

# Исследование влияния степени упорядочения катионов на магнитные свойства двойных 1:1 перовскитов в рамках модели Гейзенберга

© Ю.Ю. Тарасевич, Т.В. Панченко

Астраханский государственный университет,  
414056 Астрахань, Россия

E-mail: tarasevich@aspu.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2006 г.

В окончательной редакции 12 октября 2006 г.)

В рамках модели Гейзенберга исследовано влияние беспорядка в подрешетке катионов на магнитные свойства двойных 1:1 перовскитов. В ферромolibдате стронция обнаружена линейная зависимость намагниченности в подрешетках от степени упорядоченности их атомов. Результаты моделирования позволяют высказать предположение о том, что неупорядоченный феррониобат свинца является спиновым стеклом.

PACS: 75.10.Hk, 75.50.Gg

Двойными 1:1 перовскитами называются соединения со структурой  $A^{2+}(B1_{1/2}^{3+}B2_{1/2}^{5+})O_3$ . Атомы сортов  $B1^{3+}$  и  $B2^{5+}$  в упорядоченных соединениях чередуются в шахматном порядке (рис. 1). В неупорядоченных соединениях строгий порядок чередования атомов этих сортов нарушается. При этом атом  $B1$ , занимающий позицию атома  $B2$  (и наоборот), в литературе называется антиструктурным (mis-site или antisite) дефектом. Изменение физических свойств двойных перовскитов связывают с концентрацией антиструктурных дефектов [1,2]. При больших концентрациях антиструктурных дефектов более корректно говорить не о концентрации дефектов, а о степени упорядоченности (разупорядоченности) атомов.

Большое число соединений имеет структуру двойного перовскита. Среди них — соединения с формулой  $A_2(FeM)O_6$  ( $A = Ba, Sr, Ca$  и  $M = Mo, Re$ ), например, ферромolibдат стронция  $Sr_2FeMoO_6$  (SFMO). Локальный спин  $S = 5/2$  порождается ионами  $Fe^{3+}$ , в то время как полоса проводимости частично занята  $4d^1$ -электронами ионов  $Mo^{5+}$ . Антиферромагнитный суперобмен между спинами  $3d^5$  ( $S = 5/2$ ) и  $4d^1$  ( $S = 1/2$ ) приводит к ферримагнитному состоянию ниже температуры Кюри  $T_C$  с намагниченностью насыщения  $4\mu_B$  на формульную единицу [3,4].

В случае частично неупорядоченного соединения ионы  $Fe^{3+}$  занимают узлы  $Mo^{5+}$ , и наоборот, что приводит к суперобменному взаимодействию типа  $Fe-O-Fe$  и  $Fe-O-Mo$ . Если ион  $Fe^{3+}$ , находящийся в позиции  $Mo^{5+}$ , окружен ионами  $Fe^{3+}$ , его магнитный момент стремится стать антипараллельным спинам ионов  $Fe^{3+}$ , что приводит к снижению намагниченности [1].

В данной работе для описания магнитных свойств частично упорядоченных двойных перовскитов использована модель Гейзенберга. Ранее эта модель применялась для моделирования магнитных свойств перовскита  $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  [5]. В модели Гейзенберга обменную энергию вычисляют по формуле

$$E = - \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j. \quad (1)$$

Намагниченность системы определяется по формуле

$$\mathbf{M} = \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{S}_i, \quad (2)$$

где  $N$  — полное число атомов.

Нами проведены вычисления свободной энергии, намагниченности, теплоемкости и магнитной восприимчивости двойных 1:1 перовскитов в зависимости от температуры и концентрации антиструктурных дефектов. Моделирование методом Монте-Карло проводилось с использованием одного из вариантов алгоритма Метрополиса [6]. При моделировании учитывались только атомы сортов  $B1$  и  $B2$ , рассматривалась трехмерная кубическая решетка атомов с периодическими граничными условиями. Расчеты проводились на решетке размером  $16^3$  атомов сорта  $B$ .

Был реализован метод Монте-Карло, соответствующий принципу детального равновесия: вероятность принятия новой конфигурации спинов задается функцией

$$p(\text{up}) = \frac{\exp(-E_{\text{up}}/kT)}{\exp(-E_{\text{up}}/kT) + \exp(-E_{\text{down}}/kT)},$$

где  $T$  — температура системы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $E_{\text{up}}$  и  $E_{\text{down}}$  — энергии, соответствующие различным ориентациям спина выбранного атома.

