

# Низкотемпературные магнитные свойства монокристалла $\text{HoMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$

© В.И. Гатальская<sup>\*,\*\*</sup>, С.В. Ширяев<sup>\*,\*\*</sup>, С.Н. Барило<sup>\*</sup>, R. Szymczak<sup>\*\*</sup>, M. Baran<sup>\*\*</sup>

\* Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

\*\* Институт физики Польской академии наук, 02-668 Варшава, Польша

E-mail: v\_gatal@ifttp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 21 сентября 2004 г.)

Изучено магнитное поведение монокристалла  $\text{HoMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ , выращенного методом электрохимического осаждения, на основании измерений намагниченности в области температур 5–300 К и в магнитных полях до 50 кОе. Полученные результаты проанализированы в рамках модели двухфазного магнитного состояния кристалла. Проведен сравнительный анализ магнитных свойств монокристаллов  $\text{HoMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  и  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ .

Работа частично поддержана Комитетом научных исследований в рамках проекта KBN 1 P03B 038 27 (г. Варшава) и NATO-linkage грант PST CLG N 979369.

Замещение марганца магнитными и немагнитными ионами является одной из причин возникновения металлического ферромагнитного (ФМ) состояния в антиферромагнитном (АФМ) диэлектрике, каким является идеальный  $\text{LaMnO}_3$ . Последний изучен довольно глубоко (обзор [1] и ссылки в нем). Исследованию структурных и магнитных свойств  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  с целью установления источника ФМ в этой системе посвящен ряд работ [2–8]. За исключением работ [7,8], исследования системы  $\text{La-Mn-Co-O}$  (LMCO) выполнены на поликристаллических образцах; выводы этих работ довольно противоречивы. ФМ состояние в LMCO связывается, например, с моновалентным  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$  [2] или с положительным сверхобменным  $\text{Mn}^{4+}\text{-Co}^{2+}$  [3–9] взаимодействием. С другой стороны, соединения  $\text{RMnO}_3$ , где R — редкоземельный ион, изучены сравнительно мало. Отметим некоторые работы по изучению  $\text{PrMnO}_3$  и  $\text{NdMnO}_3$  [10] и  $\text{HoMnO}_3$  [11]. Насколько нам известно, система  $\text{HoMnO}_3$  с частичным замещением марганца кобальтом практически не исследована. Известна работа [12], в которой проведено изучение структурных и магнитных характеристик поликристаллических образцов  $\text{RMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  и  $\text{RMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$  для серии редкоземельных элементов. Получение монокристаллов  $\text{HoMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  (HMCO) высокого качества и изучение их магнитных характеристик позволит расшифровать наши представления о конкурирующих взаимодействиях в подрешетках Mn(Co) и Ho. Кроме того, проведенный сравнительный анализ магнитных свойств монокристаллов HMCO и LMCO (результаты измерений последних опубликованы ранее в наших работах [7,8]) позволит объяснить в рамках модели двухфазного магнитного состояния кристалла при низких температурах в виде АФМ матрицы с ФМ кластерами в ней особенности этих двух систем магнитных полупроводников.

## 1. Образцы и методика исследований

Монокристаллы HMCO с содержанием кобальта, близким к 0.5, получены методом электрохимического осаждения в платиновых тиглях объемом  $100\text{ cm}^3$  из раствора-расплава бинарной системы  $\text{Cs}_2\text{MnO}_4\text{-MoO}_3$  в мольном отношении 2.2:1. Кристаллообразующие вносили в расплав в мольном отношении  $\text{Ho}_2\text{O}_3:\text{Mn}_2\text{O}_5:\text{Co}_3\text{O}_4 = 1:0.14:0.31$ . Выращивание кристаллов проводили при плотности тока  $5\text{--}10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  в течение 80–100 h при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Катионный состав монокристаллов определен методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на рентгеновском спектрометре с полупроводниковым Si(Li) детектором с разрешением 200 eV на линии 5.9 keV. По данным РФА, кристаллы имели состав  $\text{HoMn}_{0.57}\text{Co}_{0.43}\text{O}_3$ . Определение фазового состава, параметров решетки и ориентирование монокристалла проведено рентгенографическим способом. Лауэграммы подтверждают, что полученные образцы являются монокристаллами с небольшим количеством двойников. Рентгеноструктурные изменения порошков кристаллического материала показали, что монокристаллы HMCO являются однофазными, обладают орторомбической структурой:  $a = 5.26\text{ \AA}$ ,  $b = 5.57\text{ \AA}$ ,  $c = 7.45\text{ \AA}$  (пространственная группа  $Pbnm$ ). В табл. 1 приведены кристаллографические характеристики монокристалла HMCO, в том числе расстояния  $m$  между Mn(Co) и апикальным ионом кислорода (Mn-O<sub>1</sub>), а также короткое  $s$  и длинное  $l$  расстояния между ионами Mn(Co) и O<sub>11</sub> в MnO<sub>4</sub>-плоскости. Величины  $m$ ,  $s$ ,  $l$  вычислены способом, представленным в работе [13],

