

Низкотемпературное магнитное поведение редкоземельных кобальтитов $GdCoO_3$ и $SmCoO_3$

© Н.Б. Иванова^{*,**}, Н.В. Казак^{**}, С.Р. Michel^{***}, А.Д. Балаев^{**}, С.Г. Овчинников^{**,****}

* Сибирский федеральный университет, Политехнический институт,
660074 ул. Киренского 26, Красноярск, Россия

** Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036 Красноярск, Россия

*** Departamento de Fisica, C.U.C.E.I., Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino Garcia Barragan 1421,
44430 Guadalajara, Jalisco, Mexico

**** Сибирский федеральный университет, Институт естественных и гуманитарных наук,
660041 пр. Свободный 79, Красноярск, Россия

E-mail: nat@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2007 г.)

Измерены температурные и магнитопольевые зависимости статической намагниченности поликристаллических РЗМ-кобальтитов $GdCoO_3$ и $SmCoO_3$. Показано, что в обоих соединениях при температуре ниже комнатной намагниченность в основном обусловлена парамагнетизмом редкоземельных ионов. Обнаружены значительные расхождения в магнитном поведении $GdCoO_3$ и $SmCoO_3$, обусловленные различием в строении их электронных оболочек. Магнитное поведение $GdCoO_3$ близко к поведению совокупности свободных ионов Gd^{3+} , тогда как для $SmCoO_3$ отклонение от свойств свободных ионов очень велико из-за расщепления основного состояния ионов Sm^{3+} в кристаллическом поле. Согласно данным по ван-Флекковской магнитной восприимчивости $SmCoO_3$, величина расщепления составляет ~ 10 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН „Сильные электронные корреляции“ и Российского фонда содействия отечественной науке.

PACS: 75.25.+z, 75.20.Ck

1. Введение

Кобальтиты редкоземельных элементов с химической формулой $LnCoO_3$, где Ln — лантан или лантаноид (Y, Sm, Gd, Ho и т.д.), представляют собой перовскитоподобные кристаллы, которые в течение долгого времени привлекают к себе внимание как материалы, обладающие разнообразными, во многом уникальными физическими свойствами. Среди этих свойств выделяются значительное магнитосопротивление [1], аномалии магнитной восприимчивости [2,3], термоэдс [4–6], теплового расширения кристаллической решетки [7], а также переходы металл–диэлектрик [8–10]. Неослабевающий интерес к оксидам кобальта обусловлен и многообещающими перспективами их практического применения в качестве элементов твердотельных источников питания (SOFCs) [11], гетерогенных катализаторов, кислородных мембран и газовых сенсоров [12]. Значительная термоэдс, наблюдаемая в кобальтитах редкоземельных металлов, позволяет рассматривать их как альтернативу традиционным полупроводниковым термоэлектрическим материалам [13].

Несмотря на полувековую историю изучения кобальтоксидных соединений, вопросы о природе и степени устойчивости как основного, так и вышележащих электронных состояний ионов Co^{3+} и в настоящее время остаются предметом дискуссий [14–16]. Ключевой проблемой для РЗМ-кобальтитов является так называемая проблема высоко-, низко- и среднеспинового состояний. Особенностью рассматриваемых оксидов является тот

факт, что электронные состояния Co^{3+} , соответствующие различным значениям спина S , почти вырождены, поэтому переход между ними может осуществляться под воздействием температуры или давления. При этом на вопрос о том, какое именно спиновое состояние реализуется в том или ином случае, в данный момент все еще нет однозначного ответа как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения.

Наиболее изученным представителем семейства РЗМ-кобальтитов в настоящее время является $LaCoO_3$. Относительно других членов ряда $LnCoO_3$ пока имеется недостаточно экспериментальных данных, особенно в области низких температур. В то же время для последующих практических приложений эти соединения нередко оказываются более эффективными, поэтому исследование их свойств также необходимо. В данной работе проведено экспериментальное изучение и сравнение низкотемпературных магнитных свойств двух кобальтоксидных соединений: $GdCoO_3$ и $SmCoO_3$. Несмотря на сходство состава, в магнитном поведении этих двух материалов обнаружены существенные различия, обусловленные различием в строении электронных оболочек ионов Gd^{3+} и Sm^{3+} .

