

05,11

Магнитоиндуцированные фазовые переходы в LaCoO_3 в полях до 500 Т

© В.В. Платонов, Ю.Б. Кудасов, М.П. Монахов, О.М. Таценко

Российский федеральный ядерный центр–Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,

Саров, Нижегородская обл., Россия

E-mail: platonovv@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 5 июля 2011 г.)

Измерена дифференциальная намагниченность LaCoO_3 в магнитных полях до 500 Т при температуре 4.2 К. На кривой намагниченности обнаружено несколько особенностей, указывающих на сложный характер перехода LaCoO_3 из низкоспинового в высокоспиновое состояние. Рост магнитного момента начинается в полях выше 50 Т, в диапазоне 130–240 Т наблюдается плато, после которого магнитный момент продолжает рост и достигает насыщения в полях ~ 500 Т.

Работа выполнена при поддержке Агентства по атомной энергии РФ, РФФИ и Ведомственной аналитической программы АВЦП-2009-2010.

LaCoO_3 является базовым представителем кобальтитов редкоземельных металлов, в котором еще в 60-х годах XX века было обнаружено необычное поведение магнитной подсистемы [1]. На кривой намагниченности наблюдалось два широких максимума вблизи 100 и 500 К, причем второй переход сопровождался переходом образца в проводящее состояние, а при понижении температуры происходили структурные изменения кристаллической решетки (см. обзор [2]). Природа этих переходов до сих пор неясна. Надежно можно утверждать, что при низкой температуре LaCoO_3 является немагнитным диэлектриком, в котором ионы кобальта Co^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии (LS) t_{2g}^6 ($S = 0$), а при температуре выше 500–800 К ионы Co^{3+} переходят в проводящее высокоспиновое состояние (HS) $t_{2g}^4 e_g^2$ ($S = 2$). В интервале температур от 100 до 500 К состояние магнитной подсистемы неопределенно. Первоначально предполагалось, что ионы Co^{3+} непосредственно переходят из LS в HS [1]. В дальнейшем Коротин с соавторами [3] показал, что энергетически более выгодным может быть промежуточное состояние (IS) $t_{2g}^5 e_g^1$, в котором Co^{3+} имеет спин $S = 1$, а магнитный переход проходит через три стадии $\text{LS} \rightarrow \text{IS} \rightarrow \text{HS}$. Многочисленные экспериментальные исследования не могут однозначно подтвердить или опровергнуть существование промежуточного состояния или прямого перехода из LS в HS. Например, рентгеновская спектроскопия [4] и неупругое рассеяние нейтронов [5] указывают на переход при $T > 100$ К непосредственно в HS, а исследование спектра электронных потерь [6] и дифракции γ -квантов [7] подтверждают формирование промежуточного состояния. Существуют модели, в которых наблюдаемые особенности объясняются расслоением фаз, флуктуациями зарядовой плотности, орбитальным упорядочением и т.д.

В большинстве работ измерялась температурная зависимость магнитной восприимчивости. В этом случае

нужно учитывать влияние температуры на параметры кристаллической решетки, рост концентрации свободных носителей и т.д., что само по себе может приводить к перестройке магнитной подсистемы. Измерения магнитной восприимчивости в магнитном поле H проводятся при постоянной температуре, что исключает термические эффекты. Однако для таких измерений необходимы магнитные поля, превышающие 100 Т.

В настоящей работе представлены результаты измерения намагниченности LaCoO_3 в магнитных полях до 500 Т при температуре 4.2 К. Измерения проводились на стехиометрических монокристаллах LaCoO_3 , однородность которых контролировалась методом рентгеновского анализа. Образцы имели форму столбиков размером $1 \times 1 \times 4$ мм. Для уменьшения нагрева в импульсном магнитном поле они собирались из небольших монокристаллов с ориентацией оси c вдоль магнитного поля. Сверхсильные магнитные поля создавались взрывным сжатием магнитного потока в магнитокумулятивном генераторе МК-1 [8]. В нем отсутствовали промежуточные каскады, что снижает предельную величину магнитного поля, но позволяет получать гладкий импульс вплоть до 600 Т и с высокой точностью определять критические поля фазовых переходов, при которых происходят скачки магнитного момента [9–11]. Для их регистрации используется индукционная методика измерения намагниченности. Датчиком намагниченности является пара хорошо скомпенсированных индукционных катушек, в одну из которых помещается образец. Измерение магнитных полей проводится набором одноразовых индукционных датчиков различного диаметра. Измерительные датчики монтируются на штоке и помещаются в проточный гелиевый криостат.

