

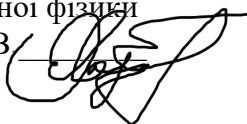
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА
ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ЗАГАЛЬНОЇ ФІЗИКИ

“Допущено до захисту”

Зав. кафедрою загальної фізики

проф.. Лазоренко О. В.

“18” грудня 2025 р.



Оцінка “задовільно” (60)

Голова ЦЕК

С. І. Шевченко

“24” грудня 2025 р.

Малахов О. В.

Вплив конкуруючих решіткових взаємодій анізотропних структур типу RTO_3
на їх магнітні властивості.

Дипломна робота на здобуття
освітньо-кваліфікаційного
рівня
8.070101 – “Магістр” за
напрямом
підготовки 0701 – “фізика”

Науковий керівник – доцент
кафедри загальної фізики ХНУ
імені В.Н. Каразіна, канд. фіз.-
мат. наук Горбач В.М.

Науковий консультант –
Провідний науковий
співробітник ФТІНТа, доктор
фіз.-мат. наук, професор
Сиренко В.А

Харків 2025

Анотація

Малахов О. В. Вплив конкуруючих решіточних взаємодій анізотропних структур на їх магніто-транспортні властивості. – Рукопис сторінки, малюнків.

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня 8.070101 – “Магістр” за напрямом підготовки 0701 – “фізика”. Харків. 2025.

Анізотропні сполуки, як то перовскіто-подібні системи оксидів перехідних металів типу LaMO_3 (M – іон перехідного металу) та їхні похідні сполуки привертають особливу увагу у зв'язку з незвичайними змінами електронних і магнітних властивостей як функції температури, тиску а також часткового заміщення лантану двохвалентною домішкою (стронцієм або барієм). При цьому реалізуються різні спінові стани іона перехідного металу (M), кобальту у разі найяскравішого прикладу - низько-спіновий, проміжний, а також високо-спіновий стан. Ці різні спінові стани виявляються в незвичайній температурної залежності магнітної сприйнятливості, з реалізацією різних режимів і конфігурацій – від діамагнетизму до феромагнетизму. Встановлено, що ромбоедричне спотворення структури перовскіту як правило стабілізується в немагнітному основному стані таких систем із конкуруючими обмінними взаємодіями через низку структурних та магнітних фазових переходів.

Ключові слова:

Перовскіт, феромагнетик, анізотропні сполуки, конкурентні решіточні взаємодії.

Abstract

Malakhov O. V. Influence of competing lattice interactions of anisotropic structures on their magneto-transport properties. - Manuscript page, drawings. Thesis for obtaining the educational and qualification level 8.070101 - "Master" in the direction of training 0701 - "physics". Kharkiv. 2023.

Anisotropic compounds, such as perovskite-like systems of transition metal oxides such as LaMO_3 (M – transition metal ion) and their derivative compounds attract special attention due to unusual changes in electronic and magnetic properties as a function of temperature, pressure, and partial replacement of lanthanum by divalent impurity (strontium or barium). At the same time, various spin states of the transition metal (M) ion, cobalt in the case of the most vivid example - low-spin, intermediate, and high-spin state are realized. These different spin states are manifested in the unusual temperature dependence of the magnetic susceptibility, with the realization of different regimes and configurations – from diamagnetism to ferromagnetism. It was established that the rhombohedral distortion of the perovskite structure is usually stabilized in the non-magnetic ground state of such systems with competing exchange interactions through a series of structural and magnetic phase transitions.

Keywords: Perovskite, ferromagnetic, anisotropic compounds, competitive lattice interactions.

Зміст

Вступ	5
1. Експериментальні методи досліджень	7
1.1 Зразки	7
1.2 Методика структурних досліджень	8
1.3 Методика магнітних досліджень	9
2. Експериментальні результати	10
2.1 Структура	10
2.2 Магнітні виміри	12
2.2.1 Вплив заміщень перехідного металу на магнітний стан вихідних сполук	12
2.2.2 Температурна залежність магнітного моменту зразків $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.07, 0.14$) в температурному інтервалі 5-400 К у ZFC та FC режимах і магнітному полі 100 Ое .	15
2.2.3 Магнітне упорядкування в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.	18
2.2.4 Магнітна поведінка за підвищених температур. Виконання закону Кюрі-Вейса для 3D феромагнетика.	20
2.2.5 Вплив вмісту заміщення іону перехідного металу на температури магнітного упорядкування T_C та інших фазових перетворень.	21
3 Висновки	23
4 Список використаної літератури.....	24

Вступ

Сполуки LaMO_3 привернули увагу завдяки своїм специфічним магнітним переходам зі зміною температури [1]. Вивчення цих ефектів допоможе встановити механізми появи унікальних магнетоелектричних властивостей похідних сполук кобальтитів, і стимулює дедалі більше докладання зусиль для пояснення природи їх походження. Являючи собою немагнітний напівпровідник з малою щільною при низьких температурах, Зазвичай сполуки LaMO_3 демонструють низку магнітних переходів зі збільшенням температури. Крім того, проявляються різні фізичні явища, такі як стан спінового скла, перехід метал-ізолятор і феромагнітне впорядкування при допуванні стронцієм Sr. Для пояснення цих явищ було запропоновано низькоспінову (LS) локальну орбітальну модель, а також проміжний спіновий стан і високоспіновий стан на позиціях іонів M [2,3]. Однак нещодавно з'явилося повідомлення [4] про рентгенівські спектри і теоретичні дослідження для ряду систем $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Було показано, що через сильну гібридизацію d -станів Co і p -станів O, ширини зон t_{2g} e_g в кобальті виявилися ширшими, ніж передбачалося, і таким чином застосування локалізованої моделі виявляється неприпустимим.

Сполуки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ мають ромбоєдричну структуру з просторовою групою $R\bar{3}c$ з невеликим відхиленням від кубічної фази вздовж напрямку [111]. Ступінь ромбоєдричного спотворення визначається або ромбоєдричним кутом (α), або відхиленням атома в позиції (6e) на малу величину δx від позиції кубічної фази. Атомна позиція (6e) визначається як $(1/4-\delta x, 1/4+\delta x, 3/4)$, кут в LaCoO_3 складає $\alpha = 60.79^\circ$ (в кубічній фазі – 60°), а відхилення атома кисню в позиції (6e) становить $\delta x = 0,052$.

Так, збільшенням концентрації Sr в сполуках $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ромбоєдричне спотворення зменшується і $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ стає феромагнітним. Оскільки ромбоєдричне спотворення змінює кути зв'язку Co-O-Co і гібридизацію між атомами Co-O, ці структурні зміни можуть впливати на конкуренцію поміж обмінною і кулонівською взаємодією між немагнітним і

магнітним станами. Можливо, що чутливість магнітного стану до ромбоєдричного спотворення спостерігалась в експериментах на наночастинках і в тонких плівках [5-7]. Але до останнього часу існують дискусії про вплив конкуруючих взаємодій на залежності спінових станів від величини спотворення [8,9]. Ця проблема і вивчається в даній роботі.