2. Образцы и методика эксперимента

Для изготовления поликристаллических образцов в данной работе применен растворный золь-гель метод [9], при котором стехиометрические количества нитратов

кобальта и гадолиния или самария растворяются в деионизованной воде, а затем подвергаются сушке при 90°C в течение 6 h. Полученные порошкообразные образцы отжигаются при температуре 300°C на воздухе, прессуются и подвергаются повторному отжигу. Прессованные образцы $GdCoO_3$ и $SmCoO_3$ имели форму прямоугольных параллелепипедов и размер $4 \times 2 \times 1$ mm.

Были измерены температурные зависимости электросопротивления при температуре от 80 до 400 K, температурные зависимости статической намагниченности в интервале температур 4.2–300 K, а также магнито-полевые зависимости намагниченности при различных температурах и магнитном поле до 70 kOe.

3. Экспериментальные результаты

По данным рентгеновской дифракции исследуемые образцы имеют ромбически искаженную перовскитоподобную структуру с пространственной группой P_{bmm} [17], что типично для соединений ряда $LnCoO_3$. Параметры решетки соответствуют литературным данным [18]. Удельная электрическая проводимость образцов при комнатной температуре имеет достаточно низкие значения порядка $10^{-5} \Omega \cdot m$ для $GdCoO_3$ и $10^{-6} \Omega \cdot m$ для $SmCoO_3$. С понижением температуры наблюдается дальнейшее значительное снижение проводимости, так что при низких температурах оба состава могут быть отнесены к диэлектрикам.

Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости χ и обратной ей величины χ^{-1} для $GdCoO_3$ и $SmCoO_3$ в магнитном поле напряженности $H = 1$ kOe представлены на рис. 1. Восприимчивость обоих составов монотонно увеличивается с понижением температуры, однако при этом наблюдаются три существенных различия. Во-первых, абсолютные значения восприимчивости $SmCoO_3$ на два порядка меньше, чем

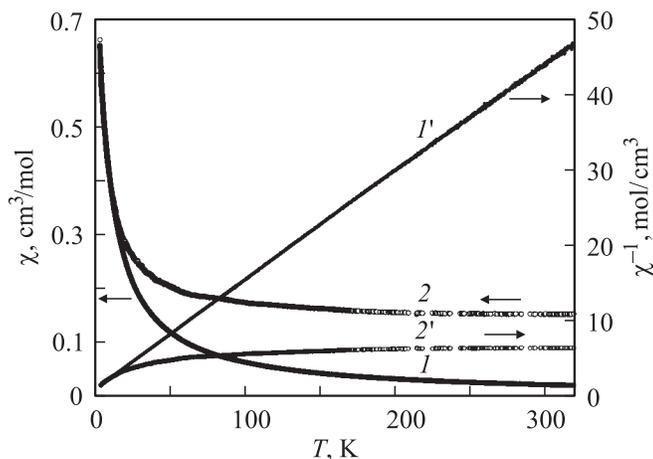


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и обратной ей величины для $GdCoO_3$ ($1, 1'$) и $SmCoO_3$ ($2, 2'$) в магнитном поле напряженностью $H = 1$ kOe. Значения восприимчивости для $SmCoO_3$ умножены на 100.

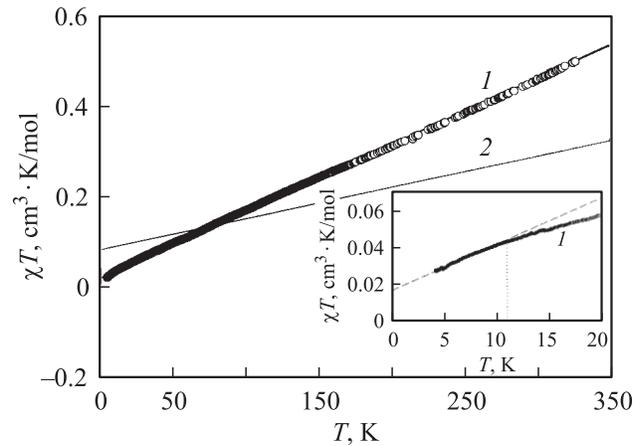


Рис. 2. Температурная зависимость произведения магнитной восприимчивости на температуру для $SmCoO_3$ в магнитном поле напряженностью $H = 1$ kOe. 1 — эксперимент, 2 — расчет для свободного иона Sm^{3+} . На вставке — низкотемпературный участок графика.

