

05,11

Магнитные и магнитокалорические свойства мультиферроиков $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$

© А.Г. Гамзатов¹, А.М. Алиев¹, М.Н. Маркелова², Н.А. Бурунова², А.Р. Кауль²,
А.С. Семисалова², Н.С. Перов²

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: gamzatov_adler@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 ноября 2015 г.)

Представлены результаты исследования магнитных и магнитокалорических свойств системы $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.05$ и 0.12). Частичное замещение железа марганцем приводит к заметному уменьшению намагниченности и магнитокалорического эффекта. Показано, что в образцах $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ магнитокалорический эффект определяется несколькими механизмами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-02-01177, 13-03-0124915) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДагНЦ.

1. Введение

В последние годы ведется поиск материалов, обладающих большими значениями магнитоэлектрического и магнитодиэлектрического эффектов, в связи с возможностью их практического применения в СВЧ- и сенсорной технике, в устройствах магнитной записи и т.д. [1]. Одним из ярких представителей таких материалов является феррит лютеция $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, совмещающий в себе магнитное и электронное упорядочение (сегнетоэлектрик с $T_{CO} \sim 350$ К, ферримагнетик с $T_N \sim 240$ К). При этом сегнетоэлектрический переход сопровождается зарядовым упорядочением, поэтому температуру сегнетоэлектрического перехода обозначают T_{CO} [2]. При дальнейшем уменьшении температуры в образце LuFe_2O_4 наблюдается чередование магнитных фазовых переходов при 225 и 170 К, которые отделяют кластерные стекольные состояния [3].

Несмотря на то что соединение $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ относится к хорошо изученным, остается много нерешенных вопросов, связанных как с технологической стороной получения образцов (эти соединения в объемной фазе устойчивы в узком интервале высоких температур и низких давлений кислорода) [2,4,5], так и с интерпретацией наблюдаемых аномалий теплофизических параметров [3,5,6]. Исследования последних лет показали, что в мультиферроиках наряду с указанными выше эффектами наблюдается и ряд других эффектов, имеющих прикладные аспекты. В частности, это электрокалорический и магнитокалорический эффекты [3], которые могут быть использованы в технике твердотельного охлаждения.

Ранее в [7] было показано, что в соединениях типа $R\text{Fe}_2\text{O}_{4+\delta}$ возможно частичное замещение катионов железа другими катионами (Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}), приводящее к существенному изменению магнитных свойств. В настоящей работе приводятся результаты

исследования структурных, магнитных и калорических свойств образцов $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.12$) в интервале температур 77–35 К в магнитных полях до 18 кОе.

2. Образцы

Синтез керамических образцов $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.12$) проводился методом химической гомогенизации из раствора, для чего обеззолненные бумажные фильтры пропитывались смесью растворов нитратов с необходимым соотношением катионов, высушивались и сжигались, остатки углерода удалялись отжигом при 600°C в течение 2 h на воздухе. Полученный порошок прессовался в таблетки, которые на первом этапе восстанавливали в запаянных кварцевых ампулах в присутствии геттера Fe/FeO (1000°C, 30 h), а затем окисляли в присутствии смеси FeO/Fe₃O₄ (1000°C, 30 h). Такой двухстадийный синтез позволяет получать однофазные керамические образцы. Наличие геттера FeO/Fe₃O₄ необходимо для создания низкого парциального давления кислорода в системе, так как $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ термодинамически устойчив лишь в узком интервале парциальных давлений кислорода p_{O_2} ($-\lg p_{\text{O}_2} \sim 8-12$ при 1200°C) [8]. Состав синтезированных образцов подтвержден аналитическими методами элементного анализа и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Perkin–Elmer ELAN DRC II. По данным рентгенофазового анализа (съемка на дифрактометре Rigaku SmartLab, CuK_α -излучение) (рис. 1) полученные образцы являются однофазными, принадлежат к пространственной группе $R\bar{3}m$, а увеличение содержания марганца главным образом сказывается на параметре c элементарной ячейки, который увеличивается с ростом концентрации Mn (см. таблицу).