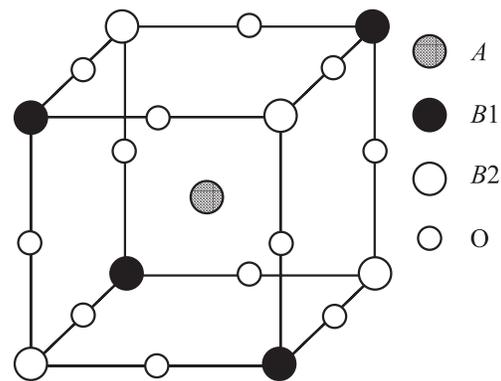
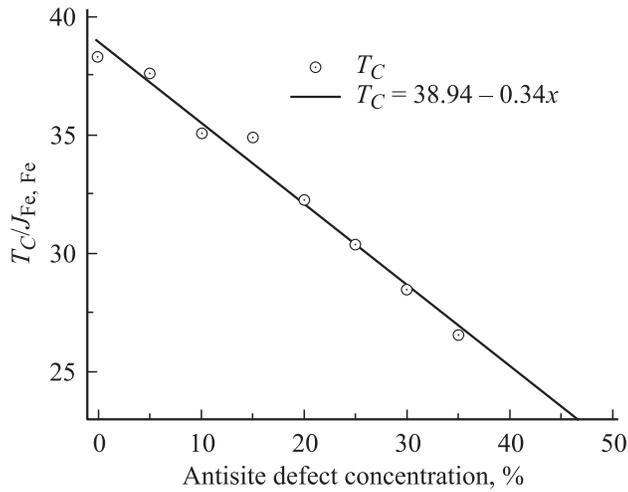


Рис. 1. Структура двойного перовскита.



**Рис. 2.** Зависимость температуры Кюри от концентрации антиструктурных дефектов.

Каждый атом характеризуется спином  $S_i$ , причем максимальные значения спинов для атомов железа и молибдена составляют  $S_{Fe} = \frac{5}{2}$ , а  $S_{Mo} = \frac{1}{2}$ . Магнитное взаимодействие между атомами задается обменными интегралами  $J_{ij}$ , где  $i$  и  $j$  могут принимать значения  $B1$  и  $B2$ . Мы полагали интеграл обменного взаимодействия  $J_{Fe,Fe}$  свободными,  $J_{Mo,Mo} = 0$ , а  $J_{Fe,Mo} = 7.84J_{Fe,Fe}$ . Такое соотношение между обменными интегралами соответствует параметризации, предложенной в работе [7], где значения параметров обменного взаимодействия были определены из известных значений критических температур для  $SrFeO_3$  и упорядоченного SFMO по формуле, связывающей критическую температуру и параметры обменного взаимодействия.

Расчеты показали, что при увеличении концентрации дефектов температура Кюри уменьшается линейно по закону

$$T_C = (38.94 - 0.34x)J_{Fe,Fe},$$

где  $x$  — концентрация антиструктурных дефектов в процентах, и спадает примерно до  $21.78J_{Fe,Fe}$ , если образец полностью неупорядоченный (рис. 2). Для моделирования магнитных свойств двойных перовскитов мы также применяли модель Изинга [8,9], отличающуюся от описанной ранее модели Гейзенберга лишь тем, что проекция спина атома может принимать только два противоположных по знаку и равных по абсолютной величине значения. Полученные нами результаты согласуются с проведенными расчетами в работе [7], в которой результаты моделирования с использованием модели Изинга сопоставляются с экспериментальными данными. Температура Кюри в наших исследованиях определялась несколькими способами: по максимуму теплоемкости, рассчитанной по формуле

$$c = \frac{1}{kT^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2); \quad (3)$$

по максимуму теплоемкости, рассчитанной как  $c = \partial E / \partial T$ ; по максимуму магнитной восприимчивости, рассчитанной как

$$\chi = \frac{1}{kT} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2), \quad (4)$$

и по минимуму кривой зависимости намагниченности от температуры  $dM/dT$  (рис. 3).

