

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОН ДЕФИЦИТНЫХ МАНГАНИТОВ $Pr_{0,9}MnO_x$

И.М. Колесова, О.С. Мантыцкая, Г.М. Чобот
ГНУ Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки 17, 220072 Минск, Республика Беларусь

Манганиты типа $LnMnO_3$, где Ln - редкоземельный ион, проявляют большое многообразие магнитных и кристаллоструктурных фазовых превращений с резким изменением электротранспортных свойств при замещения ионов Ln^{3+} на двухвалентные ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Одной из причин радикального изменения свойств является переход части ионов Mn^{3+} в четырехвалентное состояние. Еще одним наиболее распространенным способом легирования $Ln^{3+}Mn^{3+}O_3$ ионами Mn^{4+} является введение в структуру свехстехиометрического кислорода. В этом случае избыток кислорода реализуется путем образования равного количества вакансий в A - и B - подрешетках перовскитной структуры. Так стехиометрический $LaMnO_3$ является антиферромагнитным полупроводником с магнитной структурой A – типа и температурой Нееля ~ 141 К [1, 2]. При окислении $LaMnO_3$ появляются вакансии по лантану и марганцу, при этом часть ионов марганца переходит в четырехвалентное состояние. Манганит лантана, содержащий свыше 14 % ионов Mn^{4+} , является ферромагнетиком. Появление четырехвалентного марганца ведет к снятию ян-теллеровских искажений и развитию ферромагнитной компоненты [1]. Однако нестехиометрия может реализоваться не только по кислороду, но и по катионам, что наблюдалось для систем $La-Mn-O$, $Pr-Mn-O$ и $Nd-Mn-O$ [3-5]. При окислении или восстановлении катион-дефицитных образцов имеет место перераспределение катионов между A и B позициями перовскита ABO_3 , при этом кислородный каркас остается бездефектным [6, 7].

Согласно нейтронографическим исследованиям соединения $NdMnO_3$ и $PrMnO_3$ также являются антиферромагнетиками с магнитной структурой A - типа [8]. Температура Нееля празеодимового манганита – 91 К, а неодимового – 85 К. Направления спинов Mn^{3+} в обоих соединениях лежат в плоскости (001), коллинеарны вектору \vec{b} в случае $PrMnO_3$, и составляют с ним угол 36° в $NdMnO_3$. Согласно [6-7] максимальный дефицит по La , Pr , Nd в манганитах соответствует 12 %. В случае нестехиометрического состава $Pr_{0,9}MnO_x$ нейтронографические исследования выявили наличие антиферромагнитной и ферромагнитной компонент [9]. Однако в литературе отсутствуют результаты исследования магнитных и электрических свойств системы $Pr_{0,9}MnO_x$ в зависимости от содержания кислорода. Поэтому в данной работе мы предприняли исследование фазовых превращений в системе $Pr_{0,9}MnO_x$ по мере возрастания содержания кислорода.

Твердый раствор $Pr_{0,9}MnO_{2,90}$ был получен из соответствующих оксидов, смешанных в желаемом соотношении, по обычной керамической технологии. Синтез проводили при 1330°C на воздухе в течение 4 часов. Чтобы увеличить содержание кислорода, образцы медленно охлаждались до комнатной температуры в печи. Образцы системы $Pr_{0,9}MnO_x$ ($x = 2.88, 2.86, 2.84, 2.82$) были получены путем восстановления в кварцевых ампулах в присутствии металлического тантала при $T = 1000^\circ\text{C}$. Рентгеноструктурные исследования выполнены на диффрактометре ДРОН-3М в $Co-K_\alpha$ излучении. Параметры элементарных ячеек рассчитаны с помощью программы Fullprof. Температурные и полевые зависимости

удельной намагниченности были исследованы на вибрационном магнитометре QI-3001. Содержание кислорода определено путем восстановления $Pr_{0.9}MnO_x$ до простых оксидов, т.е Pr_2O_3 и MnO . Удельное электросопротивление определялось стандартным четырехзондовым методом на образцах размером 2x2x10 мм. Контакты формировались путем ультразвукового нанесения индия.

Согласно результатам рентгеноструктурных исследований, все образцы $Pr_{0.9}MnO_x$ в интервале концентраций кислорода $2.82 \leq x \leq 2.90$ являются однофазными перовскитами с O' -орторомбическими искажениями элементарной ячейки ($c/\sqrt{2} < a < b$) (табл. 1). Уменьшение объема элементарной ячейки с увеличением содержания кислорода объясняется появлением ионов четырехвалентного марганца, ионный радиус которых значительно меньше, чем у трехвалентного.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек составов $Pr_{0.9}MnO_x$.