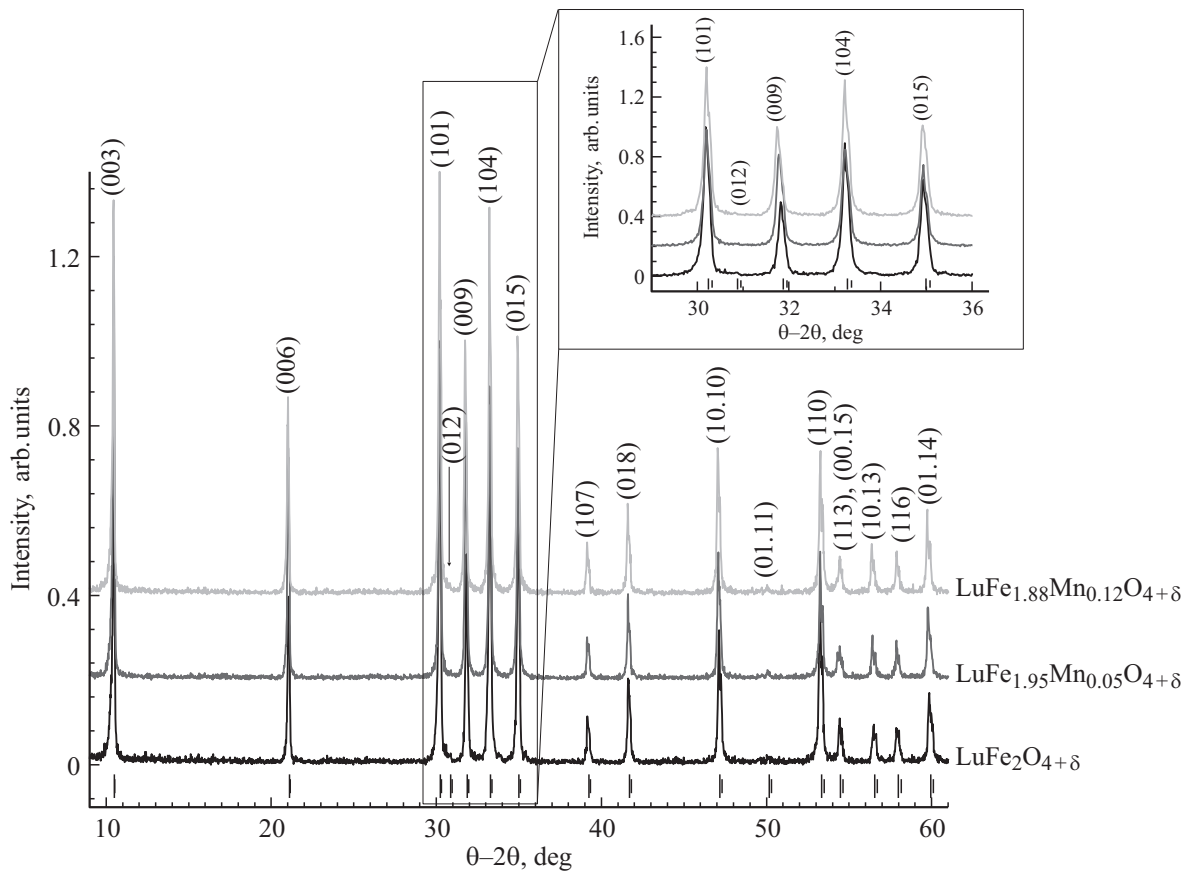


Рис. 1. Рентгенограммы серии $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ с различным содержанием марганца.