$$m^2 = (a^2 + b^2 + c^2)/32; \quad s^2 = c^2/8 - m^2; \\ l^2 = b^2s^2/(16s^2 - b^2). \quad (1)$$

В качестве примера, характеризующего ян-теллеровские искажения структуры, выбран  $R_t = l/s$ , как это сделано в работе [14].

**Таблица 1.** Структурные данные монокристаллов  $R(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$  ( $R = \text{Ho}, \text{La}, x \approx 0.5$ )

Монокристалл		HMCO	LMCO
Пространственная группа		<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
300 К	$a, \text{Å}$	5.26	5.451
	$b, \text{Å}$	5.57	5.509
	$c, \text{Å}$	7.45	7.742
	$V/z, \text{Å}^3$	54.57	58.23
Структура		O	O
300 К	$m(\text{Mn}(\text{Co})-\text{O}_1), \text{Å}$	1.89	1.937
	$s(\text{Mn}(\text{Co})-\text{O}_{11}), \text{Å}$	1.834	1.934
	$l(\text{Mn}(\text{Co})-\text{O}_{11}), \text{Å}$	2.14	1.962
	$R_t = l/s$	1.17	1.014
	$r_A, \text{Å}$	1.072	1.216
	$t$	0.86	0.91

Намагниченность монокристаллов измерялась с помощью СКВИД-магнитометра (Quantum design, MPMS-5) в магнитных полях  $H$  до 50 кОе в температурном интервале 5–300 К.

## 2. Результаты эксперимента

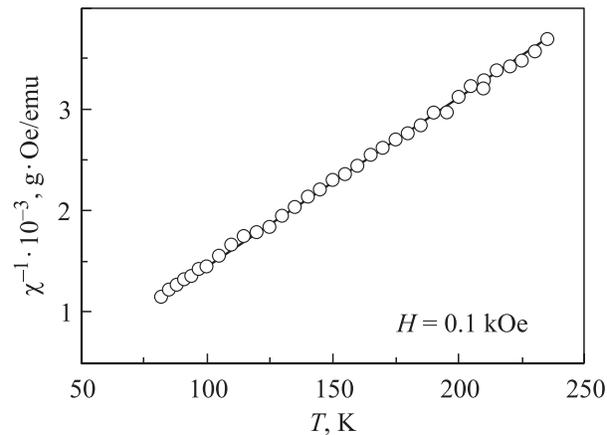
На рис. 1 приведена температурная зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(=H/M)$  для монокристалла HMCO. В области высоких температур  $\chi^{-1}(T)$  подчиняется закону Кюри–Вейсса, отклонение  $\chi^{-1}(T)$  от этого закона наблюдается для температур ниже  $\sim 80$  К. Константа Кюри  $C$  для температур 80–300 К составляет  $16.48 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , а парамагнитная (ПМ) температура Кюри  $\Theta_p = 10.94$  К для всех полей выше 50 Ое. Эффективный ПМ момент иона  $\text{Ho}^{3+}$   $p_{\text{eff}}(\text{Ho})$  рассчитан из константы Кюри  $C$  вычитанием вкладов от ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$

$$p_{\text{eff}}^2 = 0.57g^2S_{\text{Mn}(+4)}(S_{\text{Mn}(+4)} + 1) + 0.43g^2S_{\text{Co}(+2)}(S_{\text{Co}(+2)} + 1) + p_{\text{eff}}^2(\text{Ho}), \quad (2)$$

