

УДК 537.622.4:537.622.3:537.621.4:537.623

МЕДЛЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ И ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ

© 2019 г. Т. Н. Тарасенко¹*, А. С. Мазур²

¹Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина, Донецк, Украина

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный университет”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: t.n.tarasenko@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

При исследовании фазового перехода ферромагнетик—парамагнетик в поликристаллическом кобальтите $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ выявлена медленно затухающая (с характеристическими временами $\tau \sim 10^3$ с) аномалия магнитной восприимчивости, которая обусловлена сохранением ближнего магнитного порядка при температурах выше температуры Кюри ($T_C = 275$ К). Установлено, что высокие гидростатические давления (до 1.48 ГПа) слабо влияют на T_C с барическим коэффициентом $dT_C/dP = 2.1$ К·ГПа⁻¹.

DOI: 10.1134/S0367676519060334

ВВЕДЕНИЕ

Соединение $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ можно рассматривать в качестве типичного представителя упорядоченных кислороднодефицитных кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, в которых в зависимости от вида редкоземельного (РЗ) элемента, содержания кислорода и условий синтеза образцов с повышением температуры наблюдается последовательность фазовых переходов: антиферромагнетик—ферромагнетик (АФМ—ФМ), ферромагнетик—парамагнетик (ФМ—ПМ), изолятор—металл, а также изменения спинового состояния ионов кобальта. Положения ионов Co^{3+} в структуре $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в магнитном отношении неэквивалентны: магнитным моментом обладают только ионы кобальта в пирамидальном окружении. Основным магнитным состоянием является упорядоченное АФМ-состояние, которое реализуется при низких температурах. С ростом температуры возникает упорядоченное ФМ-состояние, которое существует в узкой области температур.

Ионы Co^{3+} в октаэдрическом окружении при дальнейшем повышении температуры испытывают переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние, который является причиной фазового перехода изолятор—металл [1, 2]. При исследовании этого фазового перехода в поликристаллическом кобальтите $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ была обнаружена сверхмедленная термическая релаксация проводимости с характеристическими временами $\tau \sim 10^4$ с [3]. При

этом наблюдалась сильная зависимость формы петли гистерезиса от скорости изменения температуры. Для объяснения сложной кинетики фазового перехода I рода “изолятор—металл” был привлечен механизм спиновой блокады [4].

Двойные слоистые РЗ кобальтиты и, в частности $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, представляют большой интерес для практических применений в качестве катодов твердотельных оксидных источников питания (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) [5].

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению спиновых состояний и фазовых переходов в кобальтитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, барические исследования являются единичными и практически отсутствуют исследования релаксационных процессов.

Работа посвящена изучению медленной релаксации магнитной восприимчивости при фазовом переходе ФМ—ПМ, а также влияния высоких давлений на температуру Кюри T_C в поликристаллических образцах двойного слоистого Gd—Ba-кобальтита.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образцы были изготовлены методом твердофазного синтеза на воздухе из высокочистых Gd_2O_3 , Co_3O_4 и BaCO_3 . Подробности синтеза описаны в [3, 6]. Температурный фазовый переход парамаг-

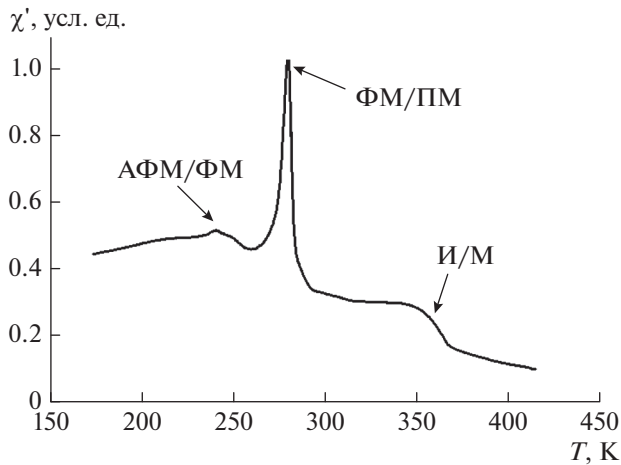


Рис. 1. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости χ' $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ в слабом переменном поле с амплитудой $h_{ac} \approx 0.1$ Э и частотой $f = 1$ МГц.

