

ВЛИЯНИЕ БОЛЬШОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ХРОМА НА ЗАРЯДОВОЕ И ОРБИТАЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В МАНГАНИТАХ

М.В. Бушинский¹, И.О. Троянчук¹, Н.В. Пушкарев²

¹ГНУ “Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси”, ул. П. Бровки 17, 220072 Минск, Республика Беларусь
(e-mail: bushinsky@ifftp.bas-net.by)

²Международный государственный экологический университет им. А.Д. Сахарова, ул. Долгобродская 23, 220009, Минск, Республика Беларусь

Для изучения влияния большой концентрации ионов хрома на зарядовое и орбитальное упорядочение в манганитах было выполнено исследование твердого раствора $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ с помощью дифракции нейтронов и магнитных измерений.

Поликристаллический образец с номинальной формулой $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ был приготовлен из простых оксидов и карбонатов на воздухе при 1400 – 1500 °С по обычной керамической технологии. Данные рентгеновской дифракции, полученные с помощью

дифрактометра ДРОН-3 при комнатной температуре, показали, что соединение является однофазным и имеет орторомбическую Pnma структуру. Магнитные измерения были проведены с помощью магнитометра SQUID (Quantum Design MPMS-5) при различных температурах и магнитных полях.

Эксперименты по нейтронной порошковой дифракции были проведены на E6 дифрактометре в BENSC в Хаан-Мейтнеровском институте (Берлин). Данные были получены в интервале углов 10 – 95 градусов в температурном диапазоне 1.8 – 300 К. Вначале была получена нейтронограмма при 300 К. Затем образец охлаждался до 1.8 К. Между 1.8 и 300 К были получены нейтронограммы при 200, 100, 50 и 1.8 К в нулевом магнитном поле (рис. 1). Ядерная и магнитная структуры были уточнены с помощью метода Ритвелда с использованием программы Fullprof.

Уточнения данных нейтронной порошковой дифракции в парамагнитной области показывают

орторомбическую Pnma структуру. Эти данные согласуются с результатами, полученными с помощью рентгеновской дифракции: на дифрактограммах отсутствуют дополнительные рефлексы, не наблюдаются также уширение и расщепление линий для всех рефлексов при изменении температуры (рис. 1). На углах, характерных для сверхструктурных рефлексов 2,

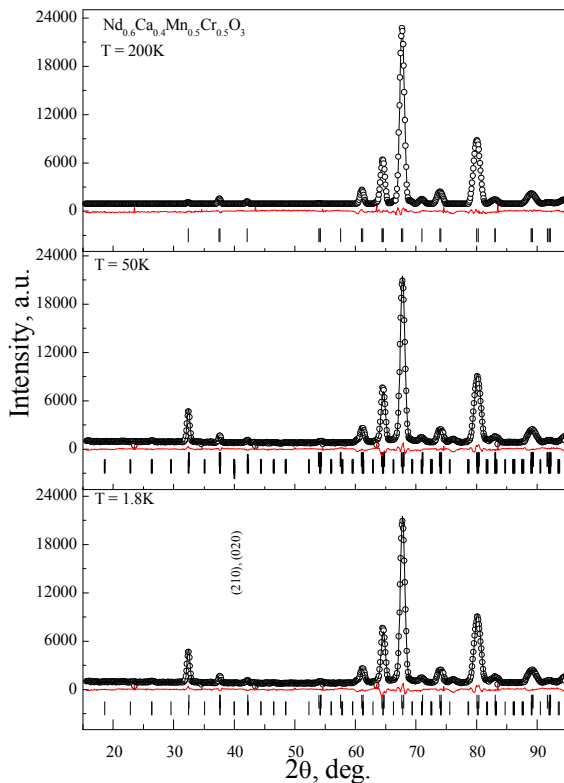


Рис. 1. Результаты уточнения нейтронограмм $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, выполненные при различных температурах.

1.5, 0 и 2, 2.5, 0, соответствующих СО-состоянию, было обнаружено некоторое увеличение интенсивности рассеяния. Так как интенсивность этих участков дифрактограммы не менялась с температурой, они были исключены из уточнения. Ионы Mn и Cr занимают $4b$ -позиции Pnma группы. Уточнение дифрактограмм для парамагнитной области было также использовано для определения магнитного состава соединения в предположении, что образец, полученный в кислородной атмосфере, не может быть дефицитным по кислороду, согласно [1]. Ион Cr находится в трехвалентном состоянии, замещая Mn^{3+} в манганитах. Расчет оказывается наиболее оптимальным, если допустить существование дефицита ионов в a позициях; в этом случае состав может быть описан формулой $Nd_{0.62}Ca_{0.38}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, где отношение Mn^{3+}/Mn изменилось от 0.25 до 0.31. Ядерная структура соответствует пространственной группе Pnma вплоть до 1.8 К.