для $GdCoO_3$. Во-вторых, с ростом температуры восприимчивость $GdCoO_3$ стремится к нулю, а у $SmCoO_3$ — к постоянному значению $\chi_0 = 1.54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$. И наконец, для $GdCoO_3$ температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости хорошо аппроксимируется прямой линией, что указывает на выполнение закона Кюри–Вейсса:

$$\chi = C/(T + \Theta). \quad (1)$$

Это позволяет определить асимптотическую температуру Кюри $\Theta \approx -6$ K. Значение константы $C = \mu_{\text{eff}}^2 N_A / 3k = 6.81 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$ дает эффективный магнитный момент на формульную единицу $\mu_{\text{eff}} \approx 7.38 \mu_B$, μ_B — магнетон Бора, N_A — число Авогадро, k — постоянная Больцмана. В то же время температурный ход обратной магнитной восприимчивости $SmCoO_3$ существенно нелинеен; следовательно, закон Кюри–Вейсса не выполняется.

Поскольку на рис. 1 температурная зависимость восприимчивости $SmCoO_3$ выглядит как суперпозиция двух вкладов — обратно пропорционального температуре и температурно-независимого, есть смысл рассмотреть температурную зависимость произведения восприимчивости на температуру, которая в этом случае должна получиться линейной. Эта зависимость показана на рис. 2, откуда видно, что действительно в широком температурном интервале произведение χT ведет себя как линейная функция температуры. Это значит, что магнитная восприимчивость $SmCoO_3$ может быть представлена в виде суммы двух вкладов: подчиняющегося закону Кюри и температурно-независимого χ_0

$$\chi = C/T + \chi_0. \quad (2)$$

Аппроксимация экспериментальных данных линейной зависимостью дает значение $C = 2.76 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$ и $\chi_0 = 1.46 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Из вставки к рис. 2, где показана самая низкотемпературная часть зависимости χT , видно, что прямая

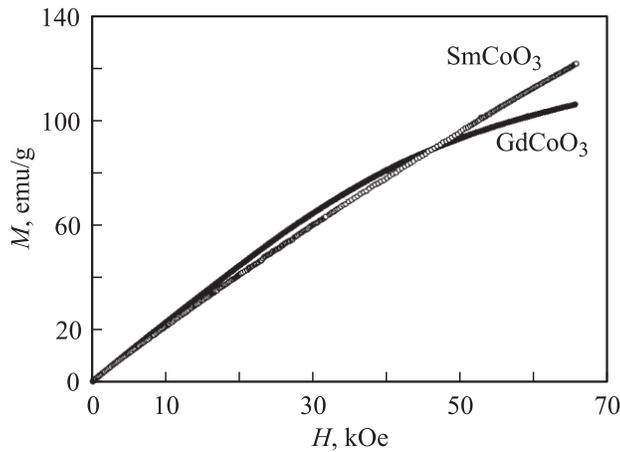


Рис. 3. Кривые намагничивания $GdCoO_3$ и $SmCoO_3$ при $T = 4.2$ К. Значения намагниченности для $SmCoO_3$ умножены на 100.

линия, характеризуемая полученными выше параметрами, имеет излом в окрестности $T = 10\text{--}11$ К и выходит на другой участок, также близкий к линейному. Этот низкотемпературный отрезок прямой линии имеет еще больший наклон (штриховая линия на рис. 2), что дает $C = 1.68 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ и $\chi_0 = 2.53 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ для $T < 10$ К.