нетик–ферромагнетик изучали без наложения постоянного магнитного поля путем регистрации начальной магнитной восприимчивости в слабом переменном поле с амплитудой $h_{ac} \approx 0.1$ Э и частотой $f = 1$ МГц. Действительную часть магнитной восприимчивости χ' регистрировали по влиянию образца на частоту измерительного генератора. При надлежащем выборе рабочей частоты $\approx 10^5$ – 10^6 Гц удается подавить вклады в восприимчивость при $T < T_C$ от смещения доменных границ [7], в результате регистрируется пик χ' при T_C в чистом виде, т.е. восприимчивость истинного парапроцесса в окрестности T_C . Это позволяет определять значение T_C с точностью, необходимой для изучения, например, влияния давления на данный переход.

На рис. 1 представлены результаты измерения χ' в диапазоне температур 180–420 К, охватывающем переходы АФМ–ФМ при $T_{AF} \approx 240$ К, ФМ–ПМ при $T_C = 275$ К и переход изолятор–металл при $T_{MI} \approx 355$ К. Видно, что переход при T_{AF} регистрируется в виде небольшого излома, в то время как в точке T_C наблюдается острый пик шириной $\Delta T_C \approx 6$ – 7 К, а при T_{MI} – несколько уширенный максимум. Таким образом, вид зависимости $\chi'(T)$ подтверждает последовательность фазовых переходов, происходящих в двойных слоистых РЗ–кобальтатах [1, 2].

При исследовании фазового перехода АФМ–ФМ измерения $\chi'(T)$ проводили при двух значениях скорости изменения температуры: 3.4 и 0.48 $\text{K} \cdot \text{мин}^{-1}$ [6]. Температурный цикл был организован следующим образом. Сначала образец охлаждали от комнатной температуры до $T \approx 180$ К и выдерживали при этой температуре 30 мин, затем линейно во времени нагревали до 320 К с за-

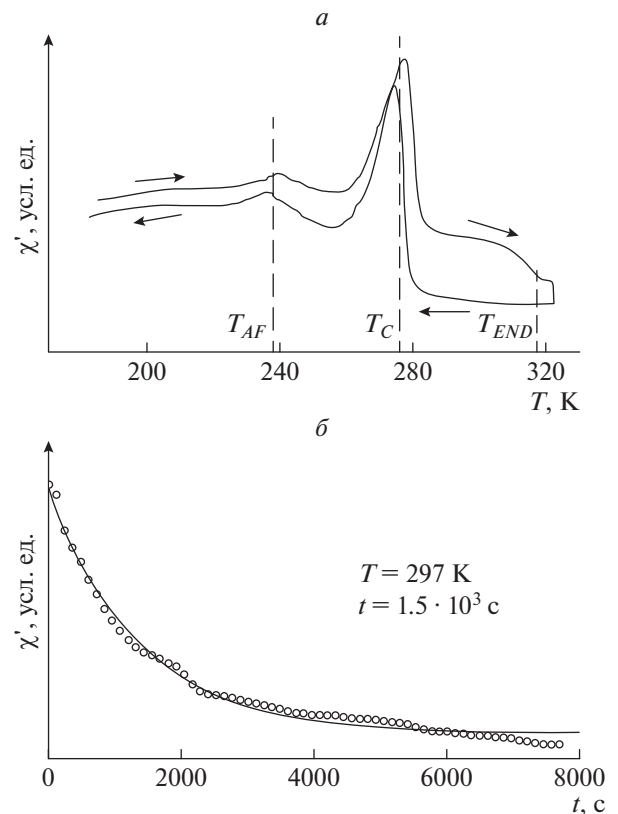


Рис. 2. *a* – температурные зависимости магнитной восприимчивости χ' $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ при скорости изменения температуры $3.4 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. T_{END} – температура верхней границы аномалии на ветви нагрева. *б* – затухание аномальной восприимчивости на ветви нагрева образца $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ при $T = 297$ К.