1. Експериментальні методи досліджень

1.1 Зразки

Зразки були виготовлені за керамічною технологією - модифікованим методом твердофазної дифузії, розвинутим білоруськими партнерами. Усі зразки мали однакову вихідну форму у вигляді п'ятиверховинного поперечного перерізу (Рис. 1).



Гомогенізація матеріалів забезпечувалася тривалим відпалюванням протягом близько 20 годин в атмосфері інертного газу (переважно аргону) із збереженням стехіометричного складу за результатами хімічного та структурного аналізу. Маса базових керамічних зразків для структурних і магнітних вимірів становили для $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ - $m = 82.70 \pm 0.03 \text{ mg} \equiv 0.08270 \text{ g}$, для $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.93}\text{Cu}_{0.07}\text{O}_3$ - $m = 102.05 \pm 0.03 \text{ mg} \equiv 0.10205 \text{ g}$, для $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}\text{O}_3$ - $m = 164.30 \pm 0.03 \text{ mg} \equiv 0.16430 \text{ g}$. З метою уніфікації одержаних даних для практичних застосувань була обчислена молярна вага M_{f} однієї формульної

одиниці сполуки $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ у молярних одиницях (**g/mol**), з використанням наступних вхідних даних: (Pr) **140.90765** g/mol $\times 0.5$, (Sr) **87.6200** g/mol $\times 0.5$, (Co) **58.933195** g/mol $\times 1-x$, (Cu) **47.8670** g/mol $\times x$, (O) is **15.9994** g/mol $\times 3$. Таким чином визначалася доля кожного зразка від молярної ваги формульної одиниці m/M_{μ} . Такий перерахунковий коефіцієнт результатів вимірювань на моль формульних одиниць має використатися як базовий при побудові порівняльних фазових діаграм сполук із домішками заміщення. Найпростішим прикладом композицій з контрольованими домішками заміщення у проведених дослідженнях була серія мідного заміщення кобальту невеликої концентрації з несуттєвою зміною молярної ваги M_{μ} , що дозволило використати для порівняння просте нормування на одиницю маси (**emu/g**).

Зразки для дифракційного структурного аналізу подрібнювалися у диспергаторі та розміщувалися у оригінальному кріостаті для низькотемпературних вимірів з використанням вакуумного мастила Arizon-8, що дозволяло уникнути кріоосадків при заходженні та термічних деформацій при термоциклюванні.

1.2 Методика структурних досліджень

Рентгенівські структурні дослідження здійснювалися за схемою Брегга – Брентано в комерційних дифрактометрах ДРОН-3М та ДРОН-2М під $\text{Cu-K}\alpha$ опроміненням із застосуванням вдосконаленого оригінального пристрою для низькотемпературних вимірів розробки ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАНУ. Нейтронографія виконувалася за допомогою дифрактометра високого розрішення E9 (BENSC, Берлін). Уточнення кристалічної та магнітної структур було виконано з використанням оригінального стандартизованого програмного забезпечення та комерційного пакету програм Fullprof.

1.3 Методика магнітних досліджень

Магнітні виміри в полях до 14Тл і в інтервалі температур 5 – 300 К проведено переважно на універсальній вимірювальній системі фірми «Cryogenic Ltd» та в полі до 6Тл у прецизійному обладнанні на базі НКВІД ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАНУ. У потужних магнітних полях маси зразків не перераховувалися для нормування, як то при знаходженні намагнічення насичення, щоб уникнути перевантаження вимірювального тракту приладу та надмірної амплітуди вимірюваного магнітного моменту. Такий запобіг помітно звужив робочий діапазон полів. Оскільки навіть у магнітнім полі $H = 100$ Ое магнітний момент зразків становив майже 0.5-0.6 етц, що складає близько половини дозволеної величини приладу, температурні залежності сполук з кобальтом, на відміну від споріднених сполук інших перехідних металів, вивчалися лише у полях пружності $H = 10$ Ое та $H = 100$ Ое.

Для високодисперсних зразків орієнтація зовнішнього магнітного поля обиралася на довільно. В усіх випадках використався проте ж загальний принцип орієнтування поля, а саме перпендикулярно розвинутій поверхні з найдовшим боком (близько 5 мм, Рис. 1). Температурні залежності магнітного моменту вимірювалися у режимах охолодження у магнітнім полі певної пружності(FC) і без поля (ZFC).

2. Експериментальні результати

2.1 Структура

Кристалічні структури досліджених сполук продемонстрували різноманіття фазових складових. Найхарактерніші риси ілюструються, насамперед, серією твердих розчинів зі вмістом декількох перехідних металів. Відповідно рентгенівським вимірам дифракційні максимуми спектрів рентгенівського розсіяння зразків серії твердих розчинів $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ можуть бути проіндексовані у просторовій ромбоєдричній полярній групі $R3c$ ($x \leq 0,18$) і в неполярній орторомбичній групі $Pnma$ ($x \geq 0,20$). Склад $x=0,19$ містив обидві складові, ромбоєдричну фазу $R3c$, а також орторомбичну $Pnma$. На Рис. 2 показані рентгенограми композицій $x=0,18$ і $x=0,20$.

Можна бачити добру згоду між розрахунковими та експериментальними даними. Дифракційні максимуми не уширені, що свідчить про високу якість і структурну монофазність зразків. Заміщення вісмуту кальцієм, а заліза марганцем призводить до суттєвого зменшення елементарної комірки. і тим самим до зменшення величини ромбічних спотворень у порівнянні з вихідними сполуками BiFeO_3 [1]. Це є свідченням зменшення спонтанної поляризації при завищенні вмісту кальцію та марганцю. Часткове –заміщення іону перехідного металу заліза титаном підвищує стабільність полярної фази, що може пояснюватися перш за все високою поляризуємостю іонів Ti^{4+} .

Нейтроннографічні порошкові дифракційні виміри були проведені для зразків із вмістом марганцю, $x=0,12$. При підвищенні температури до 500°C було знайдено кристалоструктурний перехід з полярної ромбоєдричної фази $R3c$ у неполярну орторомбичну фазу $Pnma$. При $T \leq 300^\circ\text{C}$ зразок містив тільки полярну ромбоєдричну фазу. Розрахований вміст аніонів кисню відповідає стехіометричному складу. Це означає, що марганець, який заміщує трьохвалентне залізо, знаходиться в окисному стані $4+$. Магнітна

структура є антиферомагнітною G-типу. Магнітний момент при кімнатній температурі дорівнює 2.9 μ_B на формульну одиницю.