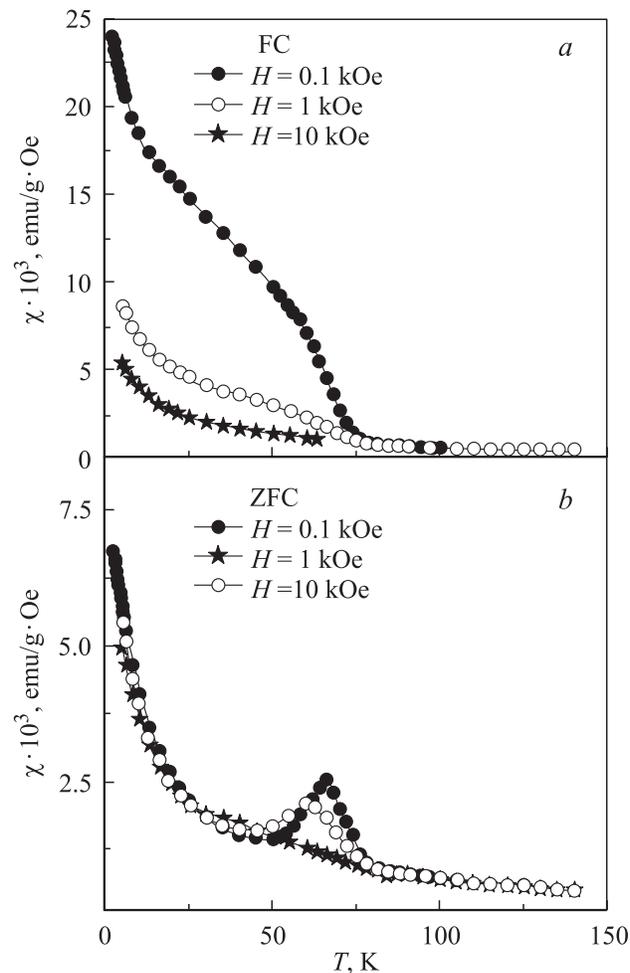
где  $p_{\text{eff}}^2 = 3Ck_B/(N\mu_B^2)$ ,  $g = 2$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $N$  — число Авогадро,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $S_{\text{Mn}(+4)}$  и  $S_{\text{Co}(+2)}$  — квантовые числа спинового момента для ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  соответственно. Экспериментальное значение  $p_{\text{eff}}(\text{Ho})$  составляет  $10.7\mu_B$ , что очень близко к теоретическому значению  $10.6\mu_B$  для свободного иона  $\text{Ho}^{3+}$ .

На рис. 2 приведены температурные зависимости восприимчивости  $\chi = M/H$  для монокристалла HMCO, измеренной в различных полях в режимах FC и ZFC соответственно. Для  $H = 0.1$  кОе ПМ–ФМ переход осуществляется при  $T_c = 74$  К. Величина  $T_c$  слабо возрастает с ростом магнитного поля: для 1 кОе  $T_c = 76$  К, для 10 кОе  $T_c = 78$  К. Таким образом, с ростом поля от 0.1 до 10 кОе  $T_c$  возрастает на 4 К, но переход ПМ–ФМ

становится размытым (рис. 2, а). В области низких температур ( $T \leq 30$  К) наблюдается отклонение поведения  $\chi(T)$  от типичного ФМ (насыщения при низких температурах), происходит возрастание восприимчивости



**Рис. 1.** Температурная зависимость обратной величины восприимчивости монокристалла HMCO.



**Рис. 2.** Температурные зависимости восприимчивости монокристалла HMCO, измеренной в различных магнитных полях в режиме FC (а) и ZFC (б).

Таблица 2. Магнитные характеристики монокристаллов НМСО и ЛМСО

Монокристалл	$T_c$ , К	$\Theta_p$ , К	exp $\mu_{\text{eff}}, \mu_B$	calc $\mu_{\text{eff}}, \mu_B$	calc $\mu_s (\text{Mn-Co}), \mu_B$	exp $\mu_s, \mu_B$	$2H_c$ (5 К) кОе	$\Delta H$ (5 К) Ое	$\chi_{\text{hf}}$ emu/(g · Ое)	$J_F/k_B$	$J_A/k_B$
НМСО	74	10.94	10.64	10.7	3.00	2.41	0.29	10	$2.4 \cdot 10^{-3}$	4.25	-6.3
ЛМСО	170	173	0	0	3.00	1.84	~ 20	250	$8 \cdot 10^{-4}$	17.15	-0.3

(намагниченности) монокристалла, связанное с вкладом ПМ иона гольмия. При этом степень отклонения от типичного ФМ поведения с ростом магнитного поля возрастает: величина отклонения намагниченности  $M(T)$  составляет  $\sim 1$  emu/g (0.1 кОе),  $\sim 2.7$  emu/g (1 кОе), 25 emu/g (10 кОе). Это представляется естественным, поскольку отношение намагниченности ФМ ионов марганца и кобальта к намагниченности ПМ иона гольмия уменьшается с ростом магнитного поля.