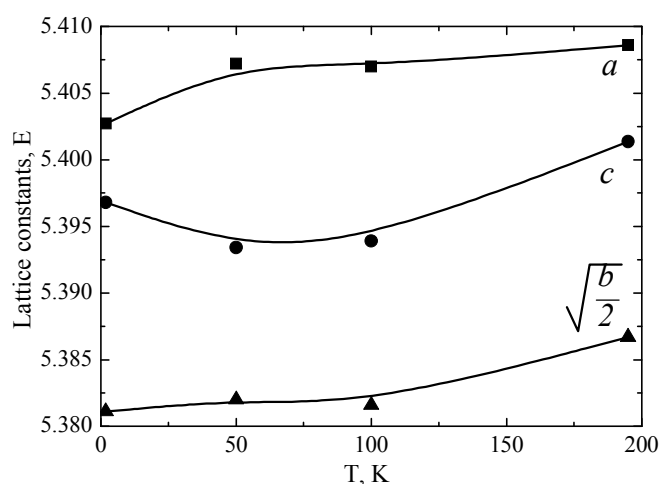


Рис. 2. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки.

На рисунке 2 представлены изменения с температурой параметров элементарной ячейки. Видно, что вплоть до 100 К наблюдается регулярное изменение параметров решетки. Абсолютные изменения составляют 0.59, 0.10 и 0.08 % для параметров решетки a , b , c соответственно. Изменения параметров решетки с температурой отражают изменения длин связей октаэдра MnO_6 . Вплоть до 100 К наблюдается сжатие октаэдра; с понижением температуры это сжатие практически не меняется. Угол $(Mn, Cr) - O - (Mn, Cr)$, характеризующий величину отклонения от

структуры идеального перовскита, в среднем равен 159° , что соответствует его значению в $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ [2]. Отклонение угла $(Mn, Cr) - O - (Mn, Cr)$ от 180° является результатом кооперативного поворота октаэдра MnO_6 в связи со стремлением решетки снизить внутреннее давление, обусловленное несоответствием ионных радиусов Nd и Ca. Этот угол остается практически тем же самым при всех температурах в пределах точности используемой для расчета программы.

Уточнение элементарной магнитной ячейки показало, что она представляет собой четверенную по объему ($2a \times b \times 2c$) первоначальную орторомбическую элементарную ячейку.

Спины ионов Cr и Mn противоположно направлены друг другу вдоль a -осей, в целом формируя зигзагообразные AF цепочки в базовой плоскости $z=0$. Эти цепочки являются противоположно спаренными с AF цепочками в плоскости $z=1/2$. Вблизи 100 К общий магнитный момент почти равен 0. Ниже 50 К наблюдается ферромагнитная компонента, которую можно описать угловой магнитной структурой. Магнитный момент повернут в a - c плоскости приблизительно на 10° , в результате чего образуется малая ферромагнитная компонента $0.6 \mu_B$, расположенная вдоль c -осей. Наличие угловой спиновой структуры подтверждается также магнитными измерениями, представленными ниже. Антиферромагнитная компонента μ_a близка к $1.9 \mu_B$ что значительно ниже магнитных моментов Mn^{3+} и Mn^{4+} , которые в ионной модели составляют $3 \mu_B$ и $4 \mu_B$ соответственно. Похожие результаты получены и для зарядово упорядоченного $Nd_{0.62}Ca_{0.38}MnO_3$ [3].

Внешнего магнитного поля 5 Т при температуре 1.8 К, возможно, недостаточно для изменения структуры.

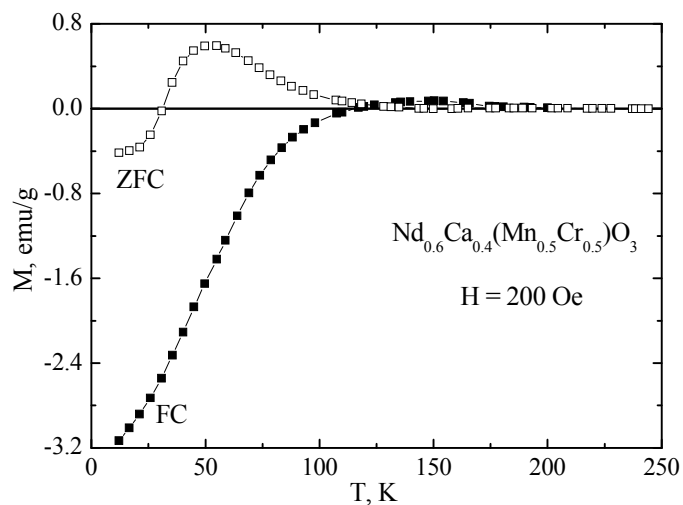


Рис. 3. Температурные зависимости ZFC и FC намагниченностей в поле 200 Oe.