данной скоростью. После выдержки при 320 К в течение 30 мин осуществляли линейное понижение температуры.

Оказалось, что форма пика χ' при $T_C = 275$ К зависит от направления изменения температуры (рис. 2*a*). При охлаждении (т.е. при движении из парамагнитной области в магнитоупорядоченную) пик имеет обычную форму, но при нагревании (т.е. при движении из магнитоупорядоченной области в парамагнитную) на высокотемпературном крыле появляется хорошо выраженный пьедестал (рис. 2*a*), протяженность которого $(T_{END} - T_C)$ уменьшается при снижении скорости изменения температуры. Это свидетельствует о том, что при температурах выше температуры магнитного упорядочения ионов Co^{3+} обнаружены признаки фазового перехода I рода [6]: появление гистерезиса восприимчивости, что свидетельствует о сосуществовании ФМ- и ПМ-фаз в виде ФМ-кластеров в ПМ-матрице.

Причиной формирования ФМ-кластеров является наличие пар ионов $\text{Co}^{4+} - \text{Co}^{3+}$, взаимодей-

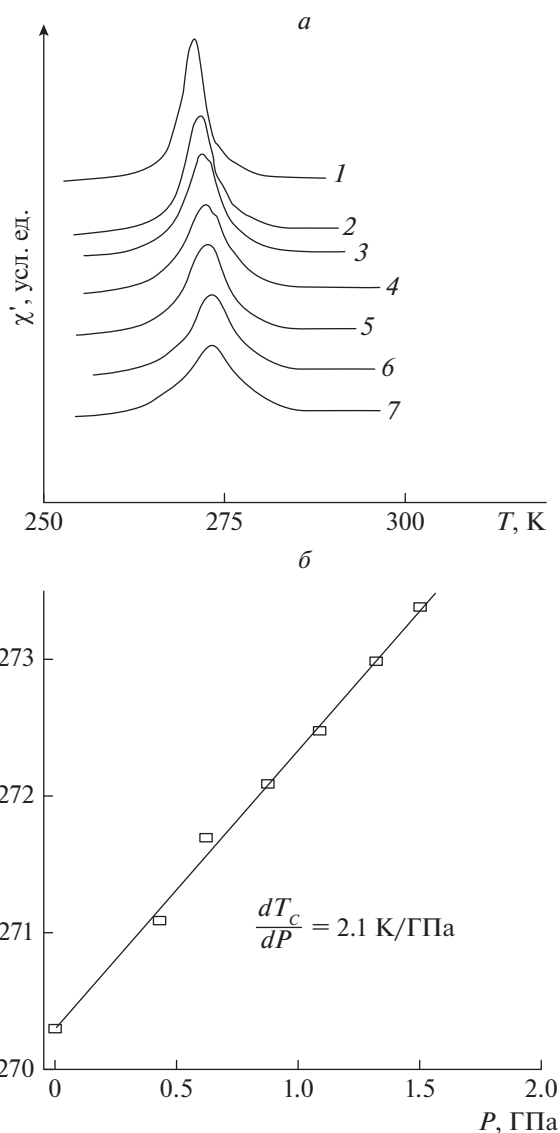


Рис. 3. Влияние высокого гидростатического давления на критическое поведение магнитной восприимчивости χ' в окрестности T_C : *a* – семейство зависимостей $\chi'(T)$ при разных давлениях P , ГПа: 1 – 0; 2 – 0.42; 3 – 0.61; 4 – 0.84; 5 – 1.07; 6 – 1.30; 7 – 1.48; *б* – барическая зависимость критической температуры T_C перехода парамагнетик–ферромагнетик.

ствующих посредством двойного обмена. Существование ФМ-кластеров в АФМ-матрице при $T < T_N$ является причиной обменного смещения в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [8]. Избыток кислорода ($\delta > 0.5$) в образце $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52(2)}$ предполагает присутствие 3–4% ионов Co^{4+} в АФМ-матрице из трехвалентных ионов кобальта [8]. В изучаемом в данной работе образце $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ кислородный индекс $\delta = 0.53$ [6], это дает основание полагать наличие до 5% ионов Co^{4+} в ПМ-матрице.