Из сравнения рис. 2, *a* и *b* следует, что между  $\chi_{\text{ZFC}}(T)$  и  $\chi_{\text{FC}}(T)$  существует ярко выраженная (особенно в малых полях) температурная необратимость. Отклонение кривой  $\chi_{\text{ZFC}}(T)$  от  $\chi_{\text{FC}}(T)$  начинается вблизи  $T_c$ ; с понижением температуры на кривых  $\chi_{\text{ZFC}}(T)$  обнаруживается максимум, положение которого зависит от величины приложенного магнитного поля. С ростом поля максимум  $\chi_{\text{ZFC}}(T)$  сдвигается в область низких температур: 69 К (0.1 кОе) и 60 К (1 кОе). В поле 10 кОе этот максимум весьма размытый (рис. 2, *b*). Ниже температуры  $\sim 30$  К происходит резкое возрастание восприимчивости, основной вклад в  $\chi(T)$  связан с ПМ ионами гольмия. Отметим, что термомагнитная необратимость между  $\chi_{\text{ZFC}}(T)$  и  $\chi_{\text{FC}}(T)$  в полях  $H \geq 10$  кОе для НМСО практически отсутствует.

Для температур 5–100 К были измерены полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  монокристалла НМСО; в качестве примера на рис. 3 приведены изотермы  $M(H)$  для 5 и 65 К в интервале полей  $-50 \leq H \leq +50$  кОе. При 65 К изменение намагниченности с полем почти линейное, за исключением области

малых полей  $|\mu_0 H| \leq 1.5$  кОе (вставка на рис. 3), в которой наблюдается небольшой гистерезис зависимости  $M(H)$  с шириной петли по оси  $H \sim 290$  Ое. Таким образом, ФМ компонента в НМСО наблюдается в низкополевой области при  $T \leq 65$  К. При более низких температурах ( $T = 5$  К) гистерезисное поведение  $M(H)$  сохраняется до полей  $|\mu_0 H| \leq 15$  кОе, но насыщение намагниченности не достигается вплоть до 50 кОе. Значение высокополевой восприимчивости при 5 К, полученное из кривой  $M(H)$  монокристалла НМСО, составляет  $\chi_{\text{hf}} \approx 2.4 \cdot 10^{-3}$  emu/(g · Ое).

Необходимо отметить, что в FC режиме по оси  $H$  наблюдается смещение  $\Delta H$  петель гистерезиса. Например, для 5 К величина  $\Delta H$  составляет 10 Ое при ширине петли  $\sim 290$  Ое (вставка на рис. 3). Полученные результаты сведены в табл. 2, там же для сравнения приведены магнитные характеристики монокристалла ЛМСО (с близким содержанием марганца и кобальта:  $\text{Mn}_{0.46}$  и  $\text{Co}_{0.54}$ ), взятые из наших работ [7,8]. Отметим, что для  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  существуют две ФМ фазы с различными структурами и различными  $T_c$ : ромбоэдрическая структура характеризуется высокой  $T_c$  (220–240 К), орторомбическая — низкой  $T_c$  (150–170 К) [4,5,9]. Исследованные монокристаллы ЛМСО [7,8] имели орторомбическую структуру с  $T_c = 170$  К (табл. 1).

### 3. Обсуждение результатов. Сравнительный анализ магнитных свойств НМСО и ЛМСО монокристаллов

Исходя из значений катионных радиусов  $r_A$  и  $r_B$  и анионного радиуса  $r_0$ , нами рассчитан фактор толерантности  $t = (r_A + r_0)/\sqrt{2}(r_B + r_0)$  для перовскитов с общей формулой  $\text{ABO}_3$ , характеризующий степень отклонения данной структуры от идеального кубического перовскита с  $t = 1$ . Для расчетов принимались значения  $r_A = 1.072$  и  $1.216$  Å для  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  и  $r_B = 0.530$  и  $0.745$  Å для  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  соответственно [15]. Для НМСО  $t = 0.86$ , для ЛМСО  $t = 0.91$  (табл. 2). Величины  $T_c$ , при которых происходит ПМ–ФМ переход, заметно отличаются для двух кристаллов, что хорошо согласуется с данными работ [12,16]. Такое различие  $T_c$  для двух исследуемых систем связано с тем, что при замещении самого большого трехвалентного иона лантаноида  $\text{La}^{3+}$  ионами гольмия с гораздо меньшим радиусом величина  $t$  уменьшается. Угол связи В–О–В зависит