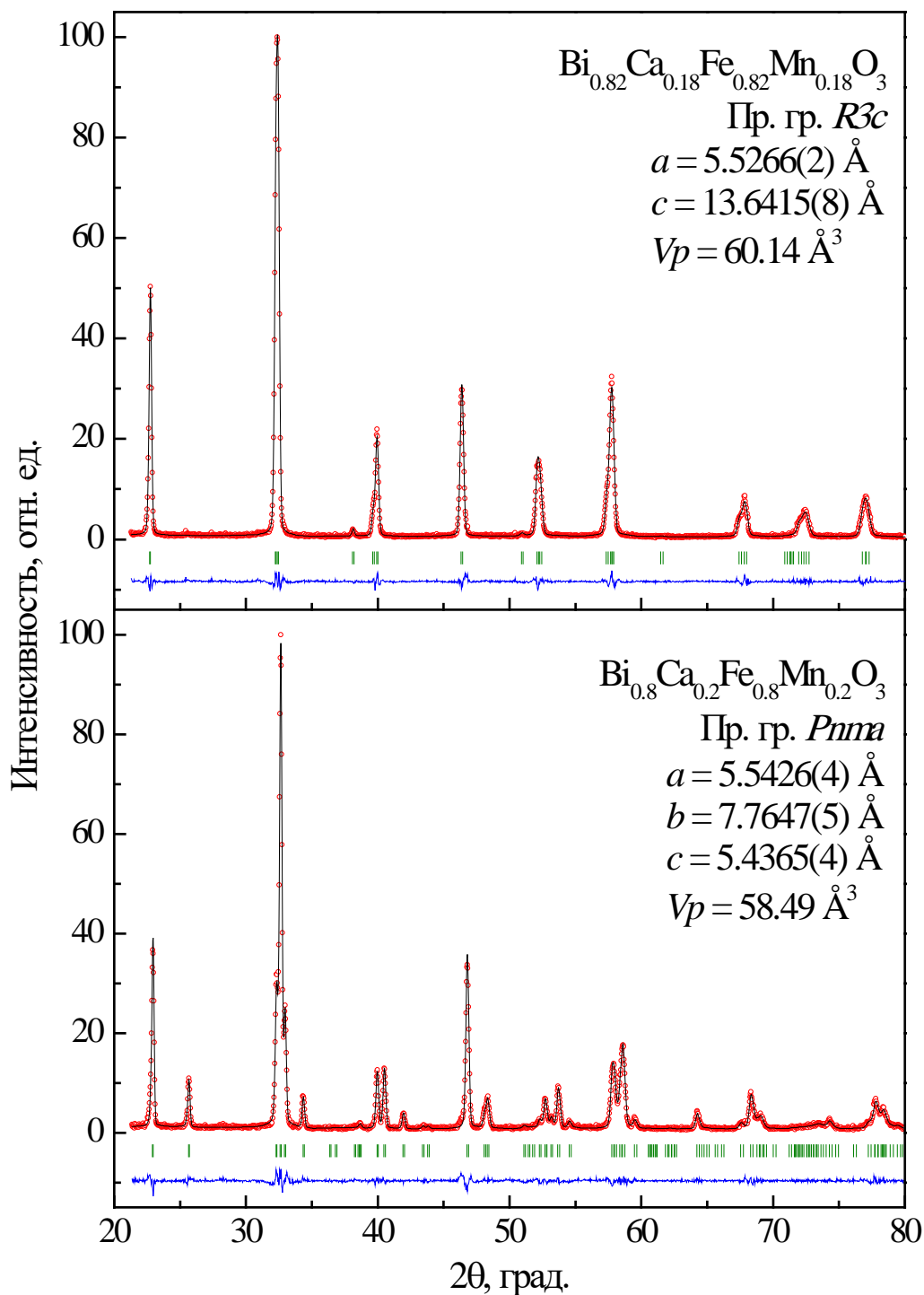


Рис.2. Рентгенограми композицій $\text{Bi}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{Fe}_{0.82}\text{Mn}_{0.18}\text{O}_3$ і $\text{Bi}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_3$, (експериментальні результати – кружки, розрахунки – безперервна лінія). Позиції брегівських рефлексів позначені вертикальними штрихами (зверху вниз: ромбоєдрична та орторомбічна фази).

Температура Неєля (T_N) знаходиться поблизу $300\text{ }^\circ\text{C}$, що свідчить про послаблення магнітних взаємодій при заміщенні заліза на марганець, тому що BiFeO_3 має T_N коло $370\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Сверхобмінні взаємодії між іонами $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ або $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+}$ можуть бути антиферромагнітними, у той час як обмін $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ може змінювати знак відповідно локальним структурним параметрам. Тому магнітний лад може бути неоднорідним внаслідок модуляції локальних параметрів кристалічної структури у твердому розчині.

2.2 Магнітні виміри

2.2.1 Вплив заміщень перехідного металу на магнітний стан вихідних сполук

Польові залежності намагніченості твердих розчинів $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ приведені на рис.2.

Склад $x = 0,12$ при 100 K характеризується широкою петлею гістерезису з коерцитивною силою близько 1 Тл та остаточною намагніченістю $0,15\text{ е.м.е./г}$. При підвищенні температури остаточно намагніченість і коерцитивна сила зменшуються. Магнітний гістерезис спостерігається в полях до 8 Тл . Внаслідок того, що остаточно намагніченість є меншою за очікуване значення $0,25\text{ э.м.е./г}$ і магнітний гістерезис залишається суттєвим до 8 Тл , можна припустити, що цей зразок знаходиться в двофазному магнітному стані. Одна з фаз циклоїдально модульована антиферромагнітна, інша – слабоферромагнітна. У такому разі велика коерцитивна сила може бути обумовлена фрустрацією магнітних взаємодій між двома фазами.

Коерцитивна сила зразка $x=0,18$ при 15 K значно зменшується у порівнянні зі зразком $x=0,12$ і складає коло $0,2\text{ Тл}$. Остаточно намагніченість сягає $0,25\text{ е.м.е./г}$, тоді як спонтанна – не менш за $0,35\text{ е.м.е./г}$. Магнітний гістерезис в полях вище 3 Тл не спостерігався. Можна заключити, що цей