Полевые зависимости намагниченности для обоих образцов линейны в области слабых полей при всех температурах, что характерно для парамагнетиков. Однако в сильных полях линии намагничивания рассматриваемых составов неодинаковы. При $T = 4.2$ К и максимальном доступном в нашем эксперименте поле 70 кОе намагниченность $M(H)$ $GdCoO_3$ проявляет тенденцию к насыщению, чего не наблюдается для $SmCoO_3$ (рис. 3).

4. Обсуждение результатов

При обсуждении свойств соединений, содержащих два сорта магнитных ионов, всегда встает вопрос, в какой мере магнетизм того или иного иона формирует экспериментально наблюдаемые свойства. В нашем случае, однако, из экспериментов по структурным изменениям [19], намагниченности и нейтронной спектроскопии [20,21] известно, что при температурах ниже комнатной для соединений $LnCoO_3$ с $Ln \neq La$ характерно низкоспиновое немагнитное состояние ионов Co^{3+} . Наши данные по статическому намагничиванию также указывают на то, что при температурах ниже комнатной в соединениях $GdCoO_3$ и $SmCoO_3$ низкоспиновое состояние ионов Co^{3+} фиксировано. Таким образом, за магнетизм соединений $GdCoO_3$ и $SmCoO_3$ при температурах ниже комнатной в основном ответственны редкоземельные элементы. Сказанное справедливо для стехиометрических соединений. При наличии дефицита по кислороду, свойственного РЗМ-кобальтитам, индуцированные дефектами стехиометрии иновалентные ионы

кобальта, несомненно, будут давать вклад в намагниченность. Кроме того, даже для ионов, находящихся в немагнитном основном состоянии, магнитная восприимчивость может быть и не равна нулю благодаря наличию поляризационной ван-Флековской составляющей, что будет обсуждаться далее.

Свойства, демонстрируемые магнитными ионами, в решающей степени зависят от их окружения, т.е. от величины и симметрии кристаллического поля. Наиболее отчетливо влияние кристаллического поля на восприимчивость можно проследить в тех магнетиках, в которых величина обменного взаимодействия редкоземельных ионов мала по сравнению с кристаллическим полем. К таким соединениям как раз относятся РЗМ-кобальтиты $LnCoO_3$. В них расщепление энергетических уровней кристаллическим полем по порядку величины составляет 10^2 cm^{-1} , что значительно превышает величины обменных, дипольных и других взаимодействий. Однако Gd^{3+} в этом смысле является одним из исключений, так как основным состоянием этого иона является S -состояние ($4f^7$, ${}^8S_{7/2}$, $L = 0$, $S = 7/2$), которое расщепляется кристаллическим полем только в высших порядках теории возмущений. Поэтому можно ожидать, что магнитные свойства ионов Gd^{3+} в $GdCoO_3$ будут близки к свойствам совокупности свободных ионов. Приблизительно так дело и обстоит в действительности. В эксперименте мы наблюдаем обычный ориентационный парамагнетизм. Тем не менее обращают на себя внимание отрицательное значение $\Theta = -6$ К и заметно меньшая величина эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 7.38 \mu_B$ по сравнению со значением $7.94 \mu_B$ для свободного иона, что указывает на наличие слабого антиферромагнитного взаимодействия [17]. Аналогичное поведение магнитных систем, содержащих ионы Gd^{3+} , характерно также для оксидных стекол на основе Gd_2O_3 [22–25]. Для РЗМ-кобальтитов небольшие отрицательные парамагнитные температуры Кюри имели место в соединениях $La_{1-x}Eu_xCoO_3$ [26]. Авторы [26] отнесли этот экспериментальный факт на счет нестехиометрии по кислороду, свойственной рассматриваемым соединениям.

