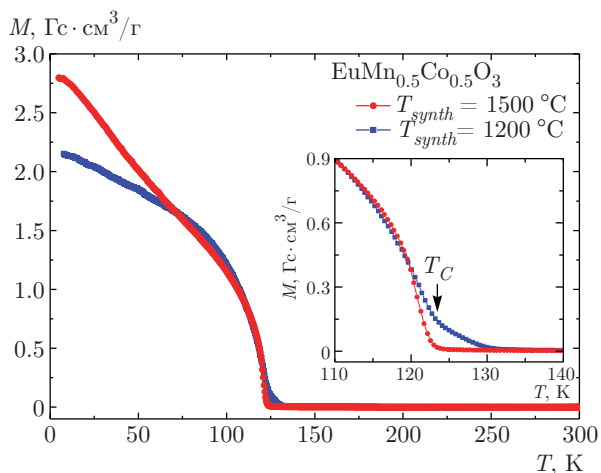


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в магнитном поле 2 Э

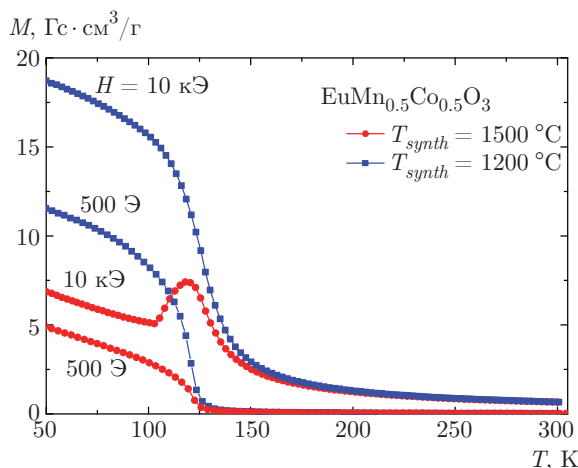


Рис. 3. Температурные зависимости FC-намагниченности в различных полях

происходит по-разному (рис. 2). Спонтанная намагниченность в образце, синтезированном при $T = 1500^\circ\text{C}$, возникает резко, тогда как спонтанная намагниченность образца, синтезированного при $T = 1200^\circ\text{C}$, возникает на фоне предподъема намагниченности, обусловленной присутствием ферромагнитных кластеров со значительно большей силой обменных взаимодействий, чем в фазе с $T_C = 123\text{ K}$. Согласно работе [16], в соединении $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ упорядочение ионов Co^{2+} и Mn^{4+} ведет к значительному увеличению температуры Кюри с 140 К до $T_C \approx 235\text{ K}$. Можно предположить, что и в соединениях $\text{EuMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ферромагнитное состояние в этих кластерах обусловлено упорядочением ионов Co^{2+} и Mn^{4+} , что приводит к минимизации вклада от антиферромагнитных сверхобменных взаимодействий $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ и $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{2+}$, которые приводят к неустойчивому основному магнитному состоянию. В полях, больших, чем 1 кЭ, температурная зависимость намагниченности образца, полученного при $T = 1500^\circ\text{C}$, становится аномальной, переход в магнитоупорядоченное состояние в режиме охлаждения в поле характеризуется наличием максимума вблизи T_C , и намагниченность становится гораздо меньшей, чем у образца, полученного при 1200°C , который показывает обычное поведение спонтанной намагниченности при охлаждении в поле (рис. 3).

Полевые зависимости намагниченности, полученные при $T = 5\text{ K}$ и $T = 50\text{ K}$ после охлаждения в поле 500 Э, принципиально разные для обоих образцов (рис. 4). Образец, полученный при $T = 1200^\circ\text{C}$,