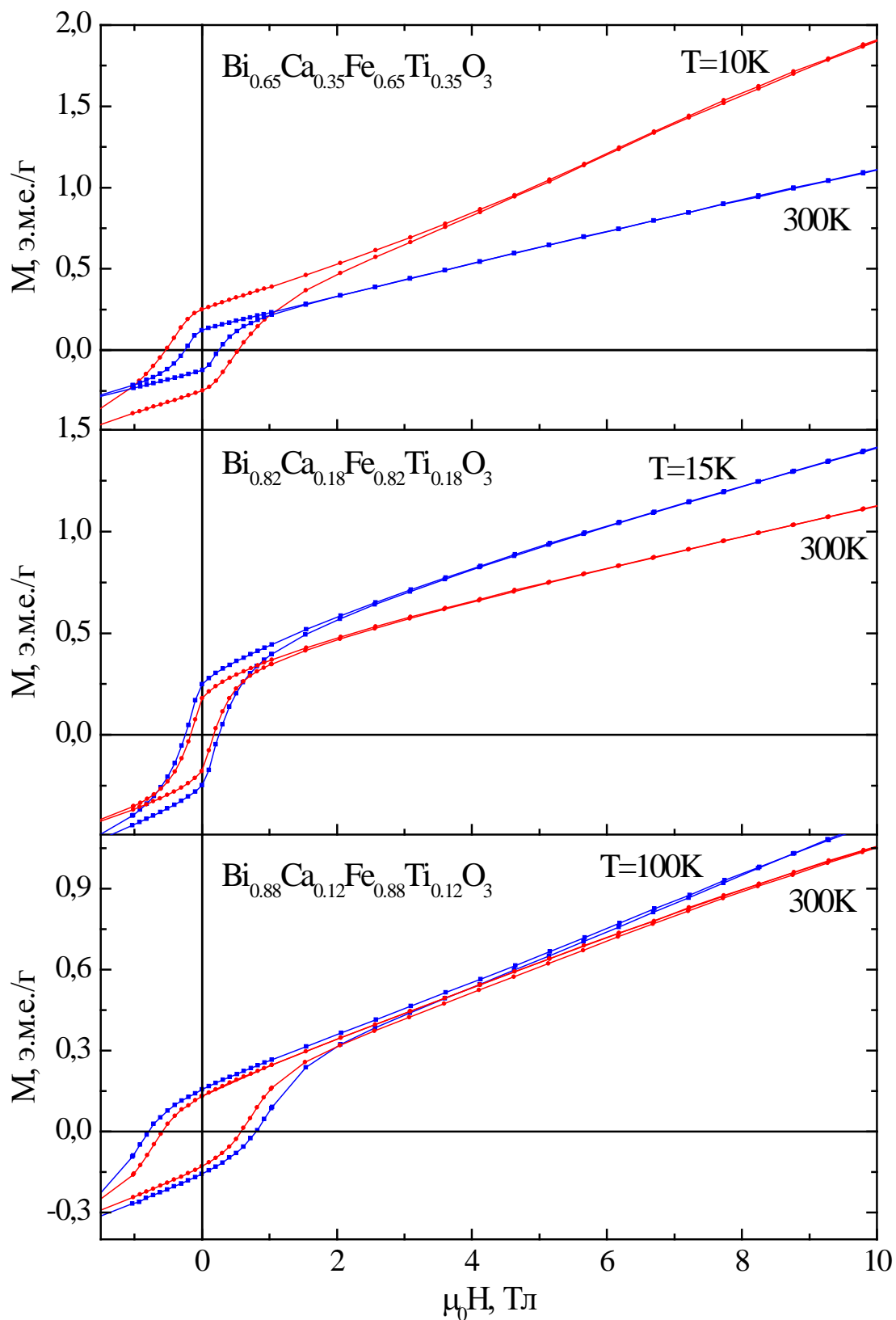


Рис. 2. Виміри польових залежностей намагніченості сполук $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, при різних температурах.

зразок знаходиться в однорідному слабоферромагнітному стані, саме в полярній ромбоедричній фазі.

На Рис. 2 представлені польові залежності намагніченості зразка $x=0,35$ при 10 К и 300 К. Цей зразок знаходиться в неполярній орторомбічній фазі (*Pnma*). При 10 К коерцитивна сила складає коло 0,5 Тл. Остаточна намагніченість практично співпадає зі спонтанною та складає 0,25 э.м.е./г. Можливо, зменшення спонтанної намагніченості та збільшення магнітної анізотропії у порівнянні із зразком $x=0,18$ обумовлено значним діаманітним розведенням Fe-підрешітки Ti^{4+} . Підвищення температури до 300 К зменшує спонтанну намагніченість у 2 рази (рис. 2). Таке зменшення спонтанної намагніченості свідчить про значне зменшення температури Нееля у порівнянні з $BiFeO_3$ внаслідок великого діаманітного розведення магнітної підрешітки.

На рисунку 3 представлені температурні залежності намагніченості, обмірені в малому магнітному полі після намагнічування зразків при кімнатній температурі.

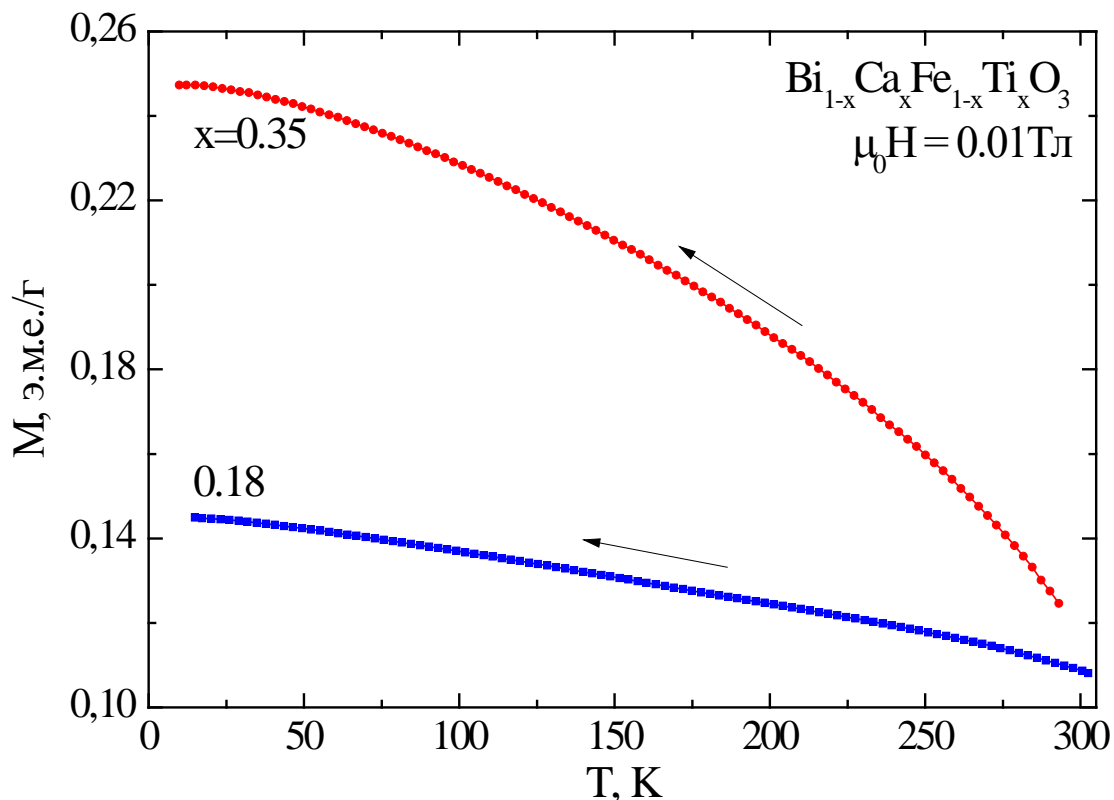


Рис. 3 Температурні залежності намагніченості сполук $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Ti_xO_3$, поміряні в малому магнітному полі.