На рис. 1 представлены сигналы $V(t)$ индукционных датчиков, пропорциональные производным магнитного поля $V(t) = S \cdot dB/dt$ и магнитной восприимчивости $V(t) = S_1 \cdot dM/dt - S_2 \cdot KdB/dt$, где S_i — площадь вит-

ков индукционных датчиков ($S \perp B$), K — коэффициент раскомпенсации катушек в компенсационной паре. Добиться полной компенсации индукционных катушек в одноразовых экспериментах достаточно сложно. Например, чтобы сигнал раскомпенсации не превышал 10% при скорости нарастания магнитного поля $\sim 10^8$ Т/с, точность изготовления катушек должна быть лучше 1%.

Поскольку магнитное поле в МК-генераторе нарастает плавно, на его фоне можно отчетливо наблюдать скачки магнитного момента, характерные для магнитных переходов первого рода. Для определения абсолютной величины скачка намагниченности необходимо знать коэффициент раскомпенсации, который можно определить, совмещая кривые поля и магнитной восприимчивости на участках, когда $dM/dt \approx 0$. Кривая намагниченности для LaCoO_3 , полученная после интегрирования скорректированного сигнала dM/dt , показана на рис. 2. Магнитный момент заметно начинает нарастать в поле, превышающем 50 Т. В точке B он достигает величины $\sim 0.4 \mu\text{В}$ на ион кобальта, после чего скорость существенно увеличивается. В поле ~ 140 Т намагниченность выходит на локальное плато, где величина

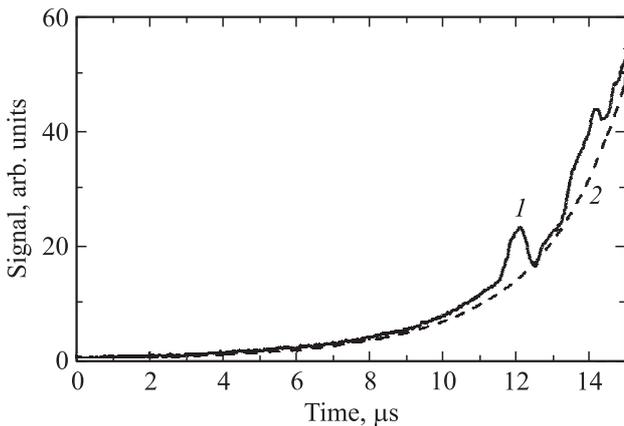


Рис. 1. Оциллограммы напряжения компенсационного индукционного датчика дифференциальной намагниченности (1) и индукционного датчика магнитного поля (2).

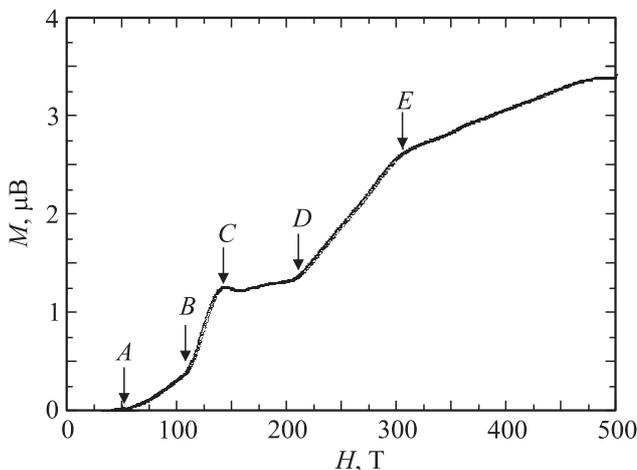


Рис. 2. Зависимость $M(H)$ для LaCoO_3 при $T = 4.2$ К.