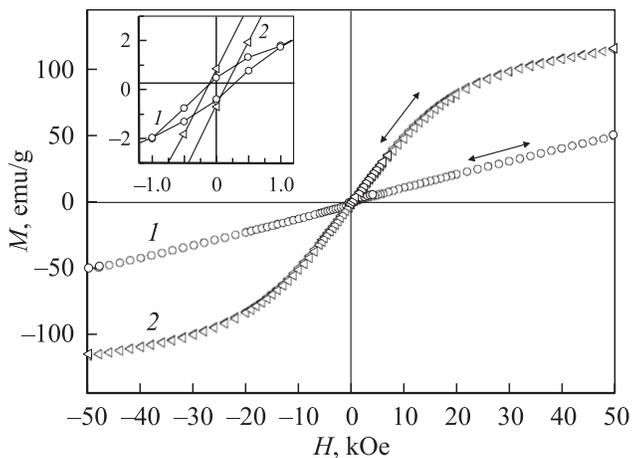


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  монокристалла НМСО, измеренные при 65 (1) и 5 К (2). Вставка —  $M(H)$  в малых полях.

от размера иона в А-позиции (а значит, и от фактора толерантности  $t$ ): с уменьшением  $t$  искажение структуры возрастает, угол связи уменьшается, все больше отклоняясь от идеального значения  $180^\circ$  (для  $t = 1$ ). Последнее приводит к возрастанию напряжений, вызванных замещением  $\text{La}^{3+}$  ионом  $\text{Ho}^{3+}$ , приводящим к заметному уменьшению  $T_c$  (табл. 2). Отметим, что для НМСО ПМ температура Кюри  $\Theta_p$  является положительной (как и для ЛМСО [7,8]), но  $\Theta_p$  для НМСО ниже на  $\sim 162$  К. Интересно, что для соединений  $\text{HoMnO}_3$  и  $\text{HoCoO}_3$   $\Theta_p$  является отрицательной величиной и составляет  $-17$  К [11] и  $-15.8$  К [17] соответственно, что свидетельствует о АФМ характере этих соединений, в отличие от НМСО и ЛМСО. Подчеркнем общее для этих систем поведение  $M(T)$  зависимостей: (1) термомагнитная необратимость между  $M_{FC}(T)$  и  $M_{ZFC}(T)$ , особенно ярко выраженная в малых полях; (2) наличие максимума на кривых  $M_{ZFC}(T)$ , положение которого зависит от поля; (3) отсутствие этого максимума в больших полях; (4) сохранение термомагнитной необратимости вплоть до высоких полей. Наблюдаемые эффекты свидетельствуют о двухфазном магнитном состоянии этих кристаллов. Различие между этими системами заключается в том, что для ЛМСО необратимость между  $M_{ZFC}(T)$  и  $M_{FC}(T)$  сохраняется даже в поле  $50$  кОе для температур ниже  $50$  К (рис. 2 [7]), в то время как в НМСО это различие наблюдается в полях, заметно меньших ( $H \sim 10$  кОе). Температурные зависимости  $M(T)$  для обоих кристаллов в больших полях описываются функцией Ланжевена с эффективным магнитным моментом кластеров  $10\mu_B$  (НМСО) и  $15\mu_B$  (ЛМСО) [7,8]. Эти значения соответствуют эффективному магнитному моменту кластеров, содержащих несколько формульных единиц.