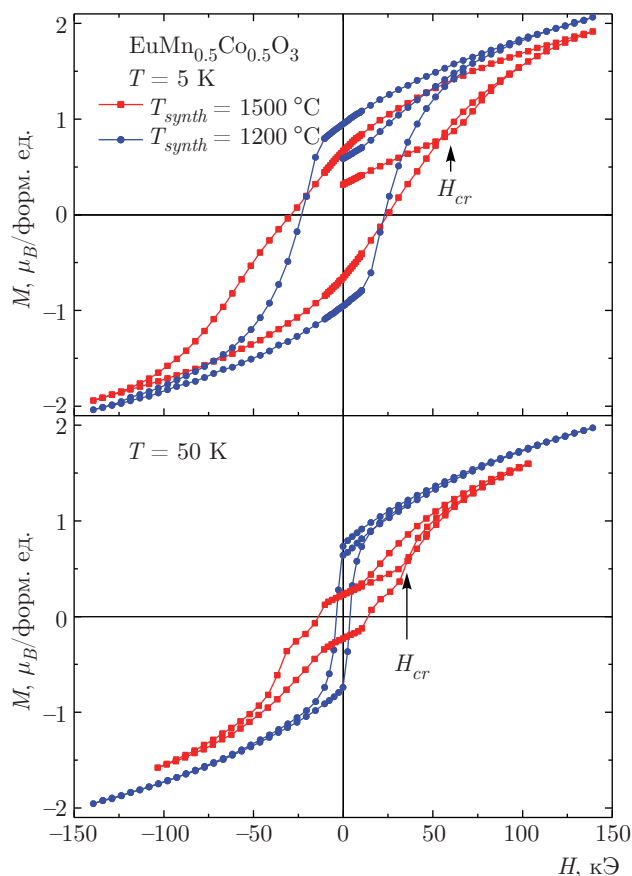


Рис. 4. Петли гистерезиса образцов, полученных при $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ и $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$, измеренные после охлаждения в поле 500 Э при $T = 5\text{ K}$ и $T = 50\text{ K}$

показывает обычное поведение намагниченности с очень большой коэрцитивной силой ($H_{coer} = 24\text{ кЭ}$, $T = 5\text{ K}$) и отсутствием насыщения в поле до 140 кЭ, что указывает на магнитную негомогенность ферромагнитного состояния, в которое дают вклад антиферромагнитные нанокластеры. Образец, полученный при $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$, имеет в два раза меньшую остаточную намагниченность. Зависимость намагниченности от поля линейная до $H \sim 60\text{ кЭ}$, где начинается переход в другое магнитное состояние. Этот переход является необратимым при $T = 5\text{ K}$, так как петля гистерезиса становится обычной и не меняется при повторном цикле переключения поля. Иное поведение полевой зависимости намагниченности при $T = 50\text{ K}$ показывает образец, синтезированный при $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$. При этой температуре метамагнитный переход становится обратимым, так как намагниченность после частичного снятия поля равна намагниченности, измеренной на линейном участке после повышения поля. Гистерезис обусловлен тем, что происходит фазовый переход пер-

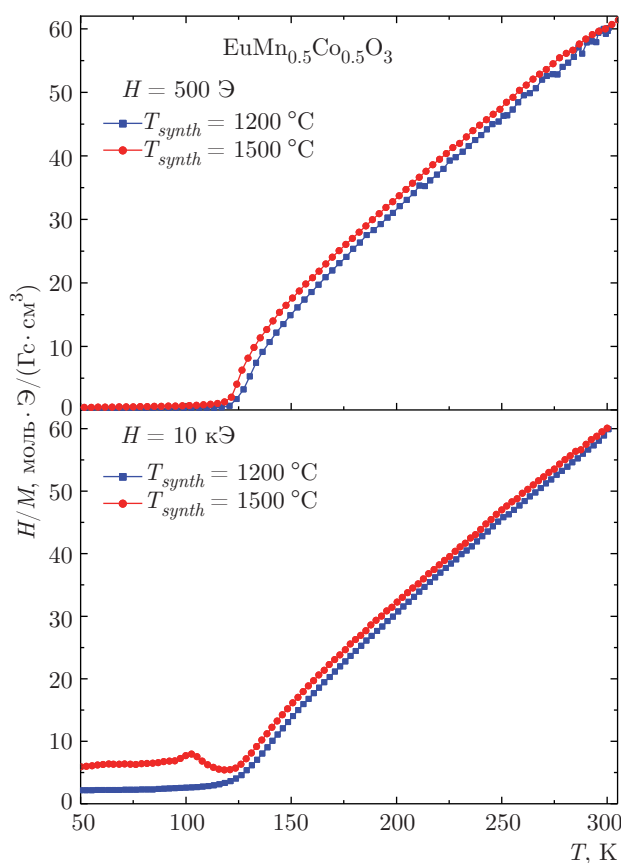


Рис. 5. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости образцов, полученных при $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ и $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$, измеренная в полях 500 Э и 10 кЭ

вого рода со сменой типа магнитного упорядочения. После перехода остаточная намагниченность увеличивается более, чем в два раза, с $0.3\mu_B/\text{форм. ед.}$ до $0.65\mu_B/\text{форм. ед.}$ при $T = 5\text{ K}$. Критическое поле H_{cr} , при котором начинается переход, уменьшается с ростом температуры от 60 кЭ ($T = 5\text{ K}$) примерно до 1.5 кЭ ($T = 120\text{ K}$). Измерение парамагнитной восприимчивости (рис. 5) показало, что константы Кюри–Вейса почти одинаковы для обоих образцов в разных магнитных полях ($C = 3.5\text{ K}\cdot\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$), а температуры Кюри–Вейса Θ_{CW} составляют около 90 К и 80 К для образцов, синтезированных соответственно при температурах $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Низкополевая фаза в метамагнитном образце не может быть обусловлена антипараллельным упорядочением магнитных моментов ионов Co^{2+} и Mn^{4+} , так как эти ионы в основном статистически распределены. Кроме того, обменное взаимодействие $\text{Co}^{2+}\text{--Mn}^{4+}$ ферромагнитно. Также она не может быть обусловлена антиферромагнитными кластерами или спин-стекольной компонентой, так как метамагнетизм обнаруживает черты кооперативного яв-

