

Магнитные и тепловые свойства нанокompозитного соединения $GdNiO_3$

В.М. Дмитриев^{1,2}, Е.Н. Хацько^{1,2}, А.В. Терехов^{1,2}, А.И. Рыкова²,
А.С. Черный², Д.С. Кондрашев², А. Zaleski³, Т. Mydlarz¹, А.Д. Шевченко⁴,
В.Н. Уваров⁴

¹Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур
ул. Гайовицка, 95, г. Вроцлав, 53-429, Польша

²Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: khatsko@ilt.kharkov.ua

³Институт низких температур и структурных исследований ПАН, ул. Окольна, 2, г. Вроцлав, 53-217, Польша

⁴Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
бульв. Вернадского, 36, г. Киев, 03680, Украина

Статья поступила в редакцию 26 июня 2009 г., после преработки 13 июля 2009 г.

Исследованы температурные и полевые зависимости намагниченности нанокompозитного соединения $GdNiO_3$ в интервале температур 0,5–150 К в магнитных полях до 14 Тл. Также исследованы температурные зависимости теплоемкости в магнитных полях до 9 Тл. Обнаружены аномалии статической восприимчивости, теплоемкости и динамической намагниченности при температурах 0,7, 1,6 и 13 К соответственно. Обнаруженные аномалии связываются с магнитными фазовыми переходами.

Досліджено температурні та польові залежності намагніченості нанокompозитної сполуки $GdNiO_3$ в інтервалі температур 0,5–150 К в магнітних полях до 14 Тл. Також досліджено температурні залежності теплоємності в магнітних полях до 9 Тл. Виявлено аномалії статичної сприйнятливості, теплоємності і динамічної намагніченості при температурах 0,7, 1,6 та 13 К відповідно. Виявлені аномалії пов'язуються з магнітними фазовими переходами.

PACS: 75.30.–m Специфические свойства магнитоупорядоченных материалов;
75.40.Cx Статические свойства;
75.40.Gb Динамические свойства.

Ключевые слова: наноструктуры, намагниченность, теплоемкость, фазовые переходы.

Введение

Никелаты редкоземельных элементов представляют интерес с точки зрения как фундаментальной науки, так и практического использования. При изменении внешних параметров — температуры, давления и магнитного поля — они претерпевают ряд превращений, таких как переход металл–диэлектрик, изменение типа проводимости и магнитного состояния и др. Никелат гадолиния $GdNiO_3$ имеет орторомбическую симметрию кристаллической решетки с простран-

ственной группой $Pbnm$ [1]. По данным работы [1], в никелате гадолиния при температуре 185 К происходит антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов Ni^{3+} . Вплоть до температуры 8 К магнитное упорядочение в подсистеме гадолиния Gd^{3+} не обнаружено. Методом дилатометрии [2] определено, что при температуре около 510 К в $GdNiO_3$ происходит фазовый переход «металл–диэлектрик».

Насколько нам известно, до настоящего времени свойства $GdNiO_3$ в области температур ниже 8 К исследованы не были. В связи с этим нами проведены

исследования магнитной восприимчивости, намагниченности и теплоемкости нанокompозитных образцов GdNiO₃ в области температур 0,5–160 К в магнитных полях до 9 Тл. Под нанокompозитами понимается вещество, состоящее из набора спрессованных частиц размером 40–80 нм. Эти частицы практически не взаимодействуют между собой, что отличает их от полукристаллов.

В данном сообщении представлены основные результаты исследований температурных зависимостей динамической намагниченности в частотном диапазоне 0–10 кГц и в магнитных полях до 9 Тл, статической намагниченности в магнитных полях до 14 Тл, магнитной восприимчивости в интервале температур 0,5–4 К и теплоемкости в интервале температур 0,5–5 К в магнитных полях до 9 Тл. Измерения проведены на образцах GdNiO₃, синтезированных в условиях высокого давления (7,5 ГПа) в среде кислорода с использованием твердофазных камер высокого давления типа «тороид» и гидравлического пресса с усилием 2000 т. С целью предотвращения потерь кислорода использовалась специальная защитная оболочка из материала, который не взаимодействует с элементами, входящими в состав исходной шихты: оксиды Gd₂O₃, NiO и перхлорат калия KClO₄ [2,3].

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости динамического магнитного момента GdNiO₃ на частоте 1000 Гц в постоянных магнитных полях до 9 Тл. Кроме того, на вставке 1 рис. 1,а приведена температурная зависимость статической магнитной восприимчивости при температурах ниже гелиевых.