Уменьшение по сравнению с теоретическим магнитного момента иона Gd^{3+} может быть вызвано также расщеплением его основного состояния — октета ${}^8S_{7/2}$ в кристаллическом поле. Если бы основным состоянием ионов с наполовину заполненной $4f$ -оболочкой было чистое состояние ${}^8S_{7/2}$, то отличным от нуля было бы только зеемановское взаимодействие. Однако даже для свободного атома или иона имеется влияние промежуточной связи, благодаря которой к основному состоянию примешиваются вышележащие и основное состояние приобретает форму [27]

$$(1 - \alpha^2)^{1/2} \cdot {}^8S_{7/2} + \alpha \cdot {}^6P_{7/2} + \dots, \quad (3)$$

α — параметр смешивания. Под действием поля лигандов это состояние претерпевает расщепление, однако

как теоретическая, так и экспериментально наблюдаемая его величина для Gd^{3+} не превышает 1 К [28].

Что касается свободного иона Sm^{3+} , то его электронная конфигурация $4f^5$, основное состояние — мультиплет ${}^6H_{5/2}$ ($L = 5$, $S = 5/2$). Характерной особенностью этого иона является относительная близость к основному первого возбужденного состояния ${}^6H_{7/2}$. Разность энергий этих состояний для свободного иона составляет примерно 1000 см^{-1} . Примешивание волновых функций возбужденных состояний к основному приводит к возникновению нового вида парамагнетизма — поляризованного парамагнетизма ван Флека, особенно ярко выраженного у ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} .

В ван-флековских парамагнетиках магнитная восприимчивость χ может быть представлена в виде суммы трех слагаемых:

$$\chi = \chi_c + \chi_p + \chi_d, \quad (4)$$

где χ_c — восприимчивость, обусловленная обычным ориентационным парамагнетизмом ионов, находящихся в основном состоянии, χ_p — поляризационная ван-флековская восприимчивость, χ_d — компонента, описывающая диамагнитный вклад электронных оболочек. Поскольку диамагнитная составляющая, как правило, невелика, будем считать ее пренебрежимо малой.

Формула для молярной ван-флековской восприимчивости имеет вид [29]

$$\chi_p = 2N_A \sum_{n'=1} \frac{| \langle n | \hat{M}_z | n' \rangle |^2}{\Delta'_n}, \quad \Delta'_n = E_{n'} - E_n. \quad (5)$$

Здесь N_A — число Авогадро, M_z — z -компонента магнитного момента, E_n и $E_{n'}$ — энергии основного и возбужденного состояний. Считается, что поле направлено по оси z . Вклад каждого члена в сумме (5) тем больше, чем меньше разность энергий $E_{n'} - E_n$. Если нет теплового возбуждения вышележащих уровней, то χ_p не зависит от температуры.

Для иона Gd^{3+} разность энергий между основным ${}^8S_{7/2}$ и первым возбужденным ${}^6P_{7/2}$ состояниями составляет примерно $30\,000 \text{ см}^{-1}$, поэтому поляризационная восприимчивость пренебрежимо мала, и мы наблюдаем только юри-вейсовский ориентационный вклад (рис. 1). У ионов Sm^{3+} обе компоненты восприимчивости по величине сопоставимы друг с другом. Магнитная восприимчивость свободных ионов Sm^{3+} , рассчитанная по формуле [29]

$$\chi(Sm^{3+}) = \frac{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} \{ [N_A g_J^2 \mu_B^2 J(J+1) / 3kT] + \chi_{p,J} \} (2J+1) \exp(-\frac{\Delta}{kT})}{\sum_J (2J+1) \exp(-\frac{\Delta}{kT})}, \quad (6)$$

приведена на рис. 2 в координатах $\chi T(T)$ (линия 2). Учтены только два состояния — основное

с $J = 5/2$ и $g_{5/2} = 2/7 = 0.2857$ и первое возбужденное с $J = 7/2$ и $g_{7/2} = 0.8254$. Величина Δ принята равной 1100 см^{-1} [30]. Значения $\chi_{p,J}$ взяты из [31]. Видно, что при температурах ниже комнатной получившаяся зависимость практически линейна; следовательно, термическим заселением состояния ${}^6H_{7/2}$ и экспоненциальными членами в (6) можно пренебречь и воспользоваться для расчета восприимчивости простой формулой (2), в которой первое слагаемое отвечает за ориентационную, а второе — за поляризационную восприимчивость. Для свободного иона Sm^{3+} константа $C = 0.0886 \text{ см}^3 \cdot \text{К/mol}$, что соответствует эффективно магнитному моменту иона $\mu_{\text{eff}} = 0.84 \mu_B$, а поляризационная ван-флековская восприимчивость при низких температурах составляет $6.76 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{mol}$.