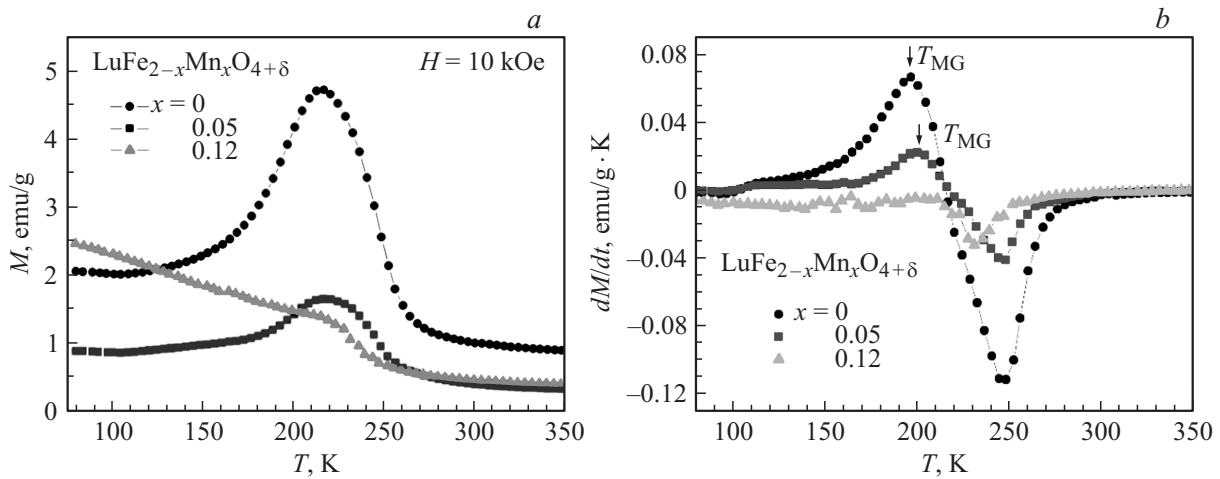


Рис. 2. а) Температурная зависимость намагниченности $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$. б) Зависимость dM/dT от температуры.

Для $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, синтезированного методом церий-метрического титрования, определен индекс $\delta = 0.005(3)$. Для изучения степени окисления марганца в синтезированных соединениях $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе Kratos Axis Ultra DLD. Наблюдаемая энергия связи (641.3 eV) и форма спектра с характерным сателлитом, которая близка к форме спектра $\text{Mn}2p$ -электронов в оксиде марганца MnO ,

указывают на то, что на поверхности исследуемого образца марганец находится в степени окисления +2.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2, а, б приведены данные магнитных измерений в поле 10 кОе на вибрационном магнитометре LakeShore 7407. Из рис. 2, а видно, что замещение

Параметры элементарной ячейки для образцов серии $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$

x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0	3.4371(2)	25.266(2)	258.49(3)
0.05	3.4368(2)	25.307(2)	258.87(3)
0.12	3.4367(2)	25.335(2)	259.15(3)

$\text{Fe} \rightarrow \text{Mn}$ приводит к резкому подавлению намагниченности, а для $x = 0.12$ меняется поведение намагниченности с температурой. Температура фазового перехода ферримагнетик–парамагнетик смещается в сторону низких температур с ростом концентрации Mn ($T_N = 247, 245$ и 231 К для $x = 0, 0.05$ и 0.12 соответственно). Температура перехода в магнитно-стеклоное состояние с ростом концентрации Mn сначала незначительно растет от $T_{\text{MG}} = 196$ К для $x = 0$ до $T_{\text{MG}} = 201$ К для $x = 0.05$, а при $x = 0.12$ магнитно-стеклоное состояние не наблюдается. Подавление намагниченности при замещении марганцем обнаружено и в системе $\text{YbFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ [7,9]. Замена железа марганцем приводит к ослаблению магнитного взаимодействия между содержащими ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} фрустрированными ферримагнитными слоями из-за уменьшения переноса заряда. Уменьшение переноса электронов с ростом концентрации Mn подтверждается резким увеличением сопротивления [7], что, как правило, приводит к подавлению обменного взаимодействия, в результате чего снижается и температура ферримагнитного перехода [10].