Обнаруженный эффект сохранения магнитного порядка при температурах выше T_C согласуется с выводами авторов работ [9, 10] о том, что малый магниторезистивный эффект и слабая аномалия теплоемкости вблизи T_C обусловлены сохранением ближнего магнитного порядка.

По-видимому, ФМ-кластеры являются весьма устойчивыми образованиями, поскольку существуют в широком температурном интервале: при $T < T_N$ – в АФМ-матрице из трехвалентных ионов кобальта [8], при $T_N < T < T_C$ – в ФМ-матрице, при $T > T_C$ – в ПМ-матрице. АФМ-упорядочение (а затем и ФМ-упорядочение) в матрице из ионов кобальта в пирамидах формируется благодаря обмену Co^{3+} - Co^{3+} , более слабому, по сравнению с ФМ-обменом Co^{4+} - Co^{3+} в кластерах. С повышением температуры дальний магнитный порядок в АФМ-матрице (а затем и в ФМ-матрице) будет разрушаться быстрее, чем ближний магнитный порядок в ФМ-кластерах.

Сужение аномалии при уменьшении скорости изменения температуры может иметь место только в том случае, если в процессе повышения температуры выше T_C разрушение ближнего магнитного порядка происходит очень медленно. Чтобы проверить это предположение, мы исследовали кинетику изменения χ' при $T > T_C = 275$ К следующим образом: образец быстро (за 15 мин) нагревали от 190 до 297 К на высокотемпературном крыле, затем температуру стабилизировали и регистрировали изменение χ' во времени. Получена временная зависимость, которая хорошо аппроксимируется экспонентой с постоянной времени $\tau \approx 1.5 \cdot 10^3$ с (рис. 2б) [6].

Мы полагаем, что при исследовании различных критических свойств $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в окрестности T_C необходимо учитывать обнаруженную медленную релаксацию. О подобном факте зависимости магнитных свойств от времени выдержки образцов при определенной температуре говорится и в работе [8]. Низкотемпературное состояние $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52(2)}$ не является состоянием теплового равновесия – магнитные свойства зависят от времени.

Внешнее давление может быть эффективным инструментом для изучения магнитных свойств материала. В некоторых оксидах кобальта $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ индуцированный давлением температурный сдвиг T_C очень выражен [11].

Малая ширина пика $\chi'(T)$ позволила провести точные измерения влияния всестороннего сжатия на температуру магнитного упорядочения T_C . Чтобы избежать релаксационных явлений, измерения проводили в процессе охлаждения контейнера высокого давления с образцом. На рис. 3а представлено семейство зависимостей $\chi'(T)$ при нескольких давлениях до 1.48 ГПа, а на рис. 3б – зависимость $T_C(P)$, которая в таком диапазоне дав-

лений является линейной. Полученное значение барического коэффициента $dT_C/dP = 2.1$ К/ГПа близко к известному результату измерения T_C под давлением 0.8 ГПа для $TbBaCo_2O_{5.5}$ [9]: $dT_C/dP = 3.7$ К/ГПа. Таким образом, эти данные свидетельствуют о слабом влиянии всестороннего сжатия $RbBaCo_2O_{5.5}$ на температуру магнитного упорядочения. Обычно в окислах переходных металлов с косвенным обменом барического коэффициент в несколько раз больше, что отличает этот класс кобальтитов от допированных соединений на основе $RCoO_3$.

Измерения температурных зависимостей намагниченности на монокристалле $GdBaCo_2O_{5.56}$ ($H||ab$) также не выявили значительного влияния внешнего давления (до 0.8 ГПа) на магнитный переход [12].