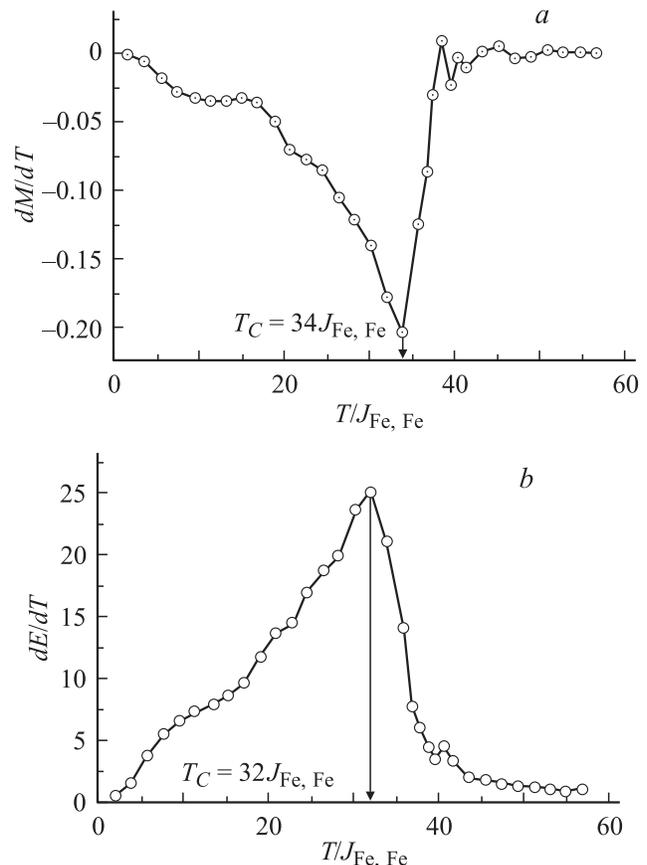
Намагниченность также меняется по линейному закону

$$M = 3.8 - 0.08x.$$

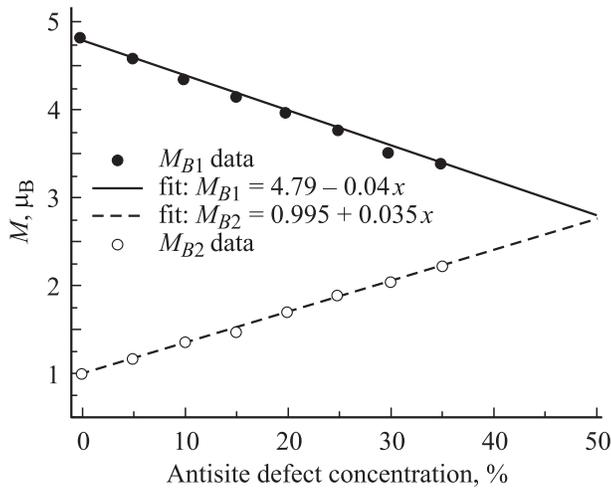
Следует заметить, что зависимость намагниченности от концентрации антиструктурных дефектов практически одинакова как для модели Гейзенберга, так и для модели Изинга [9].

Обращает на себя внимание тот факт, что в полностью неупорядоченном образце намагниченность равна нулю, в то время как критическая температура существенно отличается от нуля. Такая ситуация свидетельствует о том, что даже в полностью неупорядоченном образце сохраняется магнитный порядок.

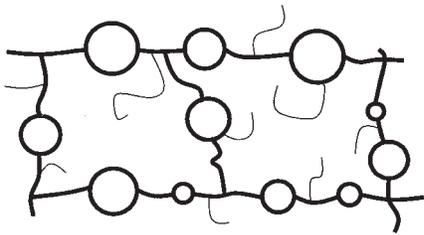
Наши расчеты показали, что при увеличении числа антиструктурных дефектов в SFMO происходит плавное выравнивание величины намагниченности в подрешетках. При концентрации антиструктурных дефектов 50%



**Рис. 3.** Определение температуры Кюри. *a* — по минимуму производной  $dM/dT$ , *b* — по пику теплоемкости.



**Рис. 4.** Средняя намагниченность в подрешетках  $B1$  и  $B2$  в зависимости от концентрации антиструктурных дефектов.



**Рис. 5.** Схематическая структура перколяционного кластера в модели nodes, links and blobs [12].

(неупорядоченное соединение) это антиферромагнетик, при 0% — ферромагнетик. На рис. 4 приводятся результаты расчетов магнитных моментов атомов в подрешетках  $B1$  и  $B2$  для соединения  $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ . Намагниченность насыщения определялась при температуре  $T = 50$  К.

Как показали наши предыдущие исследования [10] при концентрации дефектов приблизительно более 14.5% в системе  $\text{A}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$  образуется перколяционный кластер.