На рис. 3 приведена температурная зависимость удельной теплоемкости исследованных образцов. Для наглядности данные для образцов с $x = 0.05$ и 0.12 сдвинуты вниз относительно данных для образца $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ на 20 и 30 $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ соответственно. Как видно из рис. 3, температурная зависимость теплоемкости для исследованных образцов подчиняется дебаевским представлениям о теплоемкости твердых тел, за исключением

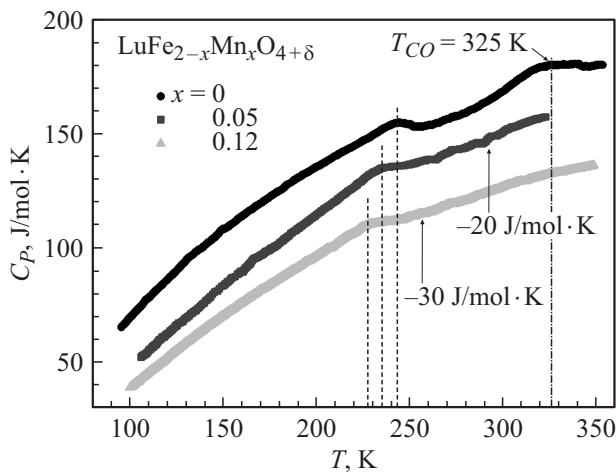


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$.

аномалий, связанных с фазовыми переходами: высокотемпературная аномалия при $T_{\text{CO}} \approx 325$ К соответствует сегнетоэлектрическому переходу, а низкотемпературная аномалия при $T_N = 243$ К отвечает фазовому переходу ферримагнетик–парамагнетик. Рост концентрации марганца приводит к сглаживанию аномалий, обусловленных фазовым переходом ферримагнетик–парамагнетик на зависимости $C_p(T)$. Для состава с $x = 0.12$ высокотемпературная аномалия, связанная с сегнетоэлектрическим переходом, подавляется полностью.

Прямые измерения адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} при изменении внешнего магнитного поля проводились модуляционным методом [11]. К образцу прикладывалось переменное магнитное поле, которое благодаря магнитокалорическому эффекту (МКЭ) индуцирует периодическое изменение температуры образца. Это изменение температуры регистрировалось синхронным детектором посредством дифференциальной термопары, один спай которой приклеен к исследуемому образцу. Частота переменного магнитного поля в данном эксперименте составляла 0.3 Hz. Переменное магнитное поле амплитудой до 2 кОе генерировалось с помощью электромагнита и блока питания с внешним управлением. Управляющее переменное напряжение на блок питания подавалось с выхода синхронного усилителя (Lock-in) SR 830. Переменное магнитное поле 18 кОе создавалось источником постоянного магнитного поля регулируемой напряженности производства фирмы AMT&C LLC. Данная методика позволяет регистрировать изменение температуры с точностью не хуже 10^{-3} К.

На рис. 4, *a, b* представлены температурные зависимости МКЭ исследованных образцов. Из рис. 4 видно, что величина МКЭ для образцов $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ относительно невысокая: $\Delta T = 0.211$ К в поле 18 кОе для образца с $x = 0$. Магнитокалорические свойства состава LuFe_2O_4 исследованы в [3] по данным намагниченности. Результаты работы [3] также показывают небольшие величины МКЭ: $\Delta S = 1.3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ в магнитном поле 60 кОе; в пересчете на $\Delta T = (T/C_H)\Delta S$ получаем $\Delta T \approx 0.74$ К. Экстраполяция данных по МКЭ, приведенных на рис. 4, *a* для образца $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, в область сильных магнитных полей с помощью выражения $\Delta T = bH^{0.87}$ показывает, что в магнитном поле 60 кОе $\Delta T = 0.59$ К.