<i>Состав</i>	<i>a, Å</i>	<i>b, Å</i>	<i>c, Å</i>	<i>V, Å³</i>
$Pr_{0.9}MnO_{2.82}$	5.440	5.745	7.585	237.05
$Pr_{0.9}MnO_{2.84}$	5.444	5.657	7.615	234.52
$Pr_{0.9}MnO_{2.86}$	5.454	5.611	7.642	233.86
$Pr_{0.9}MnO_{2.88}$	5.457	5.593	7.646	233.36
$Pr_{0.9}MnO_{2.90}$	5.460	5.566	7.671	233.12

На рис.1 приведены результаты исследования температурных зависимостей удельной намагниченности твердых растворов системы $Pr_{0.9}MnO_x$, выполненные при отогреве после охлаждения в нулевом поле (zero field cooling, - ZFC) и после охлаждения в достаточно слабом поле 100 Э (field cooling – FC). Для образца с $x = 2.85$ ZFC- и FC- кривые расходятся при температуре около 90 К, причем ZFC- намагниченность слабо зависит от температуры, тогда как FC- намагниченность показывает плавное уменьшение вплоть до 95 К. Большая разность между ZFC- и FC- намагниченностями характерна для магнито жестких магнетиков. Характер ZFC- и FC- кривых образцов с $x = 2.84, 2.86, 2.88$ меняется слабо, однако температура, при которой эти кривые расходятся, снижается до 70 К. Заметное изменение свойств наблюдается для образца с $x = 0.90$: возрастает величина ZFC – намагниченности и температура перехода в парамагнитное состояние ($T_C \sim 120$ К).

Кривые зависимости удельной намагниченности от поля для твердых растворов $Pr_{0.9}MnO_x$ приведены на рис. 2. С увеличением содержания кислорода наблюдается увеличение намагниченности. Удельный магнитный момент в поле 15 кЭ достигает максимальной величины для образца с $x = 2.90$ ($M_s \approx 80$ Гс*см³/Г, что соответствует ~ 3.27 μ_B / форм. ед.), однако и в этом случае он был несколько ниже теоретически рассчитанной величины (3.84 μ_B / форм. ед.) в случае параллельного расположения спинов всех ионов марганца, предполагая $\mu(Mn^{3+}) = 4\mu_B$ и $\mu(Mn^{4+}) = 3\mu_B$.

Все твердые растворы системы $Pr_{0.9}MnO_x$ ($2.82 \leq x \leq 2.90$) являются полупроводниками как ниже, так и выше температуры магнитного упорядочения. По мере увеличения концентрации кислорода электросопротивление постепенно уменьшается. Для образца $Pr_{0.9}MnO_{2.90}$ вблизи T_C наблюдается резкое возрастание магнитосопротивления, определенного как $MR = \{[\rho(H = 9 \text{ кЭ}) - \rho(H = 0)] / \rho(H = 0)\} * 100\%$, который в поле $H = 9$ кЭ достигает 25% (рис.3).