Целый ряд двойных перовскитов, например феррониобат свинца  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PFN), является антиферромагнетиками. В отличие от рассмотренного выше SFMO, в данном соединении только ион железа обладает магнитным моментом. Ион  $\text{Nb}^{5+}$  имеет нулевой спин. Нами проведено исследование изменения магнитных свойств этого соединения в зависимости от концентрации антиструктурных дефектов. Моделирование проводилось как с помощью алгоритма Метрополиса, так и на основе теории перколяции с помощью программы, реализующей алгоритм Хошена–Копельмана [11] и предназначенной для моделирования коррелированной перколяции на кубической решетке с узлами двух сортов [10].

Проведенные расчеты показали, что упорядоченный PFN является парамагнетиком. Расчеты частично упорядоченных соединений указывают на то, что одинаковым или очень близким энергиям системы соответствуют различные конфигурации спинов. Эта ситуация может быть легко объяснена. В неупорядоченном феррониобате свинца имеются антиферромагнитные кластеры — фрагменты Fe–O–Fe. Обращение спинов всех магнитных атомов в таком кластере не меняет энергии системы, но в то же время приводит к изменению намагниченности в подрешетках. Ситуация усугубляется тем, что перколяционный кластер состоит из слабо связанных между собой фрагментов (рис. 5), инверсия спинов магнитных атомов внутри любого из таких фрагментов почти не влияет на энергию системы, но существенно изменяет намагниченность в подрешетках.

Кроме того, расчеты показали, что магнитный фазовый переход в феррониобате свинца сильно размазан. Выше температуры фазового перехода можно наблюдать большие флуктуации магнитного параметра порядка (разности намагниченностей в подрешетках Fe и Nb). При низких температурах величина параметра порядка существенно зависит от параметров моделирования, в частности от скорости модельного отжига.

Полученные результаты позволяют сделать предположение о том, что неупорядоченный PFN является спиновым стеклом.

Результаты моделирования согласуются с экспериментальными данными: исследования ядерных гамма-резонансных спектров подтверждают мезоскопически-неоднородный характер упорядочения, в частности существование нанообластей с широким спектром величин  $T_N$ , а следовательно, и с различной степенью упорядочения [13]. При этом колебания функции распределения сверхтонких магнитных полей могут быть связаны с характером распределения магнитоупорядоченных кластеров по размерам.

Проведенное исследование позволяет утверждать, что моделирование методом Монте-Карло в сочетании с перколяционным подходом дает возможность понять основные особенности магнитных свойств двойных перовскитов. В рамках предложенного подхода дополнительно можно легко учесть влияние на магнитные свойства кислородных вакансий и легирования [14].

## Список литературы

- [1] J. Navarro, J. Nogués, J.S. Muñoz, J. Fontcuberta. Phys. Rev. B **67**, 174 416 (2003).
- [2] M. García-Hernández, J.L. Martínez, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, J.A. Alonso. Phys. Rev. Lett. **86**, 2443 (2001).
- [3] H.M. Yang, W.Y. Lee, H. Han, B.W. Lee, C.S. Kim. J. Appl. Phys. **93**, 6987 (2003).
- [4] W.Y. Lee, H. Han, S.B. Kim, C.S. Kim, B.W. Lee. J. Magn. Magn. Mater. **254–255**, 577 (2003).
- [5] N. Lampis, C. Franchini, G. Satta, A. Geddo-Lehmann, S. Massidda. Phys. Rev. B **69**, 064 412 (2004).

- [6] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Keller. *J. Chem. Phys.* **54**, 1114 (1953).
- [7] A.S. Ogale, S.B. Ogale, R.T. Ramesh. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 537 (1999).
- [8] Yu.Yu. Tarasevich, T.V. Panchenko, E.N. Manzhosova. *J. Phys. IV (France)* **126**, 65 (2005).
- [9] Ю.Ю. Тарасевич, Е.Н. Манжосова, Т.В. Панченко. В кн.: 7-й Междунар. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“ (ОДРО-2004). Сб. трудов. Изд-во РГПУ, Ростов н/Д (2004).
- [10] Yu.Yu. Tarasevich, E.N. Manzhosova. *Int. J. Mod. Phys. C* **14**, 1405 (2003).
- [11] J. Hoshen, R. Kopelman. *Phys. Rev. B* **14**, 3438 (1976).
- [12] A. Coniglio. *J. Phys. A: Math. Gen.* **15**, 3829 (1982).
- [13] И.П. Равеский, В.В. Китаев, С.А. Брюгеман, Д.А. Сарычев, А.С. Богатин, М.А. Малицкая, С.А. Богатина, Л.А. Шилкина. *Изв. РАН. Сер. Физ.* **67**, 962 (2003).
- [14] Ю.Ю. Тарасевич, Е.Н. Манжосова. *Мат. моделирование* **17**, 17 (2005).