Экстраполируя  $1/H$  к нулю в зависимости  $M - 1/H$  в пределе больших полей, получаем значение магнитного момента насыщения  $\mu_{s\text{exp}} = 2.41\mu_B$  на формульную единицу для НМСО; для ЛМСО  $\mu_{s\text{exp}} = 1.84\mu_B$  (табл. 2). В случае ЛМСО (ион  $\text{La}^{3+}$  имеет нулевой магнитный момент) величину  $\mu_s$  мы связываем с суммарным вкладом ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  [7,8]. В то же время ожидаемое значение  $\mu_{s\text{calc}}$ , связанное с ФМ упорядочением спинов  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  ионов (чисто спиновое значение  $\mu_{s\text{calc}} = gS\mu_B$ , где  $g = 2$ ,  $S = 3/2$  для обоих ионов), составляет  $3\mu_B/\text{form. units}$ , что значительно больше  $\mu_{s\text{exp}}$ . Этот факт также свидетельствует в пользу двухфазного магнитного состояния кристаллов. Отметим, что такое расхождение между  $\mu_{s\text{exp}}$  и  $\mu_{s\text{calc}}$  для ЛМСО в работе [18] связывалось с уменьшением соотношения  $\text{Mn}/\text{Co}$  (для концентрации кобальта  $x_{\text{Co}} \geq 0.5$ ), а также и с усилением  $\text{Mn}(\text{Co})d\text{-}O_p$  гибридизации, вызывающим уменьшение магнитного момента ионов марганца и кобальта. Рассчитанное в [18] значение  $\mu_s$  для ЛМСО практически совпадает с наблюдаемой величиной  $1.84\mu_B$ . Другая ситуация реализуется в системе НМСО, в которой ионы  $\text{Ho}^{3+}$  обладают магнитным моментом. Предположив, что средний момент  $\text{Mn-Co}$  подрешетки в обеих системах одинаков (т.е. для  $T < T_c$  ФМ упорядочение  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  ионов), рассмотрим два возможных варианта для

НМСО: спины ( $\text{Mn}^{4+}\text{-Co}^{2+}$ ) и  $\text{Ho}^{3+}$  упорядочены ФМ образом и спины ( $\text{Mn}^{4+}\text{-Co}^{2+}$ ) и  $\text{Ho}^{3+}$  упорядочены АФМ образом. Чисто спиновое значение магнитного момента иона  $\text{Ho}^{3+}$   $4\mu_B$ . Таким образом, общий магнитный момент составит  $7$  и  $1\mu_B/\text{form. units}$  для первого и второго вариантов соответственно, что плохо согласуется с наблюдаемым значением  $2.41\mu_B$  (табл. 2).

Характер полевых зависимостей  $M(H)$  кристаллов НМСО и ЛМСО заметно различается. Для ЛМСО петля гистерезиса при  $5$  К характеризуется величиной  $H_c \approx 10$  кОе, а изотермы нелинейны вплоть до  $200$  К ( $T_c = 170$  К) (рис. 4 [8]). Большие величины  $H_c$  при низких температурах свидетельствуют о важности доменных эффектов в этом материале. Подобная картина наблюдалась в  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  в работе [9]. В случае НМСО намагниченность ионов  $\text{Ho}^{3+}$  имеет значительную величину только в низкотемпературной области (ниже  $\sim 30$  К) и накладывается на намагниченность ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Вдали от  $T_c$ , например, при  $5$  К, намагниченность  $3d$  ионов насыщается в относительно малых полях, в то время как намагниченность ионов  $\text{Ho}^{3+}$  индуцируется приложенным магнитным полем, вследствие чего высокополевая восприимчивость  $\chi_{hf}$  в НМСО заметно выше  $\chi_{hf}$  в ЛМСО (табл. 2).

Величина сдвига  $\Delta H$  петли гистерезиса вдоль оси  $H$  при  $5$  К в НМСО порядка  $10$  Ое, что составляет  $\sim 5\%$  от ширины петли; для ЛМСО  $\Delta H \approx 250$  Ое, т.е.  $\sim 1\%$ . Смещение петлей гистерезиса впервые наблюдалось в частично окисленном кобальте [19],  $\text{CuMn}$  и  $\text{AgMn}$  [20]. Эффект сдвига петли гистерезиса в  $\text{CoO}$  наблюдался только для температур ниже температуры Нееля  $T_N$ , когда материал находился в АФМ состоянии. Для  $\text{CoO}$   $T_N \sim 300$  К и смещение петли возрастало с понижением температуры. Смещение  $\Delta H$  в [19] связывалось с обменным взаимодействием ФМ частиц кобальта с покрывающими их АФМ оболочками  $\text{CoO}$ . Этот новый тип анизотропии получил название обменной анизотропии. Смещение  $\Delta H$  также наблюдалось в монокристалле  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ , тонких эпитаксиальных пленках  $\text{R}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$  ( $R = \text{La, Pr, Nd, Gd}$ ) [21,22]. Из величины  $\Delta H$  можно определить постоянную обменной анизотропии  $K_u$ :  $K_u = \Delta H \cdot M_s$ , где  $M_s$  — намагниченность насыщения в кристаллах [19]. Величины  $K_u \sim 10^4$   $\text{erg}/\text{cm}^3$  для кристаллов НМСО и ЛМСО, что согласуется с результатами работ [21,22].