2.2.2 Температурна залежність магнітного моменту зразків $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.07, 0.14$) в температурному інтервалі 5-400 К у ZFC та FC режимах і магнітному полі 100 Ое .

На Рис. 4 показані результати вимірів температурних залежностей магнітного моменту зразків $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.07, 0.14$) в ZFC (черна крива) и FC↓ (червона крива) режимах у зовнішньому магнітному полі $H = 100$ Ое. Стрілками вздовж кривих показані напрями зміни температури (нагрів або охолодження зразка). Початок вимірів ZFC кривої має однакову магнітну передісторію – охолодження зразка від кімнатної температури у відсутності магнітного поля. При досягненні максимального значення температури експерименту (у цьому випадку 400 К), прилад без зміни вимірювального поля відразу починав реєстрацію залежності $M(T)$ в FC↓ режимі, тому крайові крапки для двох кривих зазвичай завжди співпадають з великою точністю. Слід також відмітити, що для усіх зразків високоточне співпадіння сигналів поза залежністю від режиму вимірів має місце у всьому діапазоні високих температур аж до температури упорядкування T_C .

Як можна побачити з Рис. 4, на усіх трьох зразках добре демонструється фазовий перехід із парамагнітного стану у магнітоупорядковану фазу феромагнетика. Температура трьохмірного феромагнітного впорядкування T_C дорівнює **229.2±0.5 К**, **195.6±0.5 К** и **162.3±0.5 К** для $x=0$; 0.07 и 0.14, відповідно. Цій особливій точці відповідає температура, за якої досягається максимальна крутизна спаду сигналу $M(T)$ чи, іншими словами, мінімум похідної dM/dT . Такий перехід є достатньо вузьким и точність його знаходження не залежить від величини вимірювального поля (значення в полях $H = 10$ Ое и $H = 100$ Ое повністю співпадають).

Другою головною особливістю, що спостерігається в експериментах, можна назвати знаходження другої низькотемпературної аномалії на FC↓ кривих (менш ярко вона видна на ZFC кривих), яку ми позначили як T_{afm}

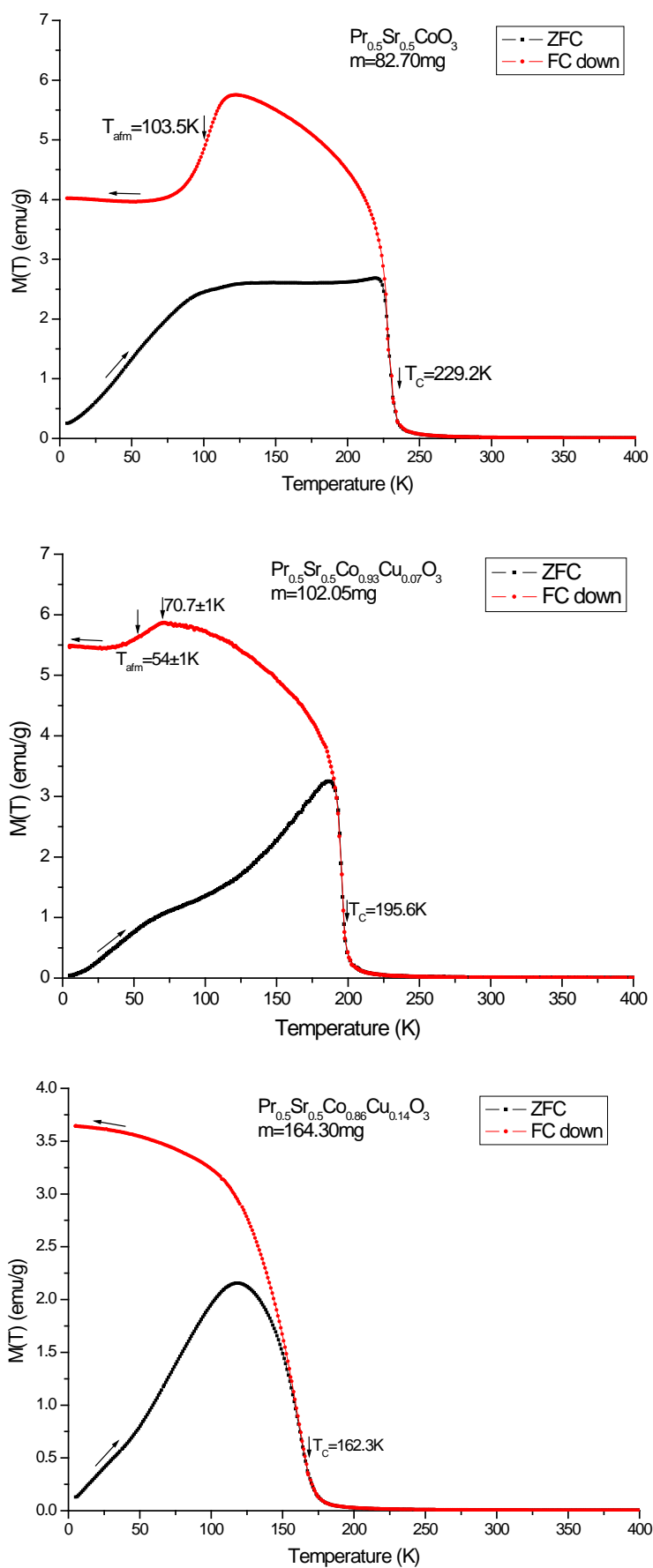


Рис. 4. Температурна залежність магнітного моменту $M(T)$ зразків

$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.07, 0.14$) в магнітному полі $H=100$ Oe.