Причиной низких значений dT_C/dP для кобальтитов $RbBaCo_2O_{5+\delta}$ при всестороннем сжатии может быть следующее. За магнитное упорядочение ответственны ионы Co^{3+} в пирамидах, при этом температура T_C пропорциональна обменному интегралу в цепочках косвенного обмена $Co^{3+}-O-Co^{3+}$ для этих ионов, который в общем случае зависит как от радиальных, так и угловых вкладов (см., например, [13]). Можно предположить, что при сжатии ионы Co^{3+} в пирамидальной координации изменяют свое положение относительно плоскости основания, вследствие чего будет происходить изменение углов связи θ . Если при этом вклады в обменный интеграл от изменения степени перекрытия оболочек и изменения углов связей имеют разные знаки, то в результате в эксперименте наблюдается разностный эффект: происходит частичное погашение вкладов, которое приводит к низкому значению dT_C/dP .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована медленная термическая релаксация действительной части магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ в $GdBaCo_2O_{5.53}$. При температурах выше температуры Кюри магнитного упорядочения ионов Co^{3+} ($T_C = 275$ К) обнаружены признаки фазового перехода I рода: сосуществование ФМ- и ПМ-фаз в виде ФМ-кластеров в ПМ-матрице. Медленные релаксационные процессы в $GdBaCo_2O_{5.53}$, проявляющиеся при фазовом переходе ФМ–ПМ, вызваны сохранением ближнего магнитного порядка (ФМ-кластеров) при $T > T_C$.

При исследовании различных критических свойств $RbBaCo_2O_{5.5}$ в окрестности T_C необходимо учитывать обнаруженную медленную релаксацию. Различия в экспериментальных данных,

полученных в работах разных авторов при изучении спиновых состояний, структурных и транспортных свойств двойных слоистых РЗ-кобальтитов, могут объясняться недостаточной выдержкой образцов при определенных температурах, поскольку образцы не успевают достичь термодинамически устойчивого состояния.

Исследования $\chi'(T)$ при высоких гидростатических давлениях свидетельствуют о том, что всестороннее сжатие слабо влияет на температуру магнитного упорядочения $GdBaCo_2O_{5.53}$ с малым барическим коэффициентом $dT_C/dP = 2.1$ К/ГПа.

Возможной причиной низкого значения dT_C/dP в двойных слоистых кобальтитах $RbBaCo_2O_{5.5}$ является наблюдаемый разностный эффект. Температура T_C пропорциональна обменному интегралу, вклады в который для ионов в пирамидах от изменения степени перекрытия оболочек и от изменения углов связей имеют разные знаки, поэтому может происходить взаимное частичное погашение вкладов в обменный интеграл в цепочках косвенного обмена $Co^{3+}-O-Co^{3+}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 13. Art. № 134414.
2. Frontera C., Garcia-Munoz J.L., Llobet A., Aranda M.A.G. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 18. Art. № 180405.
3. Тарасенко Т.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 11. С. 1513.
4. Maignan A., Caignaert V., Raveau B. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. № 2. Art. № 026401.
5. Chronos A., Yildiz B., Tarancon A. et al. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 2774.
6. Дорошев В.Д., Бородин В.А., Пашкевич Ю.Г. и др. // Физ. тех. выс. давл. 2005. Т. 15. № 2. С. 21.
7. Morishita T., Tsushima K. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. № 1. P. 341.
8. Солин Н.И., Наумов С.В., Телегин С.В., Королев А.В. // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. № 6. С. 1286; Solin N.I., Naumov S.V., Telegin S.V., Korolev A.V. // JETP. 2017. V. 125. № 6. P. 1096.
9. Троянчук И.О., Чобот А.Н., Халывин Д.Д. и др. // ЖЭТФ. 2002. Т. 122. № 4. С. 863; Troyanchuk I.O., Chobot A.N., Khalyavin D.D. et al. // JETP. V. 95. № 4. P. 748.
10. Kasper N.V., Troyanchuk I.O., Khalyavin D.D. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 1999. V. 215. № 1. P. 697.
11. Fita I., Szymczak R., Puzniak R., Troyanchuk I.O. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 21. Art. № 214404.
12. Liao D., Lees M.R., Balakrishnan G., McK Paul D. // J. Phys. Conf. Ser. 2010. V. 200. Art. № 012104.
13. Boekema C., Van der Woude F., Sawatzky G.A. // Int. J. Magn. 1972. V. 3. P. 341.