$M \approx 1.3-1.5 \mu\text{В}$. Рост магнитного момента возобновляется в полях, больших 200 Т, в точке E наблюдается перегиб, а в поле ~ 500 Т намагниченность достигает насыщения, при котором величина магнитного момента составляет $\sim 3.5 \mu\text{В}$.

Сложный характер экспериментальной кривой $M(H)$ дает основание предположить, что существует несколько вкладов в индуцированную намагниченность LaCoO_3 , включающих локализованные и делокализованные состояния, изменение кристаллической структуры, зарядовой плотности и орбитального упорядочения [2]. Одной из первоначальных гипотез возникновения магнитного момента в LaCoO_3 являлось термическое заселение высокоспинового состояния, отделенного от основного состояния величиной спиновой щели $\Delta_S = E(\text{HS}) - E(\text{LS}) \approx 100$ К.

В магнитном поле это должно приводить к кроссоверу электронных состояний и индуцированию перехода из LS в HS в результате расщепления возбужденного состояния $E_m(H) = \Delta - g\mu_B lH$. Для определения магнитного момента необходимо провести термодинамическое усреднение намагниченности $M_n(H)$ по соответствующим состояниям с энергией $E_n(H)$

$$M(H) = \frac{\sum_n M_n(H) e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}}. \quad (1)$$

Согласно данным измерения ЭПР [12], основным состоянием иона Co^{3+} в LaCoO_3 является низкоспиновое состояние ($t_{2g}^6, S = 0$), а первым возбужденным — триплетное, для которого $S = 0, l = 1, g = 3.35, \Delta \approx 140$ К. Эта модель удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость магнитной восприимчивости в полях до 100 Т. Следует отметить, что в настоящей работе рост $M(H)$ происходит более плавно, чем в [13]. Это может быть обусловлено разностью в скорости нарастания магнитного поля, которое в МК-генераторе на три порядка быстрее. Величина магнитного момента $\sim 0.4 \mu\text{В}$ (точка B) также оказалась значительно меньше ожидаемой ($\sim 4 \mu\text{В}$), если считать, что ионы Co^{3+} переходят в HS. Следовательно, можно предположить, что только небольшая часть ионов Co^{3+} на границе новой фазы переходит в магнитное состояние. В этом случае ограничение скорости движения границ объясняет зависимость $M(H)$ от скорости нарастания внешнего магнитного поля и наличие гистерезиса в парамагнитной фазе, наблюдаемого в работе [13].

В точке перегиба рост намагниченности ускоряется, что может быть связано с активацией нового механизма — флуктуационного переноса заряда между ионами $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{4+}$ и лиганда. Увеличение концентрации магнитных ионов кобальта Co^{4+} приводит к существенному вкладу в намагниченность всей системы. Концентрация ионов Co^{4+} зависит от энергии активации $E_a(H) = E_a(0) - g\mu_B lH$ как

$$n_{II} = (1 - n_I) \frac{e^{-E_a/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}}, \quad (2)$$

где n_I — концентрация ионов Co^{3+} . На рис. 3 (кривая 2) представлена расчетная зависимость $M(H)$, получен-

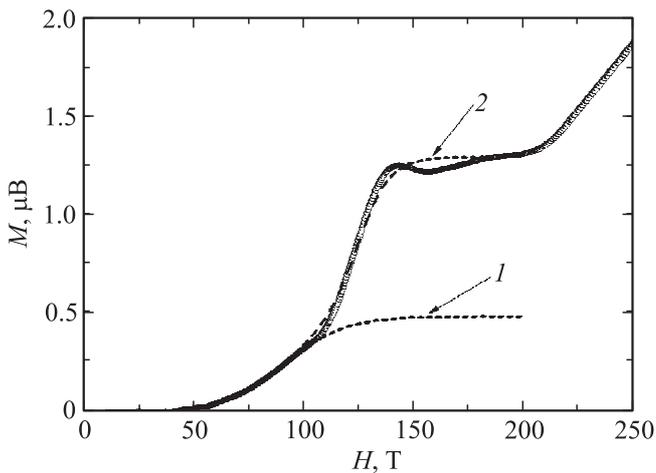


Рис. 3. Экспериментальная зависимость $M(H)$ для LaCoO_3 . 1 — расчетная зависимость $M(H)$ в модели кроссовера электронных состояний, 2 — расчет с учетом флуктуационного роста концентрации ионов Co^{4+} .