(вертикальною стрілкою відмічено середину переходу, коли dM/dT досягає свого екстремального значення). Цю аномалію можна пов'язати з реалізацією другого фазового перетворення у зразку. Температурна ширина переходу дорівнює приблизно 30 К, а температура T_{afm} зменшується за мірою збільшення індексу x міді. Для третього зразка з $x=0.14$ ця аномалія майже повністю відсутня. Трохи про призначення переходу який отримав індекс «*afm*». Розглядаючи поведінку кривих $FC\downarrow$ за температур нижче T_C можна побачити, що вони схожі на типове зростання намагніченості $M_S(T,H)$ магнітоупорядкованої фази феромагнетику за Бриллюэновським законом і законом Блоха 3/2. При температурі T_{afm} для деякої частини феромагнітних областей та моментів магнітних центрів виникають помітні антиферомагнітні кореляції, що призводить до появи протилежно спрямованих орієнтацій моментів i , тим самим, ризькому зменшенню амплітуди намагніченості в цілому для зразка. Таким чином, це можна розглядати як аналог антиферомагнітного упорядкування відповідної частини моментів у зразку. Досягнення повного аналога антиферомагнітного упорядкування і предела $M=0$ в зразку є неможливо у присутності підмагнічуючого зовнішнього поля H , тому в низькотемпературній області нижче T_{afm} ми знову спостерігаємо звичайний бриллюэнівський режим зростання намагніченості феромагнітно пов'язаних областей, що залишилися. По трьох рисунках можна помітити, що кількість магнітних центрів, які беруть участь у цьому процесі антиферомагнітного впорядкування, видимо, зменшується із зростанням індексу x .

Спостереження такої аномалії при T_{afm} можна пояснити і в інший спосіб, а саме, наприклад через структурний перехід чи зарядове впорядкування в системі, що безсумнівно має призвести до перерозподілу оточуючого кристалічного поля та ефективного магнітного моменту на кожній магнітній позиції, що відразу ж позначиться на сумарному моменті зразка у цілому. В цьому процесі мають брати участь усі магнітні центри.

Аналіз магнітної поведінки зразків у ZFC режимі вимірювань при низьких температурах свідчить про те, що усі зразки після їх охолодження в нульовому магнітному полі мають **макроскопічний магнітний момент близький нулю**. Це може бути свідомством того, що у відсутності поля підмагнічення при низьких температурах ферромагнетик розподіляється на систему феромагнітних доменів із протилежно спрямованими моментами посеред однорідно упорядкованих областей. Зазвичай такий варіант основного стану є можливим і у випадку слабких обмінних антиферомагнітних взаємодій в системі, що призводить до антиферомагнітного порядку.

Розбіжності амплітуди магнітного моменту для ZFC і FC↓ режимів в області температур нижче T_C є типовим для цих процесів у звичайному феромагнетику. Після так званої точки стекловання, яка відповідає максимуму моменту $M(T)$ на ZFC залежності, виникає стрімке розшарування магнітного відгуку для ZFC і FC↓ режимів і ця різниця монотонно зростає протягом зниження температури. При цьому $M = 0$ відповідає низькотемпературному стану скомпенсованих феромагнітних областей, як можна бачити для ZFC режиму, а низькотемпературний рівень насичення $M_S(T, H)$ для FC↓ режиму відбиває сумарний момент усіх заморожених областей із однаковим напрямом магнітного моменту.

2.2.2 Магнітне упорядкування в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

Розглядаючи характерні риси фазового перетворення парамагнетик- (магнітний порядок) можна зробити висновок про те, що він містить усі ознаки феромагнітного упорядкування магнетика. Дуже різкий зріст магнітного моменту при наближенні до температури упорядкування T_C свідчить про домінуючі позиції феромагнітної взаємодії між моментами іонів. При такому різкому зростанні очікувана величина намагніченості насичення феромагнетику M_S має бути значно більшою за ~ 6 ему/г, що спостерігається в експериментах у полях $H = 100$ Ое. Таким чином, можна стверджувати, що магнітний матеріал ще вельми далекий від насичення, а ми

знаходимося у гістерезисній петлі перемагнічування феромагнетику. При збудженні сильного феромагнетику слабкими зовнішніми полями $H = 10$ Ое і $H = 100$ Ое ми ще знаходились у режимі достатньої оборотності процесів намагнічування, і тому магнітна сприйнятливість $\chi(T)$ зразків у цих двох різних полях вимірювання показала абсолютне співпадіння усіх кривих в інтервалі вище T_C . Для всіх зразків була знайдена розбіжність магнітного моменту у залежності від режиму вимірювань тільки при температурах нижче T_C . На Рис. 5 для зразків із $x=0$ та $x=0.07$ начало розщеплення кривих ледь проглядається через значну крутість, а от для третього зразка з $x=0.12$ із значно меншою крутістю цей момент добре видно.

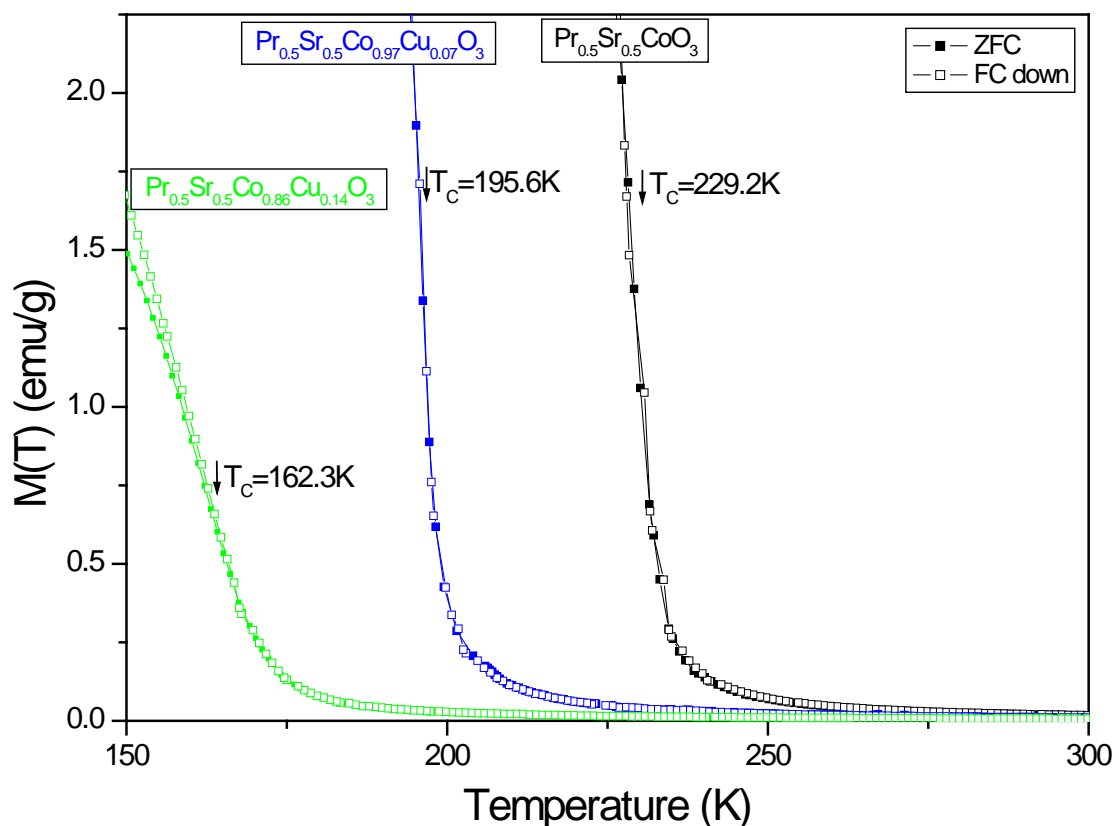


Рис. 5. Фрагмент температурної залежності магнітного моменту $M(T)$ зразків $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, що містить температуру магнітного упорядкування T_C . Для зразків $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.84}\text{Cu}_{0.14}\text{O}_3$ спостерігається процесу розбіжності сигналу для ZFC и FC↓ режимів вимірювань відразу нижче T_C .