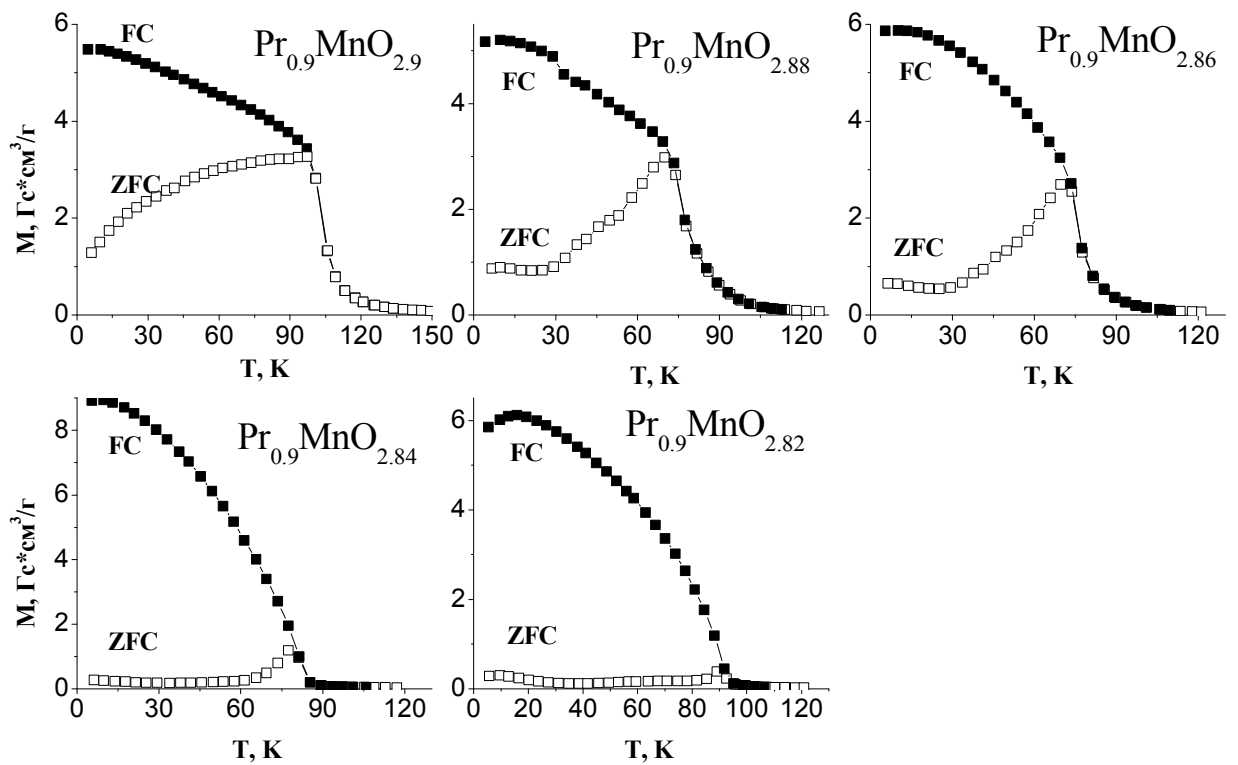


Рис. 1 Температурные зависимости удельной намагниченности охлажденных в поле 100 Э (FC) и без поля (ZFC) твердых растворов $\text{Pr}_{0.9}\text{MnO}_x$.

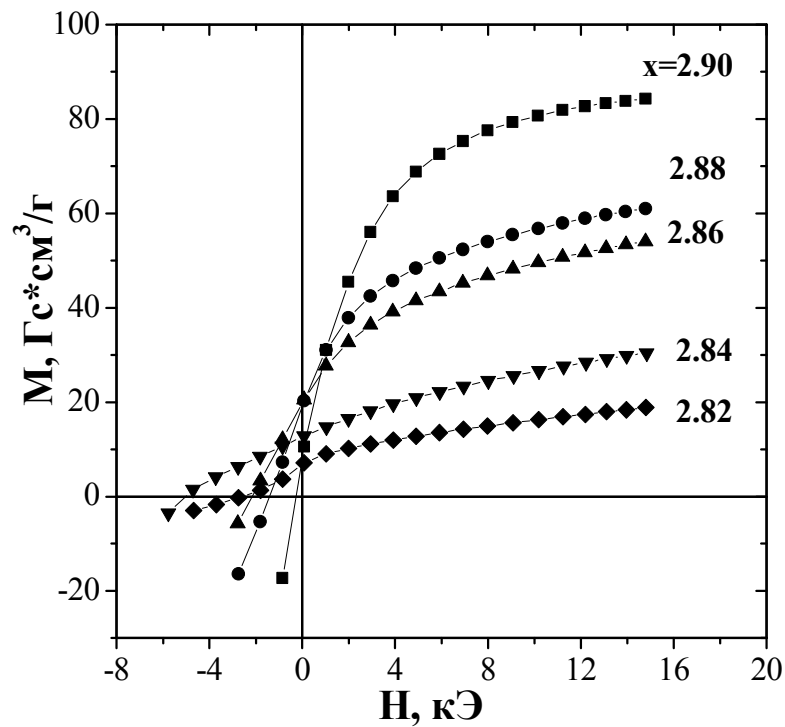


Рис. 2. Полевые зависимости удельной намагниченности при $T = 5\text{ K}$ твердых растворов $\text{Pr}_{0.9}\text{MnO}_x$.