Особый интерес представляет влияние на МКЭ частичного замещения железа марганцем в системе $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$. Из рис. 4, *a* видно, что по мере роста концентрации Mn температура максимума МКЭ смещается в сторону низких температур (для $x = 0$ $T_{\text{max}} = 245$ К, а для $x = 0.12$ $T_{\text{max}} = 230$ К). Добавление марганца даже в незначительном количестве (5%) приводит к тому, что максимальная величина МКЭ уменьшается более чем в 4 раза. Дальнейшее увеличение концентрации Mn (до 12%) незначительно уменьшает величину МКЭ. Такое поведение хорошо согласуется с данными магнитных измерений (рис. 2), где прослеживается значительное уменьшение намагниченности с

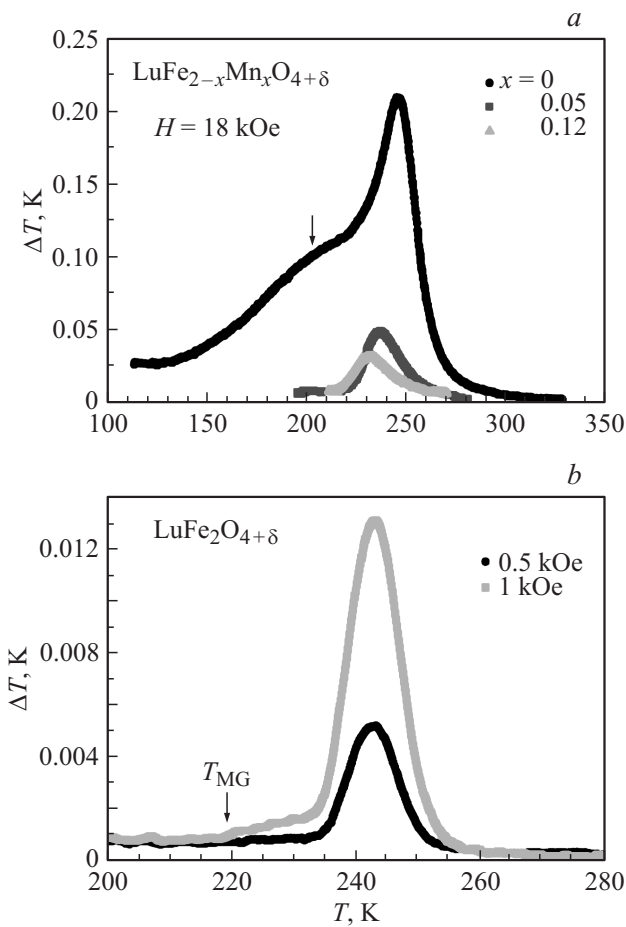


Рис. 4. Зависимости МКЭ от температуры для образцов $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ в магнитном поле 18 кОе (а) и для $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ в слабых магнитных полях (б).

ростом концентрации марганца. Как было отмечено выше, катионы Mn в системе $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ находятся в состоянии Mn^{2+} , что способствует усилению антиферромагнитного (АФМ) вклада в основное ферримагнитное состояние образца LuFe_2O_4 [12], которое возникает благодаря фрустрированному АФМ-упорядочению ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , занимающих позиции в соседних слоях с гексагональной упаковкой. Как известно, МКЭ вблизи АФМ- и ферромагнитного (ФМ) переходов имеют противоположные знаки, а конкуренция этих вкладов в узком температурном интервале приводит к уменьшению суммарного МКЭ.

На рис. 4, б приведены данные температурной зависимости МКЭ для $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ в слабых магнитных полях (0.5 и 1 кОе). Здесь следует обратить внимание на небольшую аномалию при 220 К, где температурная зависимость МКЭ претерпевает излом. Более наглядно эта аномалия прослеживается в сильном магнитном поле 18 кОе (рис. 4, а). Эти аномалии также хорошо коррелируют с данными температурной зависимости намагниченности (рис. 2). Аналогичные аномалии на зависимости $\Delta S(T)$ для монокристалла LuFe_2O_4 при температурах $T = 245, 170$ и 50 К были обнаружены в

работе [3]. При этом на температурной зависимости теплоемкости аномалии в данной температурной области не наблюдаются (рис. 3).