2.2.3 Магнітна поведінка за підвищених температур. Виконання закону Кюрі-Вейса для 3D феромагнетика.

На рис. 6 показано подробиці температурної залежності магнітного моменту $M(T)$ зразків $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.07, 0.14$) в інтервалі 160-400 К в ZFC (суцільні символи) и FC↓ (відкриті символи) режимах у зовнішньому магнітному полі $H = 100$ Ое. Протягом зниження температури магнітний момент $M(T)$ монотонно зростає. Підкреслимо також, що для всіх зразків зберігається висока точність збігу експериментальних кривих незалежно від режиму вимірювань у всьому діапазоні високих температур аж до температури впорядкування T_C .

В парамагнітній області для опису температурної залежності $M(T)$ було використано закон Кюрі-Вейсса для феромагнетика $M(T)=C\cdot H/(T+\theta)$. Результати розрахунків із параметрами температури Кюрі θ дуже близькими за модулем до температури T_C показано суцільними червоними лініями на рисунку. Якість опису кривих чудове. Параметри розрахунків кривих в полі $H = 100$ Ое для моделі Кюрі-Вейсса $M(T)=C\cdot H/(T+\theta)+M_0$ зібрані в Таблице I. Відємна величина M_0 мабуть пов'язана з діамагнітним внеском зразка.

Таблиця I. Ефективні магнітні параметри досліджених зразків $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($H = 100$ Ое).

x в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	Константа Кюри C (emu/g·K)	Температура Кюри θ (K)	Температура упорядочення T_C (K)	M_0 (emu/g)
$x=0$	0.014464	-229.7	229.2	-0.0026
$x=0.07$	0.013778	-198.3	195.6	-0.00336
$x=0.14$	0.009560	-167.7	162.3	-0.00131

Кроме того, проведенный анализ показал, что с увеличением примеси меди x эффективная константа Кюри $C(x)$ уменьшается, что отражает кроме уменьшения ферромагнитного обмена также постепенное уменьшение эффективного магнитного момента на магнитных позициях в системе.

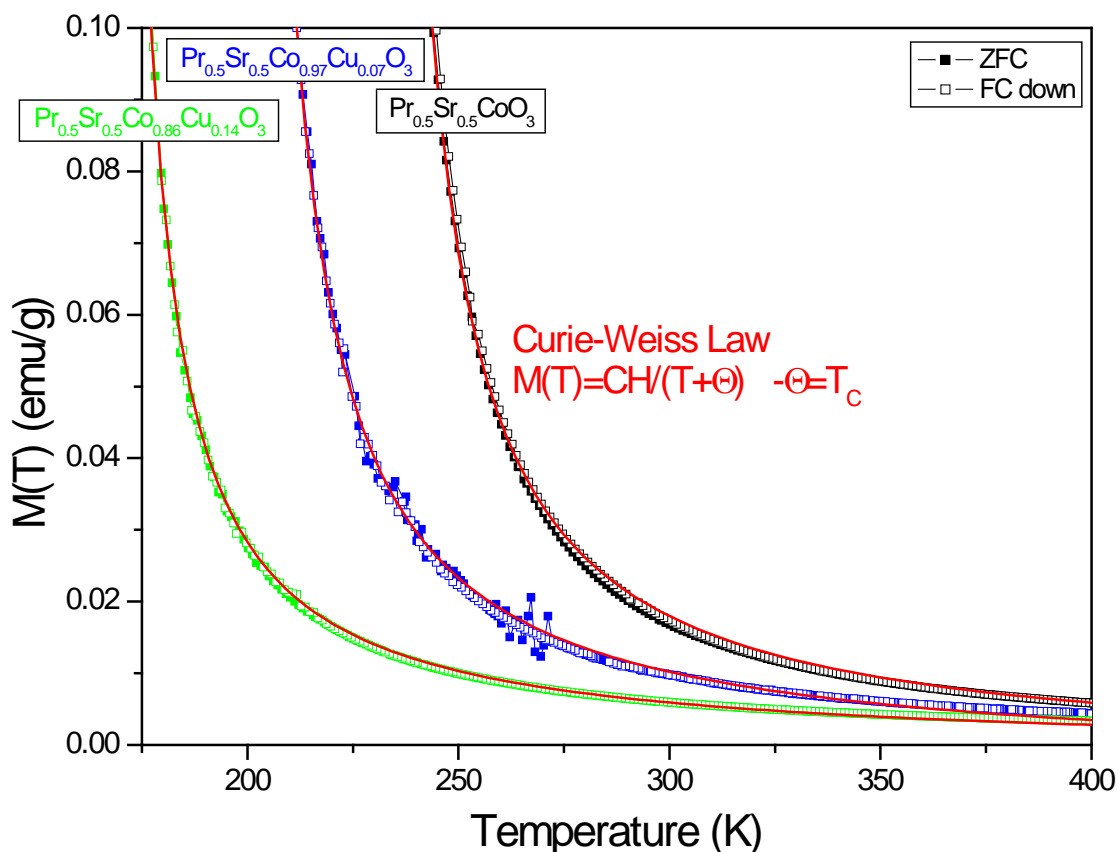


Рис. 6. Магнітна поведінка зразків $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ у парамагнітному стані

2.2.4 Вплив вмісту заміщення іону перехідного металу на температури магнітного упорядкування T_c та інших фазових перетворень.

Використання розглянутих результатів дозволяє відтворити еволюцію базових магнітних параметрів, тісно пов'язаних із спостереженими фазовими переходами, від вмісту заміщень перехідного металу на прикладі сполуки $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Отримана залежність може сприяти розробці

рекомендацій щодо паспортизації матеріалів певних сімейств сполук перехідних металів для практичних призначень відповідно температурам фазових перетворень T_C та T_{afm}). На Рис. 7 показана залежність температури двох фазових переходів від вмісту заміщень перехідного металу x в сімействі $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Для такого діапазону концентрації допантів в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ добре проглядається лінійний характер змінення температури фазових перетворень $T_C(x)$ і $T_{afm}(x)$. На рисунку лініями та відповідною лінійною функцією представлено найкращий результат апроксимації цих залежностей. Слід відмітити, що взаємозаміщення перехідних металів суттєвим чином впливає на магнітні властивості таких сполук, як видно на прикладі $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, зокрема на амплітуду ефективних обмінних взаємодій, що виявляється у зниженні температур фазових перетворень.