Таким образом, очевидно значительное количественное различие как между ориентационными, так и между поляризационными компонентами восприимчивости свободных ионов Sm^{3+} и соединения $SmCoO_3$. Во-первых, значение константы C дает для ионов Sm^{3+} в $SmCoO_3$ значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 0.47 \mu_B$ при температурах выше 20 К и только $0.37 \mu_B$ для температур меньших 10 К, что значительно ниже теоретического значения для свободного иона Sm^{3+} , равного $0.84 \mu_B$. Во-вторых, температурно-независимая компонента восприимчивости χ_p для $SmCoO_3$ при высоких температурах примерно вдвое больше, чем для свободного иона и составляет $1.46 \cdot 10^{-3}$ против $0.676 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{mol}$. При низких температурах $T < 10 \text{ К}$ эта компонента восприимчивости принимает еще более высокое значение: $2.53 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{mol}$. Таким образом, видно, что ориентационный вклад в восприимчивость для ионов Sm^{3+} в $SmCoO_3$ получается меньше, а поляризационный — больше, чем в случае свободного иона.

Несмотря на то что ионы Co^{3+} находятся в немагнитном состоянии и не дают вклада в ориентационную восприимчивость, поляризационная компонента восприимчивости для них может быть и не равна нулю. Если основное состояние иона немагнитно, а первое возбужденное обладает магнитным моментом, как в случае октаэдрически окруженного Co^{3+} , ван-флековская компонента восприимчивости рассчитывается по формуле [26]

$$\chi(Co^{3+}) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{\nu S(S+1)(2S+1) \exp(-\frac{\Delta}{kT})}{1 + \nu(2S+1) \exp(-\frac{\Delta}{kT})}, \quad (7)$$

где ν — орбитальное вырождение возбужденного состояния. Проблема состоит в том, что для соединений $LnCoO_3$ порядок следования возбужденных уровней, а следовательно, и величины Δ и ν точно не определены. Оценки, проведенные в [26] на основе данных по магнитной восприимчивости, дали для $LaCoO_3$ $\chi(Co^{3+}) = 1.64 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{mol}$, а для $La_{1-x}Eu_xCoO_3$ — еще меньшие значения. Ван-фле-

ковскую восприимчивость Co^{3+} в низкоспиновом состоянии можно также оценить по величине изотропной компоненты найтовского сдвига ${}^{59}K_{iso}$, равной 2.11% для $SmCoO_3$ [20]. Соответствующая оценка дает $\chi_p(Co^{3+}) \approx (4.3-4.6) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Как видим, поправка невелика, и с ее учетом полученная нами ван-флековская восприимчивость ионов Sm^{3+} в $SmCoO_3$ составляет $(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ в температурном интервале $20 < T < 320 \text{ K}$ и $(2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ при $4.2 < T < 10 \text{ K}$, что по-прежнему значительно больше величины, характерной для свободного иона.

Причиной этих различий является расщепление основного состояния иона Sm^{3+} в кристаллическом поле. В перовскитоподобных кристаллах, таких как ортоферриты, ортохромиты и кобальтиты, редкоземельный ион находится в низкосимметричном лигандном окружении симметрии C_s (искаженный кубооктаэдр). Поле такой симметрии расщепляет основной мультиплет иона Sm^{3+} на три крамерсовских дублета. Как показано в [31], такое расщепление, во-первых, приводит к уменьшению магнитного момента атома ввиду влияния кристаллического поля на орбитальную компоненту. Эта особенность обычно рассматривается как „замораживание“ орбитального момента, которое имеет место и в нашем случае. Во-вторых, влияние кристаллического поля может выражаться в сильной анизотропии g -фактора, намагниченности насыщения и восприимчивости кристалла. Для поликристаллических образцов мы имеем дело с усредненными величинами, и магнитная восприимчивость может быть вычислена как

$$\langle \chi \rangle = (\chi_{||} + 2\chi_{\perp})/3, \quad (8)$$

где $\chi_{||}$ и χ_{\perp} — компоненты восприимчивости в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси z . В предельном случае $\chi_{\perp} = 0$, $\langle \chi \rangle = \chi_{||}/3$, и наблюдаемые на опыте значения восприимчивости окажутся значительно ниже, чем для свободного иона. Возможно, что анизотропия также является фактором, препятствующим достижению магнитного насыщения в $SmCoO_3$.