ления с хорошо выраженным критическим полем H_{cr} (рис. 4) и оба образца в высоких полях имеют близкую полевую зависимость намагниченности без насыщения до 140 кЭ (рис. 4). Таким образом, остается вариант, при котором метамагнитное фазовое превращение обусловлено переводом полем из неколлинеарного магнитного состояния в коллинеарное ферромагнитное. Неколлинеарная структура, по-видимому, обусловлена конкуренцией отрицательных магнитных взаимодействий $Mn^{4+}-Mn^{4+}$, $Co^{2+}-Co^{2+}$ и положительных $Co^{2+}-Mn^{4+}$. Очень большая магнитная анизотропия приводит к устойчивому типу магнитного состояния. Действительно, в составах $RNi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ с малой величиной магнитной анизотропии метамагнетизм не наблюдался. Ферромагнитные нанокластеры с упорядочением ионов Co^{2+} и Mn^{4+} дестабилизируют неколлинеарную магнитную структуру, делая более предпочтительной коллинеарную.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование магнитных свойств двух образцов $EuCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, полученных при температурах 1200 °С и 1500 °С. Рентгеноструктурные исследования показали, что образцы имеют орторомбическую структуру перовскита (пространственная группа $Pnma$). Признаков упорядочения ионов Co^{2+} и Mn^{4+} не было выявлено. Согласно магнитным измерениям, оба образца проявляют спонтанную намагниченность с $T_C = 123$ К. Однако образец, который был получен при $T = 1200$ °С, выше $T = 123$ К обладал большой магнитной восприимчивостью в малых полях вследствие наличия ферромагнитных нанокластеров с упорядочением ионов Co^{2+} и Mn^{4+} и показывал ферромагнитное поведение при $T_C < 123$ К. В образце, полученном при $T = 1500$ °С, был обнаружен метамагнитный переход, который становился необратимым при низкой температуре. Намагниченность в больших магнитных полях почти одинакова для обоих образцов. Магнитные свойства указывают на то, что метамагнитный переход обусловлен переходом из неколлинеарной в коллинеарную ферромагнитную фазу. Неколлинеарная магнитная фаза образуется вследствие конкуренции почти равных по общей доле антиферромагнитных $Mn^{4+}-Mn^{4+}$, $Co^{2+}-Co^{2+}$ и ферромагнитных $Co^{2+}-Mn^{4+}$ обменных взаимодействий, а также наличия сильной магнитной анизотропии. Ферромагнитные нанокластеры с высокой степенью упорядочения Co^{2+} и Mn^{4+} приводят к дестабилизации неколлинеарной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф17Д-007). А. Н. В. благодарит за финансовую поддержку Правительство РФ (постановление № 211, контракты №№ 02.A03.21.0006, 02.A03.21.0011).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
2. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
3. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett et al., *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
4. G. Blasse, *J. Phys. Chem. Sol.* **26**, 1969 (1965).
5. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, H. Szymczak et al., *Eur. Phys. J. B* **28**, 75 (2002).
6. J.-H. Park, S.-W. Cheong, and C. T. Chen, *Phys. Rev. B* **55**, 11072 (1997).
7. Y. Sun, X. Xu, W. Tong et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2734 (2000).
8. G. H. Jonker, *J. Appl. Phys.* **37**, 1424 (1966).
9. N. Nishimori, K. Asai, and M. Mizoguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1326 (1995).
10. P. A. Joy, Y. B. Kholam, and S. K. Date, *Phys. Rev. B* **62**, 8608 (2000).
11. V. L. Joseph Joly, P. A. Joy, S. K. Date et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 649 (2001).
12. V. L. Joseph Joly, P. A. Joy, and S. K. Date, *Sol. St. Comm.* **121**, 219 (2002).
13. V. L. Joseph Joly, P. A. Joy, and S. K. Date, *Mater. Lett.* **51**, 172 (2001).
14. I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, J. W. Lynn et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 360 (2000).
15. A. N. Vasiliev, O. S. Volkova, L. S. Lobanovskii et al., *Phys. Rev. B* **77**, 104442 (2008).
16. A. J. Barón-González, C. Frontera, J. L. García-Muñoz et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **325**, 012007 (2011).
17. T. Burnus, Z. Hu, H. H. Hsieh et al., *Phys. Rev. B* **77**, 125124 (2008).