На зависимостях $M'(T)$ и $M''(T)$ хорошо видны особенности намагниченности в области 13 К в нулевом внешнем магнитном поле (указаны стрелками на рис. 1,а и 1,б). Поведение восприимчивости хорошо описывается законом Кюри–Вейсса с антиферромагнитной константой Кюри $T_C = -6,2$ К (вставка 2 на рис. 1,а). Кстати, в отличие от [1], нами не наблюдались особенности поведения восприимчивости вплоть до 200 К. То, что восприимчивость хорошо описывается законом Кюри–Вейсса, говорит о пренебрежимо малом вкладе магнитного момента никеля.

При увеличении приложенного постоянного поля особенность на зависимости $M'(T)$ существенно подавляется, однако остается явно выраженной, хотя и несколько размывается по температуре. Более сложным образом влияет магнитное поле на температурную зависимость $M''(T)$. В нулевом магнитном поле четко проявляется особенность при 13 К, которая подавляется достаточно малым внешним магнитным полем порядка 300 Э (см. рис. 1,б). Вплоть до полей 30 кЭ особенность на $M''(T)$ не наблюдается, однако

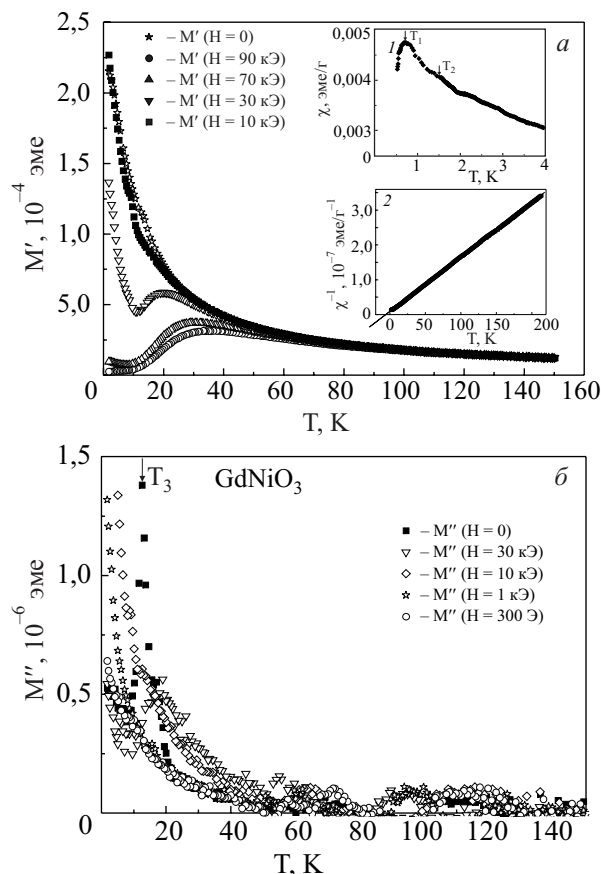


Рис. 1. Температурная зависимость действительной M' (а) и мнимой M'' (б) частей динамического магнитного момента GdNiO₃, измеренного на частоте 1000 Гц в различных магнитных полях. На вставках: 1 — температурная зависимость статической магнитной восприимчивости образца в интервале температур 0,5–4 К; 2 — температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости.

снова возникает в поле 30 кЭ и выше, но при несколько большей температуре (19 К). Следует отметить, что в измеряемом диапазоне частот 20–10000 Гц заметной частотной зависимости M' и M'' не наблюдается.

Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости, которая приведена на вставке 1 рис. 1,а, демонстрирует четкий пик восприимчивости при температуре $T_1 = 0,7$ К. Кроме того, имеется аномалия при $T_2 = 1,6$ К, которая коррелирует с аномалией теплоемкости (см. ниже).

Кроме температурных измерений магнитных свойств, были исследованы кривые намагничивания $M(H)$ при разных температурах. Эти результаты приведены на рис. 2. Видно, что при минимальной температуре измерений (4,2 К) в полях больше 3 Тл наблюдается существенная нелинейность $M(H)$, которая приводит к насыщению магнитного момента в полях $H \approx 14$ Тл. Температура 4,2 К значительно выше температуры антиферромагнитного перехода подсистемы