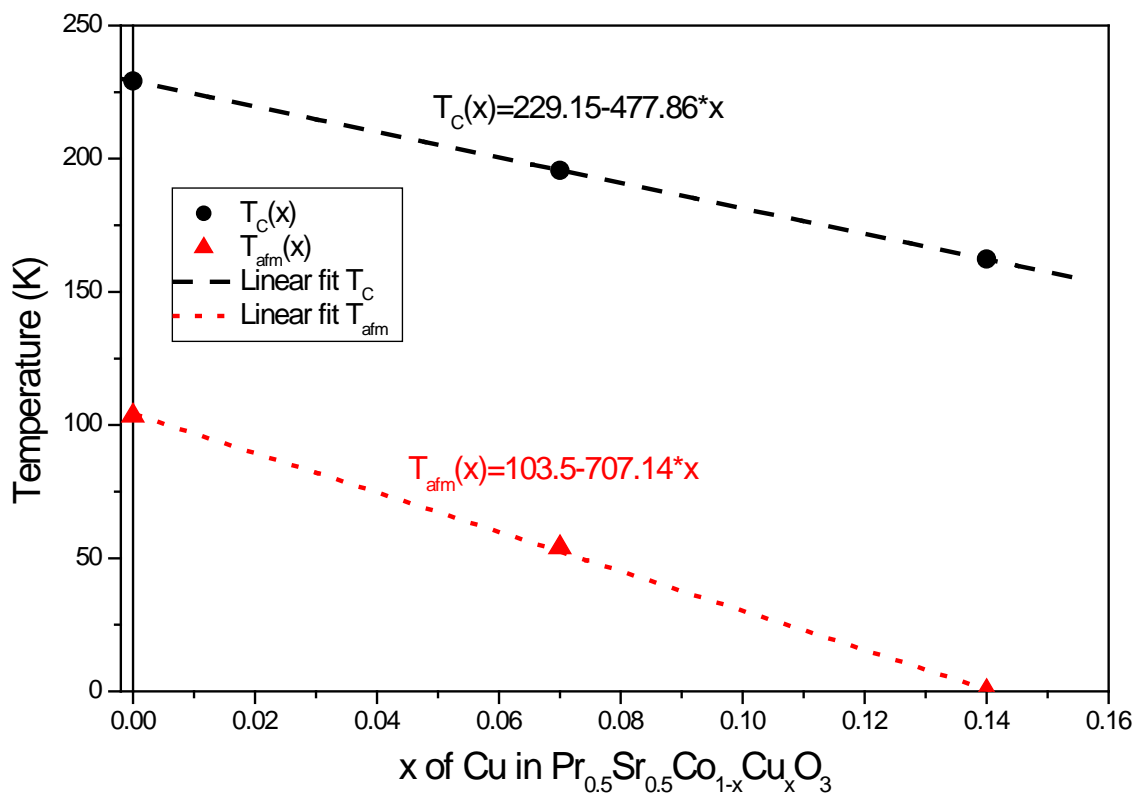


Рис. 7. Залежність температури фазових переходів від вмісту заміщень іону перехідних металів на прикладі сімейства $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.

3. Висновки

На основі одержаних експериментальних даних проаналізовано і узагальнено висновки про впливи спотворень на електронну структуру та, відповідно, конкуруючих магнітних взаємодій, на властивості сполук типу LaMO_3 із заміщенням іону рідкісної землі La та різноманіттям іонів перехідних металів M, що дозволяє змінювати рівень ромбоєдричних спотворень і, відповідно, співвідношення конкуруючих обмінних взаємодій. Встановлено, що в той час, як в кубічній фазі магнітний стан переважає над немагнітними, з ростом ромбоєдричного спотворення сполук в них перебудова відповідно більш низької енергії немагнітного основного стану. Крім того, з більш сильним спотворенням виникає тенденція реалізації металевого стану. Незважаючи на те, що з простих чисельних оцінок потребується дещо більше спотворення, ніж спостерігається експериментально, такий підхід виявляється досить перспективним забезпечення аналізу структури та магнітних властивостей таких сполук в основному стані (при $T = 0$).

Проведені в даній роботі дослідження пояснили виникнення діркових носіїв заряду при допуванні, перехід з немагнітної до феромагнітної фази, а також структурний перехід з ромбоєдричної в кубічну решітку, які обумовлені заміщенням лантану стронцієм в $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MO}_3$. Походження феромагнетизму в $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MO}_3$ пояснено в рамках моделі феромагнетизму зонних електронів. Розрахункові значення магнітного моменту для сполук $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MO}_3$ як функції заміщення стронцієм добре узгоджуються з експериментальними даними. При цьому в міру підвищення концентрації двохвалентної домішки заміщення (Sr або Ba) зростає ступінь локалізації $3d$ -станів іона перехідного металу.

Посилання

- [1] K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J. M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, and K. Kohn, *Phys. Rev. B* 50, 3025 (1994).
- [2] P. M. Raccah and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155, 932 (1967).
- [3] M. A. Korotin, S. Yu. Exhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatsky, *Phys. Rev. B* 54, 5309 (1996).
- [4] S. Medling, Y. Lee, H. Zheng, J. F. Mitchell, J. W. Freeland, B. N. Harmon, and F. Bridges, *Phys. Rev. Lett.* 109, 157204 (2012).
- [5] D. Fuchs, L. Dieterle, E. Arac, R. Eder, P. Adelman, V. Eyert, T. Kopp, R. Schneider, D. Gerthsen, and H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. B* 79, 024424 (2009).
- [6] I. Fita, V. Markovich, D. Mogilyansky, R. Puzniak, A. Wisniewski, L. Titelman, L. Vradman, M. Herskowitz, V. N. Varyukhin, and G. Gorodetsky, *Phys. Rev. B* 77, 224421 (2008).
- [7] A. Herklotz, A. D. Rata, L. Schultz, and K. Dörr, *Phys. Rev. B* 79, 092409 (2009).
- [8] P. Ravindran, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, *J. Appl. Phys.* 91, 291 (2002).
- [9] K. Knižek, P. Novák, and Z. Jirák, *Phys. Rev. B* 71, 054420 (2005).
- [10] V.V. Eremenko, V.A. Sirenko in Cambridge Scientific Publishers, 2007
- [11] J.M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, and A. Grechnev, *Full-Potential Electronic Structure Method. Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory*. Springer Series in Solid-State Sciences, Springer Verlag, Berlin, Vol. 167 (2010).
- [12] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).