Как показано в [27,30,32], при расщеплении основного мультиплета иона Sm^{3+} в поле различной симметрии основным, как правило, оказывается либо дублет с $J_z = \pm 1/2$ и $\mu_{\text{eff}} = 0.25 \mu_B$, либо дублет с $J_z = \pm 5/2$ и $\mu_{\text{eff}} = 1.24 \mu_B$. Наши данные указывают на то, что в кристаллическом поле симметрии C_s основным, скорее всего, является первый дублет, а величина расщепления порядка 10–11 K.

Ранее было обнаружено, что ван-флековская восприимчивость ионов Eu^{3+} в родственных соединениях $La_{1-x}Eu_xCoO_3$ практически совпадает с восприимчивостью свободных ионов [26]. Дело в том, что основным состоянием Eu^{3+} является синглет 7F_0 , $J = 0$, не претерпевающий расщепления в кристаллическом поле. В нашем случае это далеко не так. Таким образом, влияние кристаллического поля является очень значительным.

5. Заключение

Экспериментальное изучение статической намагниченности РЗМ-кобальтитов $GdCoO_3$ и $SmCoO_3$ показало, что при температурах ниже комнатной трехвалентные ионы кобальта в этих соединениях преимущественно находятся в немагнитном низкоспиновом состоянии. Намагниченность при этом в основном обусловлена магнитными моментами редкоземельных ионов Gd^{3+} и Sm^{3+} . В соединении $GdCoO_3$ наблюдается слабо выраженный антиферромагнетизм, возможно обусловленный нестехиометрией по кислороду, но в целом отклонения от чисто парамагнитного поведения не очень велики. Полученный в эксперименте эффективный момент Gd^{3+} лишь на 7% ниже теоретического значения для свободного иона. Следовательно, в $GdCoO_3$ магнитная система представляет собой совокупность слабозаимодействующих ионов Gd^{3+} , свойства которых близки к свободным ионам. Этого никак нельзя сказать о $SmCoO_3$, в котором экспериментальное значение ориентационной компоненты магнитного момента Sm^{3+} значительно ниже значения, характерного для свободного иона. Кроме того, в $SmCoO_3$ наблюдается ярко выраженный ван-флековский поляризационный парамагнетизм с восприимчивостью значительно большей, чем у свободных ионов. Такое резкое различие низкотемпературных магнитных свойств двух соединений близкого состава вызвано различием в строении их электронных оболочек. Gd^{3+} является S -ионом с нулевым орбитальным моментом и симметричной электронной оболочкой. Поэтому его основное состояние практически не изменяется под действием кристаллического поля. В то же время основной мультиплет Sm^{3+} в кристаллическом поле расщепляется на три крамерсовских дублета. Это приводит к частичному „замораживанию“ орбитального момента и соответствующему уменьшению ориентационной компоненты магнитной восприимчивости. Ван-флековская компонента восприимчивости ионов Sm^{3+} в $SmCoO_3$, напротив, оказывается больше, чем для свободного иона, что указывает на большую поляризуемость электронной оболочки иона в кристаллическом поле.

Список литературы

- [1] G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P.G. Shultz, X.-D. Xiang. *Science* **270**, 273 (1995).
- [2] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Gruninger, T. Lorenz. *Phys. Rev. B* **66**, 020402 (2002).
- [3] R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M.A. Senaris-Rodrigues, P.G. Radaelli, D. Fiorani, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **59**, 1068 (1999).
- [4] A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii, G. Sawatsky. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 026401 (2004).
- [5] K. Berggold, M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, M. Reuther, R. Muller, A. Freimuth, T. Lorenz. *Phys. Rev. B* **72**, 155116 (2005).
- [6] J.-W. Moon, W.-S. Seo, H. Okabe, T. Okawa, K. Koumoto. *J. Mater. Chem.* **10**, 2007 (2000).