Явление смещения петли гистерезиса подтверждает обоснованность применения модели двухфазного магнитного состояния в кристаллах. По аналогии с работой [19] постоянная обменной анизотропии для наших монокристаллов характеризует величину обменного интеграла  $J$ , описывающего связь  $\text{Mn}(\text{Co})\text{-}O\text{-Mn}(\text{Co})$  через поверхность раздела ФМ и АФМ фаз. Оценочная величина  $|J| \sim 10^{-6}$   $\text{eV}$  [21,22] на 2 порядка меньше величины отрицательного обменного интеграла между ФМ слоями в  $\text{LaMnO}_3$ , полученной по данным нейтронографических измерений [23]. В нашей работе [24] по изучению магнитного упорядочения в монокристаллах

$\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с различным содержанием кислорода были проведены оценки обменных констант, связанных с положительным взаимодействием внутри плоскости ( $ab$ )  $J_F$  и отрицательным взаимодействием вдоль оси  $c$   $J_A$  [23]. Для этой цели мы использовали измеренные значения  $T_c$  и  $\Theta_p$  и следующие соотношения [25]:

$$T_c = 2/3S(S+1)(4|J_F| + 2|J_A|)/k_B,$$

$$\Theta_p = 2/3S(S+1)(4J_F + 2J_A)/k_B. \quad (3)$$

Рассчитанные для НМСО и ЛМСО значения  $J_F/k_B$  и  $J_A/k_B$  приведены в табл. 2. Наблюдаемое различие в величинах обменных взаимодействий этих двух систем можно связать с отличиями магнитных структур  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{HoMnO}_3$ , исследованных в работе [1]. На основании нейтронографических измерений показано, что в случае катиона с большим радиусом (т.е.  $\text{La}^{3+}$ ) магнитное взаимодействие между соседними ионами марганца внутри  $\text{Mn-O}$  слоев, перпендикулярных оси  $c$  (пространственная группа  $Pbnm$ ), является ФМ; соседние слои связаны АФМ взаимодействием. Это означает, что для каждого иона марганца существуют четыре ФМ и две АФМ связи. В случае катиона с меньшим радиусом (т.е.  $\text{Ho}^{3+}$ ) магнитное взаимодействие внутри  $\text{Mn-O}$  слоев может быть описано как АФМ с двумя ионами марганца и ФМ с двумя другими ионами марганца. Соседние слои вдоль оси  $c$  связаны АФМ образом, что означает, по данным [11], две ФМ и четыре АФМ связи для каждого иона марганца. Магнитная структура как  $\text{LaMnO}_3$ , так и  $\text{HoMnO}_3$  интерпретируется в терминах орбитального упорядочения  $\epsilon_g$  орбиталей внутри каждого слоя  $\text{Mn-O}$ , но для  $\text{HoMnO}_3$  отклонение угла связи  $\text{Mn-O-Mn}$  от  $180^\circ$  велико по сравнению с  $\text{LaMnO}_3$ , как об этом говорилось выше, и составляет  $141.1^\circ$ , а величина наклона октаэдров  $\text{MnO}_6$   $\omega = (180 - \langle \text{Mn-O-Mn} \rangle)/2$  возрастает от  $24.8^\circ$  для  $\text{La}^{3+}$  до  $36.5^\circ$  для  $\text{Ho}^{3+}$  [11].

Анализ совокупности полученных результатов измерений магнитных характеристик двух монокристаллов НМСО и ЛМСО с содержанием кобальта, близким к 0.5, позволяет сделать заключение, что при низких температурах в обеих системах наблюдается двухфазное магнитное состояние. Иными словами, при достаточно низких температурах кристаллы можно описать как АФМ матрицу с ФМ кластерами (каплями) в ней [26,27]. Подтверждением этому служат следующие факты, характерные для монокристаллов НМСО и ЛМСО: (1) наблюдаемая термомагнитная необратимость между кривыми  $M_{FC}(T)$  и  $M_{ZFC}(T)$ , (2) магнитный момент на формульную единицу заметно ниже теоретического значения для полного ФМ упорядочения, (3) температурные зависимости  $M(T)$  в сильных магнитных полях описываются функциями Ланжевена с моментом кластеров  $10\mu_B$  и  $15\mu_B$  для НМСО и ЛМСО соответственно, (4) петли гистерезиса смещены по оси магнитного поля. Наблюдаемые различия магнитных свойств двух систем связаны с особенностями магнитных структур НМСО и ЛМСО.