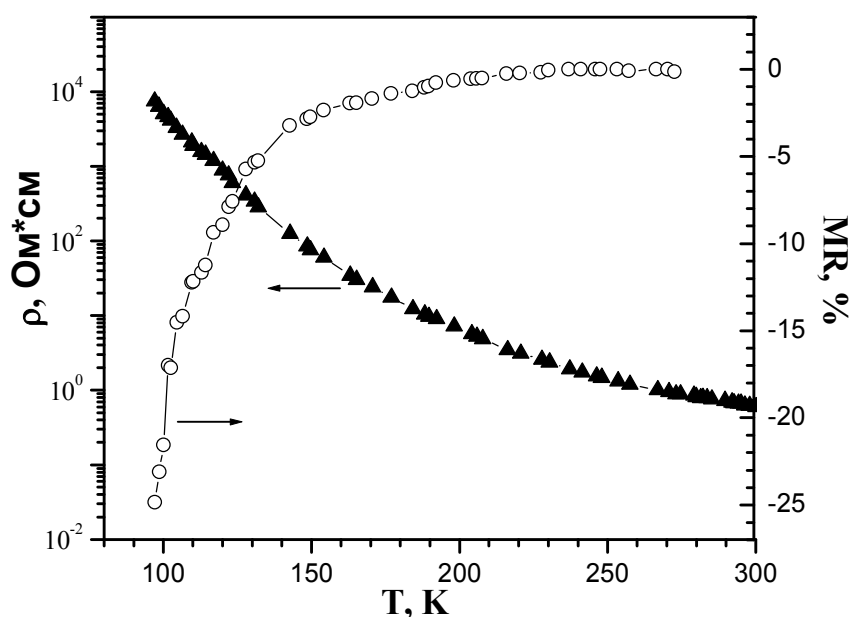


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления и магнитосопротивления $Pr_{0.9}MnO_{2.90}$.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что твердые растворы серии $Pr_{0.9}MnO_x$ ($2.82 \leq x \leq 2.90$) с ростом концентрации кислорода испытывают фазовый переход антиферромагнетик – ферромагнетик. Сравнивая кристаллическую структуру и магнитные свойства самого восстановленного образца $Pr_{0.9}MnO_{2.82}$, можно увидеть, что они близки к стехиометрическому манганиту $PrMnO_3$ [10]. Так объем элементарной ячейки $\approx 237 \text{ \AA}^3$ и температура магнитного упорядочения $\sim 90 \text{ K}$. Это указывает на то, что в соединении $Pr_{0.9}MnO_{2.82}$ отсутствуют ионы четырехвалентного марганца. Исходя из этого для серии твердых растворов $Pr_{0.9}MnO_x$ можно записать общую формулу заполнения ионами кристаллоструктурных позиций, т.е. $Pr_{0.90}^{3+} Mn_{1-2(x-2.82)}^{3+} Mn_{2(x-2.82)}^{4+} O_x^2$. В случае когда $x = 2.82$, вся B-подрешетка перовскита ABO_3 заполнена ионами Mn^{3+} . При окислении образцов в B-подрешетке часть ионов трехвалентного марганца переходит в четырехвалентное состояние, что приводит к снятию ян-теллеровских искажений и развитию ферромагнетизма.

Литература:

12. E. Topfer, J.B. Goodenough. Chem. Mater. **9**, 1467 (1997).
13. C. Ritter, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, S. Oseroff, S.-W. Cheong. Phys. Rev. **B56**, 8902 (1997).
14. I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko, M. Tovar, H. Szymczak, K. Bärner. Phys. Rev. **B69**, 054432 (2004).
15. E. Pollert, Z. Jirak. J. Solid State Chem. **35**, 262 (1980).
16. E.T. Maguire, A.M. Coats, J.M.S. Skakle, A.R. West. J. Mater. Chem. **9**, 1337 (1999).
17. Horyn R., Sikora A., Bukowska E. J. Alloys Comp. **353**, 1-2, 153 (2003).
18. M. Wolcyrz, R. Horyn, F. Bouree, E. Bukowska. J. Alloys Comp. **353**, 1-2, 170 (2003).
19. S. Quezel-Ambrunas. Bull. Soc. Mineral. Crystallogr. **91**, 339 (1968).
20. Z. Jirak, J. Heitmanek, E. Pollert, M. Marysko, M. Dlouha, S. Vratislav. J. Appl. Phys. **81**, 5790 (1997).
21. Pollert E, Krupicka S., and Kuzmicova E. J. Phys. Chem. Sol. **43**, 12, 1137 (1982).