Возможно, такие аномалии на зависимости МКЭ от температуры имеют место и для других образцов ($x = 0.05$ и 0.12). Во всяком случае из данных по dM/dT , приведенных на рис. 2, б, следует, что аналогичные аномалии должны прослеживаться и на температурной зависимости МКЭ для образца с $x = 0.05$. Однако обнаружить их не удалось в силу очень малой величины МКЭ в этом образце.

На рис. 5 приведена зависимость максимальной величины МКЭ от концентрации Mn. На вставке представлена полевая зависимость МКЭ вблизи T_N для образца $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$. В работе [13] показано, что для магнитных материалов $\Delta S \sim H^n$, где $n = 1$ при $T \ll T_C$, $n = 2$ при $T \gg T_C$ и $n = 0.75$ вблизи T_C . Зависимость $\Delta T = f(H)$ для образца $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ также описывается выражением $\Delta T = bH^n$ (где b — параметр, не зависящий от температуры и магнитного поля). В слабых магнитных полях (до 2 кОе) $\Delta T \sim H^{1.14}$, а в более сильных магнитных полях (до 18 кОе) $\Delta T \sim H^{0.87}$.

Резюмируя приведенные в работе результаты, можно отметить, что такие малые значения МКЭ, как правило, являются характерными для ферримагнитного фазового перехода [14,15]. Как известно, температурная зависимость МКЭ в ферримагнетиках определяется выражением [16]

$$\Delta T = \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial M_1}{\partial T} dH + \frac{\partial M_2}{\partial T} dH \right),$$

где M_1 — намагниченность первой подрешетки, M_2 — намагниченность второй антипараллельной подрешетки, dH — приращение магнитного поля, $C_{P,H}$ — теплоемкость. Для образца $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ это подрешетки Fe^{3+} и Fe^{2+} , которые определяют положительные и отрицательные обменные взаимодействия в системе $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$.

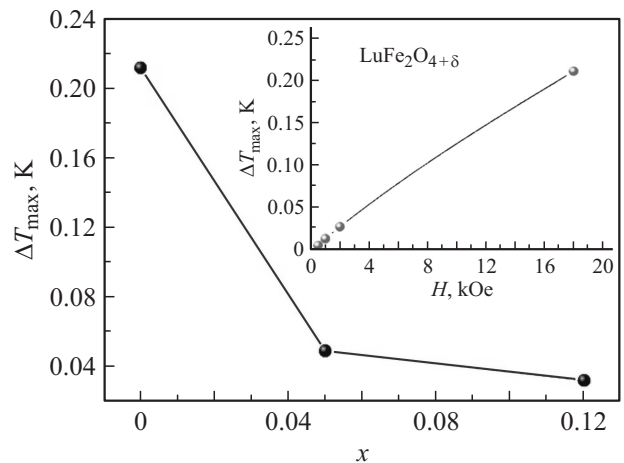


Рис. 5. Зависимость ΔT_{max} от концентрации Mn (x) при 18 кОе. На вставке приведена полевая зависимость максимума МКЭ для $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$.