## Список литературы

- [1] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnár. Adv. Phys. **48**, 2, 167 (1999).
- [2] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnott, N. Menyuk. Phys. Rev. **124**, 2, 373 (1961).
- [3] J.H. Jonker. J. Appl. Phys. **37**, 3, 1424 (1966).
- [4] P.A. Joy, Y.B. Kholam, S.K. Date. Phys. Rev. B **62**, 13, 8608 (2000).
- [5] V.L.J. Joly, P.A. Joy, S.K. Date. J. Phys. Condens. Matter. **13**, 10, L841 (2001).
- [6] J.-H. Park, S.-W. Cheong, T.C. Chen. Phys. Rev. B **35**, 17, 11 072 (1997).
- [7] S.N. Barilo, V.I. Gatal'skaya, S.V. Shiryaev, L.A. Kurochkin, R. Szymczak, M. Baran. Low Temp. Phys. **28**, 11, 853 (2002).
- [8] S.N. Barilo, V.I. Gatal'skaya, S.V. Shiryaev, L.A. Kurochkin, S.N. Ustinovich, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. Phys. Stat. Sol. (a) **199**, 3, 484 (2003).
- [9] R. Machenkiran, Y. Bread, M. Hervieu, B. Raveau, P. Schiffer. Phys. Rev. B **68**, 104 402 (2003).
- [10] V.A. Cherepanov, L.Yu. Barkhatova, A.N. Petrov, V.I. Voronin. J. Solid. State Chem. **118**, 1, 53 (1995).
- [11] A. Muñoz, M.T. Casáls, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Pope, J.L. Martínez, M.T. Fernández-Díaz. Inorg. Chem. **40**, 5, 1020 (2001).
- [12] K. Asai, K. Fujiyoshi, N. Nishimori, Y. Sator, Y. Kobayashi, M. Mizoguchi. J. Phys. Soc. Jap. **67**, 13, 4218 (1998).
- [13] A.K. Bogush, V.I. Pavlov, L.V. Balyko. Cryst. Res. Technol. **18**, 3, 589 (1983).
- [14] C. Ritter, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, P.A. Algasaba, C. Marquina, J. Blanco, J. Garcia, S.B. Ozeroff, S.W. Cheong. Phys. Rev. B **56**, 12, 8902 (1997).
- [15] R.D. Shannon. Acta Crystallogr., Sect. A **32**, 5, 751 (1976).
- [16] V.L.J. Joly, P.A. Joy, S.K. Date. Solid State Commun. **121**, 3, 219 (2002).
- [17] Y.S. Im, K.H. Ryu, K.H. Kim, Ch.H. Yo. J. Phys. Chem. Solids **58**, 12, 2079 (1997).
- [18] Zh. Yang, L. Ye, X. Xie. Phys. Rev. B **59**, 10, 7051 (1999).
- [19] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean. Phys. Rev. **102**, 5, 1413 (1956); **105**, 3, 904 (1957).
- [20] J.S. Kouvel. J. Phys. Chem. Sol. **21**, 1, 57 (1961).
- [21] Р.В. Демин, Л.И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак. Письма в ЖЭТФ **75**, 7, 402 (2002).
- [22] О.Ю. Горбенко, Р.В. Демин, А.Р. Кауль, Л.И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак, М. Баран. ЖЭТФ **125**, 3, 693 (2004).
- [23] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudouen, L. Pinsard, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **54**, 22, 15 149 (1996).
- [24] С.Н. Барило, В.И. Гатальская, С.В. Ширяев, Г.Л. Бычков, Л.А. Курочкин, С.Н. Устинович, R. Szymczak, M. Baran, В. Krzyskańska. ФТТ **45**, 1, 139 (2003).
- [25] V. Skumryev, F. Ott, J.M.D. Coey, A. Anane, J.-P. Renard, L. Pinsard-Gaudar, A. Revcolevschi. Eur. Phys. J. B **11**, 3, 401 (1999).
- [26] Э.Л. Нараев. УФН **166**, 8, 833 (1996).
- [27] E. Dagotto, J. Burgu, A. Moreo. Solid State Commun. **126**, 1, 9 (2003).