- [7] M. Kriener, M. Braden, D. Sneff, O. Zabara, T. Lorenz. *Cond-mater.* 0605721 (2006).
- [8] G. Thornton, F.C. Morrison, S. Partington, B.C. Tofield, D.E. Williams. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 2871 (1988).
- [9] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, H. Takagi. *Phys. Rev. B* **58**, 1699 (1998).
- [10] Y. Morimoto, M. Takeo, X.J. Liu, T. Akimoto, A. Nakamura. *Phys. Rev. B* **58**, 13 334 (1998).
- [11] Y. Takeda, H. Ueno, N. Imanishi, O. Yamamoto, N. Sammes, M.B. Phillips. *Solid State Ionics* **86–88**, 1187 (1996).
- [12] C.R. Michel, A.S. Sago, H. Guzman-Colin, E.R. Lopes-Mena, D. Lardizabal, O.S. Buassi-Monroy. *Mater. Res. Bull.* **39**, 2295 (2004).
- [13] S. Maekawa, T. Tohyama, S.E. Barnes, S. Ishihara, W. Koshi-bae, G. Khaliullin. *Physics of transition metal oxides.* Springer, N.Y. (2004), 331 p.
- [14] M. Medarde, C. Dallera, M. Grioni, J. Voigt, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, K. Conder, Th. Neisius, O. Tjernberg, S.N. Barilo. *Phys. Rev. B* **73**, 054 424 (2006).
- [15] R.J. Radwanski, Z. Ropka. *Cond-mater.* 0603619 (2006).
- [16] M.W. Haverkort, Z. Hu, J.C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N.B. Brookes, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng. *Cond-mater.* 0610457 (2006).
- [17] Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Р. Michel, А.Д. Балаев, С.Г. Овчинников, А.Д. Васильев, Н.В. Булина, Е.Б. Панченко. *ФТТ* **49**, 1427 (2007).
- [18] G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller. *J. Solid State Chem.* **9**, 202 (1974).
- [19] K. Knizek, Z. Jirak, J. Hejtmanek, M. Veverka, M. Marysko, G. Maris. *Phys. Rev. B* **71**, 054 420 (2005).
- [20] M. Itoh, M. Mori, S. Yamaguchi, Y. Tokura. *Physica B* **259–261**, 902 (1999).
- [21] M. Itoh, J. Mashimoto, S. Yamaguchi, Y. Tokura. *Physica B* **281–282**, 510 (2000).
- [22] C.J. Schinkel, W.D. van Amstel. *Phys. Lett.* **44A**, 467 (1973).
- [23] R.M. Moon, W.C. Koehler. *Phys. Rev. B* **11**, 1609 (1975).
- [24] I. Ardelean, E. Burzo, D. Mitulescu-Ungur, S. Simon. *J. Non-Cryst. Sol.* **146**, 256 (1992).
- [25] E. Culea, A. Pop, I. Cosma. *J. Magn. Magn. Mater.* **157/158**, 163 (1996).
- [26] J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth, T. Lorenz. *Phys. Rev. B* **71**, 014 443 (2005).
- [27] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов.* Мир, М. (1972). Т. 1. 651 с.
- [28] M.M. Abraham, L.A. Boatner, C.B. Finch, E.J. Lee, R.A. Weeks. *J. Phys. Chem. Sol.* **28**, 81 (1967).
- [29] С.В. Вонсовский. *Магнетизм.* Наука, М. (1971). 1032 с.
- [30] G.F. Goya, R.C. Mercader, M.T. Causa, M. Tovar. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 8607 (1996).
- [31] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах.* Наука, М. (1985). 294 с.
- [32] S.K. Misra, Y. Chang, J. Felsteiner. *J. Phys. Chem. Sol.* **58**, 1 (1997).