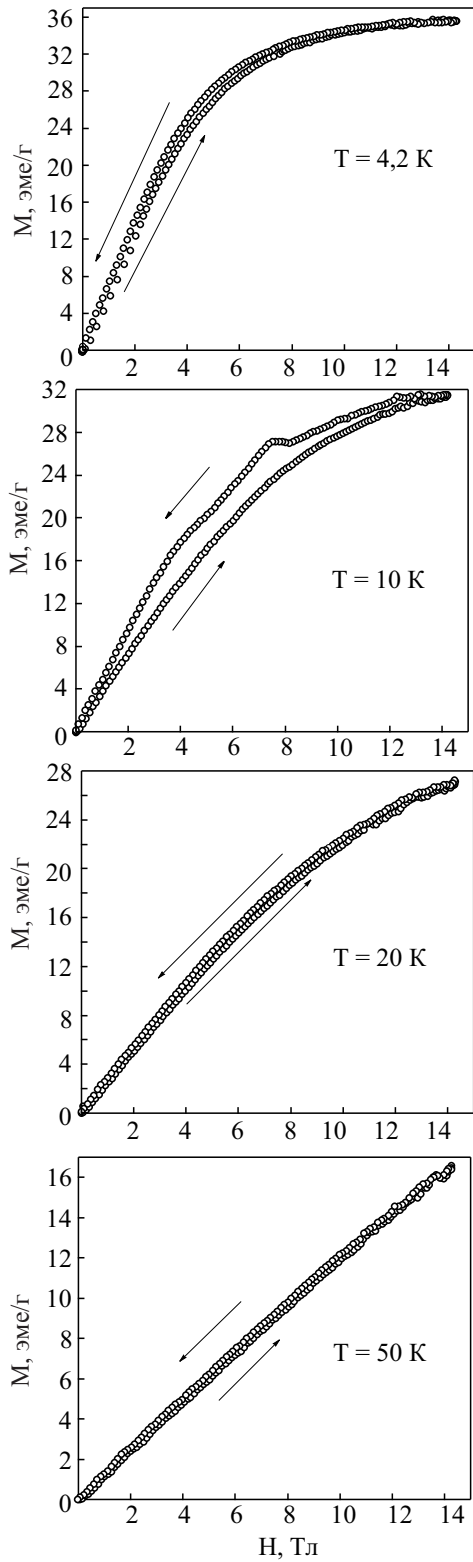


Рис. 2. Кривые намагниченности $M(H)$ в полях до 14 Тл при различных температурах.

гадолиния и существенно меньше температуры упорядочения подсистемы никеля. Поэтому выход на насыщение может быть связан с сохранившимся близким порядком в системе гадолиния. В пользу этого говорит и наличие незначительного гистерезиса, воз-

никающего при снижении величины приложенного поля (показано стрелками), который может быть связан с неравновесностью магнитной системы гадолиния. При повышении температуры до 10 К поле насыщения сдвигается в область более высоких полей, а в интервале 2–9 Тл появляется заметный гистерезис. Следует отметить, что эта температура находится в области наблюдающейся при 13 К особенности на температурной зависимости M' и M'' . Возможно, что наблюдающийся гистерезис связан с фазовым переходом при этой температуре. Дальнейшее повышение температуры отодвигает поля насыщения в область экспериментально недостижимых полей, и выше 50 К кривая намагниченности становится линейной в исследованном интервале магнитных полей.

Кроме измерения магнитных характеристик, были проведены исследования температурных зависимостей теплоемкости нанокompозитного $GdNiO_3$. Результаты для магнитной части теплоемкости после вычитания решеточного вклада приведены на рис. 3. При температуре $T_2 = 1,6$ К в полях до 3 Тл наблюдается четкий максимум теплоемкости, скорее всего, связанный с неким фазовым переходом. Следует отметить, что при этой же температуре на температурной зависимости статической магнитной восприимчивости $\chi(T)$ (см. вставку на рис. 1,а) тоже наблюдается особенность, хотя и слабая. Следует обратить внимание на то, каким образом внешнее магнитное поле влияет на поведение теплоемкости в температурной области обнаруженного перехода. Во первых, максимум теплоемкости, по-видимому, подавляется магнитным полем больше 3 Тл. Нужно отметить, что в этих полях при измерениях теплоемкости трудно стабилизировать температуру в процессе измерений, что может быть связано с резким изменением теплоемкости и теплопереноса при этом фазовом переходе. Именно