Частичное замещение железа марганцем приводит к заметному уменьшению МКЭ в составах $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$. Учитывая тот факт, что Mn в системе $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ находится в состоянии Mn^{2+} , можно утверждать, что это усиливает отрицательный обменный вклад, который приводит к резкому уменьшению намагниченности и МКЭ. При этом следует отметить, что уменьшение намагниченности и МКЭ при частичном замещении железа марганцем происходит непропорционально. Это свидетельствует о том, что температурная зависимость МКЭ определяется несколькими вкладками. Поскольку $\Delta T \sim dM/dT$, используя данные рис. 2, *b*, мы можем косвенно оценить вклад намагниченности в величину МКЭ. Как видно из рис. 2, *b*, величина dM/dT уменьшается для образца с $x = 0.05$ в 2.4 раза, тогда как МКЭ для этого же состава уменьшается в 4.5 раза. Это указывает на то, что суммарный МКЭ определяется несколькими механизмами: МКЭ за счет парапроцесса и, возможно, МКЭ за счет теплового расширения. В [17] было обнаружено, что в области магнитных фазовых переходов калорический эффект может возникать вследствие теплового расширения (эластокалорический эффект) и достигать гигантских значений в результате изменения магнитного состояния магнитоупорядоченных веществ под действием механических напряжений. Наличие отрицательного теплового расширения вдоль оси *c* для LuFe_2O_4 по данным рентгенодифракционного анализа параметров элементарной ячейки в зависимости от температуры показано в работе [18]. Частичное замещение железа марганцем главным образом сказывается на параметре *c* элементарной ячейки, который увеличивается с ростом концентрации Mn (см. таблицу).

4. Заключение

Таким образом, результаты исследований показывают, что частичное замещение железа марганцем в системе $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ приводит к усилению конкуренции АФМ- и ФМ-упорядоченных слоев, что в свою очередь приводит к уменьшению намагниченности и МКЭ. При этом непропорциональное уменьшение намагниченности и МКЭ при частичном замещении железа марганцем в системе $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4+\delta}$ показывает, что МКЭ определяется суммой нескольких вкладов.

Исследование рентгеновских фотоэлектронных спектров выполнено К.И. Маслаковым на базе НИЦКП „Нанохимия и химия атмосферы“.

Список литературы

- [1] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 593 (2012).
- [2] K.F. Wang, J.-M. Liu, Z.F. Ren. Adv. Phys. **58**, 321 (2009).
- [3] M.H. Phan, N.A. Frey, M. Angst, J. de Groot, B.C. Sales, D.G. Mandrus, H. Srikanth. Solid State Commun. **150**, 341 (2010).
- [4] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, H. Kito. Nature **436**, 1136 (2005).
- [5] M. Hervieu, A. Guesdon, J. Bourgeois, E. Elkaïm, M. Poienar, F. Damay, J. Rouquette, A. Maignan, C. Martin. Nature Mater. **13**, 74 (2014).
- [6] J. de Groot, T. Mueller, R.A. Rosenberg, D.J. Keavney, Z. Islam, J.-W. Kim, M. Angst. Phys. Rev. Lett. **108**, 187601 (2012).
- [7] K. Yoshii, N. Ikeda, T. Michiuchi, Y. Yokota, Y. Okajima, Y. Yoneda, Y. Matsuo, Y. Horibe, S. Mori. J. Solid State Chem. **182**, 1611 (2009).
- [8] T. Sekine, T. Katsura. J. Solid State Chem. **17**, 49 (1976).
- [9] J. Iida, M. Tanaka, Y. Nakagawa. J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 4443 (1990).
- [10] K. Yoshii, N. Ikeda, Y. Matsuo, Y. Horibe, S. Mori. Phys. Rev. B **76**, 024423 (2007).
- [11] А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, В.С. Калитка. Письма в ЖЭТФ **90**, 736 (2009).
- [12] S. Cao, J. Li, Z. Wang. Sci. Rep. **2**, 330 (2012).
- [13] V. Franco, J.S. Blázquez, A. Conde. Appl. Phys. Lett. **89**, 222512 (2006).
- [14] А.С. Андреев, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин. УФН **158**, 553 (1989).
- [15] К.П. Белов. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. Наука, М. (1990). 96 с.
- [16] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [17] S.A. Nikitin, G. Myalikgulyev, M.P. Annaorazov, A.L. Tyurin, R.W. Myndyev, S.A. Akopyan. Phys. Lett. A **171**, 234 (1992).
- [18] S.M. Lawrence. X-ray and neutron scattering of multiferroic LuFe_2O_4 . Thesis for the degree of doctor of philosophy. Curtin University (2011). 190 p.