ная со следующими параметрами: энергия активации $E_a = 300$ К, $g = 2$ и $T = 4.2$ К.

При достижении поля 140 Т кривая намагниченности выходит на плато с магнитным моментом $\sim 1.3\text{--}1.5\mu_B$. Причина такого поведения может быть связана с появлением антиферромагнитного обмена или возникновением вихревых индукционных токов в образце, которые экранируют внешнее магнитное поле. Второе объяснение маловероятно, поскольку для достижения наблюдаемого эффекта необходима высокая проводимость (значительно выше чем $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), тогда как при переходе LaCoO_3 в проводящее состояние при температурах более 800 К проводимость составляет всего $2 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Поэтому причиной отсутствия роста магнитного момента при увеличении приложенного поля может быть формирование антиферромагнитного порядка. На это указывает и характерное кюри-вейссовское поведение магнитной восприимчивости при $T > 100$ К [14]. Однако не исключено и ферромагнитное упорядочение, если магнитные моменты ионов кобальта будут лежать в плоскости ab . Причиной этого может быть спин-орбитальное упорядочение.

Если предположить, что плато связано с антиферромагнитным упорядочением, то его переориентация происходит в поле ~ 220 Т. Максимальный магнитный момент $\sim 3.5\mu_B$ достигается в полях более 500 Т. Следует отметить, что в данных полях возможен переход LaCoO_3 в проводящее состояние, что должно приводить к диамагнитной экранировке образца вихревыми токами и уменьшению магнитного момента.

Список литературы

- [1] P.M. Raccah, J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
- [2] Н.Б. Иванов, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов, И.М. Еремин, Н.В. Казак. *УФН* **179**, 837 (2009).

- [3] M.A. Korotin, S.Yu. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
- [4] A. Podlesnyak, S. Streule, J. Mesot, M. Medarde, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Tanaka, M.W. Haverkort, D.I. Khomskii. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 247208 (2006).
- [5] M.W. Haverkort, Z. Hu, J.C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N.B. Brookers, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 176405 (2006).
- [6] R.F. Klie, J.C. Zheng, Y. Zhu, M. Varela, J. Wu, C. Leighton. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 047203 (2007).
- [7] G. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev, C. Zobel, T. Lorenz, T.T. Palstra. *Phys. Rev. B* **67**, 224423 (2003).
- [8] А.И. Павловский, М.И. Долотенко, Н.П. Колокольчиков, А.И. Быков, Н.И. Егоров, О.М. Таценко. *Письма в ЖЭТФ* **38**, 437 (1983).
- [9] А.К. Звездин, И.А. Лубашевский, Р.З. Левитин, В.В. Платонов, О.М. Таценко. *УФН* **168**, 1143 (1998).
- [10] В.В. Платонов, О.М. Таценко, В.Д. Селемир, М. Шига. *ФТТ* **44**, 304 (2002).
- [11] Ю.Б. Кудасов, А.Г. Волков, А.А. Повзнер, П.В. Баякин, А.И. Быков, В.Г. Гук, М.И. Долотенко, Н.П. Колокольчиков, В.В. Крюк, М.П. Монахов, И.М. Маркевцев, В.В. Платонов, В.Д. Селемир, О.М. Таценко, А.В. Филиппов. *ЖЭТФ* **116**, 1770 (1999).
- [12] S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, M. Motokawa. *Phys. Rev. B* **66**, 094404 (2002).
- [13] K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Kobayashi, K. Asai. *Phys. Soc. Jpn.* **78**, 093702 (2009).
- [14] С.Г. Овчинников, Ю.С. Орлов, И.А. Некрасов, З.В. Пчелкина. *ЖЭТФ* **139**, 162 (2011).