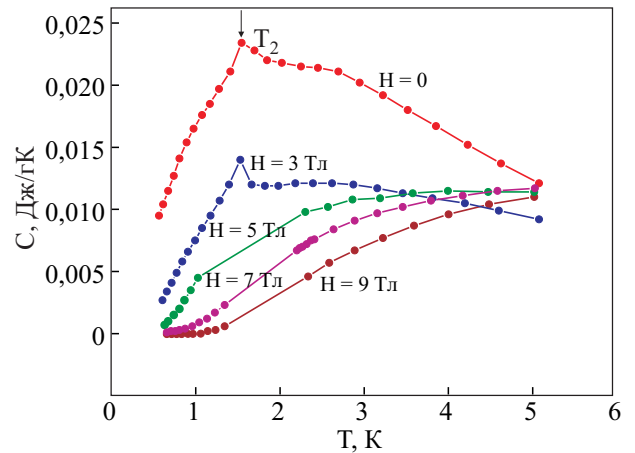


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной части теплоемкости образца $GdNiO_3$ в интервале температур 0,5–5 К в различных магнитных полях.

поэтому в этой работе нам не удалось проследить за полным процессом подавления пика теплоемкости. Во-вторых, в полях больше 3 Тл температурное поведение магнитной теплоемкости изменяется коренным образом: с понижением температуры вместо роста теплоемкости в малых полях наблюдается ее заметное падение в больших полях. Возможно, что это связано с фазовым переходом, индуцируемым приложенным магнитным полем.

Заключение

Таким образом, в нанокompозитном GdNiO_3 в области низких температур обнаружено три новых фазовых перехода, часть из которых, предположительно, магнитные.

1. $T_1 \approx 0,7$ К — особенность статической магнитной восприимчивости. Мы считаем, что эта особенность связана с переходом подсистемы магнитных моментов Gd^{3+} в магнитоупорядоченное антиферромагнитное состояние, поскольку, как упоминалось выше, из наблюдаемого закона Кюри–Вейсса следует антиферромагнитный характер обменного взаимодействия между ионами гадолиния.

2. $T_2 = 1,6$ К — особенность теплоемкости и статической магнитной восприимчивости. Поскольку особенность проявляется в магнитной части теплоемкости, она, несомненно, связана с перестройкой магнитной подсистемы гадолиния, однако конкретную природу этого перехода пока определить не удалось.

3. $T_3 \approx 13$ К — особенность динамической намагниченности (рис. 1), которая проявляется и в кривых намагничивания (рис. 2). Этот переход связан с появлением в магнитном поле дополнительного момента. Поскольку эта особенность не наблюдается в [1], возможно, это связано с поверхностными эффектами нанокompозитного состояния этого вещества.

Для выяснения физической природы обнаруженных фазовых переходов требуются дальнейшие исследования.

Авторы выражают благодарность А.С. Ковалеву за полезные и конструктивные обсуждения.

Работа частично поддержана Национальной академией наук Украины в рамках программы «Наноструктурные системы, наноматериалы, технологии (договоры 31/07 – Н(2) и 31/08 – Н(2))»

1. J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lopez, and M.T. Casais, *Chem. Mater.* **11**, 2463 (1999)
2. В.Н. Уваров, И.В. Урубков, С.А. Недилько, А.Д. Шевченко, А.Г. Дзяцько, В.А. Дрозд, *Металлофиз. новейшие технол.* **27**, 1169 (2005).
3. О.О. Шульженко, В.Г. Гаргін, А.Д. Шевченко, В.М. Уваров, В.О. Дрозд, С.А.Неділько, *Деклараційний патент 5059 на корисну модель UA, МКИ 7 C22C29/12/Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі GdNiO_3 . (UA.); №20040605049; (2005), бюл. №2, 4с.*

Magnetic and thermal properties of nanocomposite compound GdNiO_3

V.M. Dmitriev, E.N. Khatsko, A.V. Terekhov, A.I. Rykova, A.S. Cherny, D.S. Kondrashev, A. Zaleski, T. Mydlarz, A.D. Shevchenko, and V.M. Uvarov

The temperature and field dependences of magnetization of the nanocomposite compound GdNiO_3 were investigated in the temperature range 0.5–150 K at magnetic fields up to 14 T. The temperature dependences of specific heat at magnetic fields up to 9 T were investigated too. Anomalies of static susceptibility, specific heat, and dynamic magnetization were detected at 0.7, 1.6, and 13 K, respectively. These anomalies are associated with magnetic phase transitions.

PACS: **75.30.-m** Intrinsic properties of magnetically ordered materials;
75.40.Cx Static properties;
75.40.Gb Dynamic properties.

Keywords: nanostructures, magnetization, specific heat, phase transitions.