На рисунке 3 показана температурная зависимость намагниченности в поле 200 Oe. От комнатной температуры до $\approx 160 \text{ K}$ кривые намагниченности совпадают в случае, когда образец охлажден в нулевом поле (ZFC) и в поле (FC). Вблизи 160 K обе кривые показывают малый максимум, типичный для AF материала. Ниже 110 K намагниченность зависит от условий охлаждения в малых магнитных полях. Ниже 110 K в случае ZFC намагниченность образца увеличивается со снижением температуры до 50 K, а затем уменьшается с уменьшением температуры, становясь отрицательной в

очень низкой области температур. В случае FC намагниченность принимает отрицательное значение ниже 110 K. FC кривая лежит ниже ZFC кривой. Такое поведение не является характерным и наблюдалось также в LaVO_3 . Оно может быть связано с угловым спиновым упорядочением, вызванным поворотом VO_6 октаэдра [4, 5]. Отрицательное значение намагниченности может являться следствием слабого отрицательного магнитного $f-d$ взаимодействия между Nd- и (MnCr)-подрешетками. Результирующий FM момент направлен противоположно приложенному полю для слабых магнитных полей, показывая относительно малое значение магнитного $f-d$ взаимодействия. При увеличении магнитного поля энергия Зеемана начинает эффективно конкурировать с энергией магнитокристаллической анизотропии, вследствие чего “диамагнитная” компонента исчезает. Когда образец охлажден в нулевом поле, отрицательная намагниченность наблюдается только при очень низких температурах. В поликристаллическом образце при охлаждении без поля ориентация магнитных моментов доменов со слабой ферромагнитной компонентой должна быть случайной. В случае, когда образец охлаждается в поле, магнитные моменты доменов ориентируются преимущественно вдоль поля.

Наличие ферромагнитной компоненты можно также наблюдать на графиках полевой зависимости намагниченности (рис. 4). Ниже 100 K графики представляют типичный антиферромагнитный материал. Ниже 100 K остаточный магнитный момент зависит от температуры (рис. 4). Насыщения намагниченности не наблюдается из-за сильной магнитной анизотропии.

Наблюдаемая антиферро-магнитная структура и относительно высокая точка Нееля является свидетельством тому, что магнитные моменты ионов Cr^{3+} и Mn довольно сильно взаимодействуют внутри кристаллической матрицы. Известно, что в манганитах сверхобменное взаимодействие $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ является положительным, в то время как $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ является отрицательным. Так как Cr^{3+} имеет такое же электронное окружение что и Mn^{4+} , обмен $\text{Cr}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ может быть отрицательным, спины ионов могут быть направлены противоположно друг другу, что, в свою очередь, может вызывать магнитный дихроизм [1]. Взаимодействия $\text{Cr}^{3+} - \text{O} - \text{Cr}^{3+}$ также отрицательны, что следует из

антиферромагнитного упорядочения в LaCrO_3 при 300 К [6]. Положительные взаимодействия могут быть только в $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Cr}^{3+}$ в том случае, когда оба иона расположены на подходящем расстоянии друг от друга.

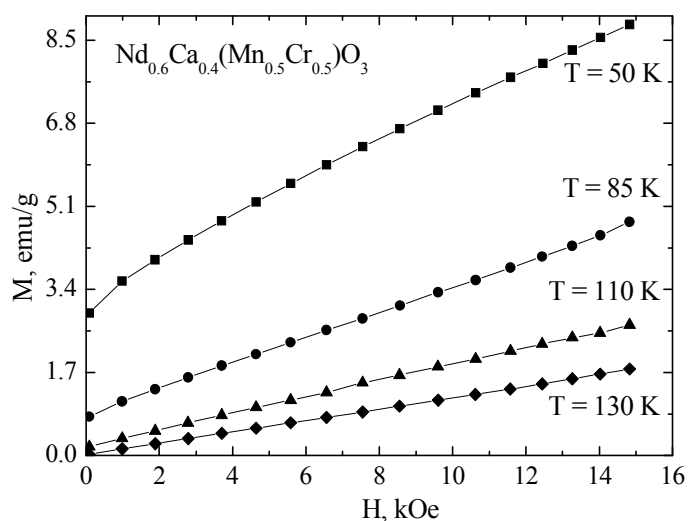


Рис. 4. Зависимости намагниченности от поля при различных температурах.

Согласно [7] наивысшая температура Нееля в системе $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ составляет $T_N = 200\text{K}$ для состава с $x = 0.6$. В этом составе все ионы марганца занимают четырехвалентное состояние. Отсюда можно сделать вывод о том, что отрицательное магнитное взаимодействие $\text{Cr}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ является ответственным за магнитные свойства хромсодержащих манганитов с большой концентрацией ионов хрома.

Mn^{4+} и Cr^{3+} не являются Ян-Теллеровскими ионами и характеризуются изотропным распределением электронной

плотности. Ян-Теллеровским ионом в этой системе является только Mn^{3+} . В представленном составе октаэдры построены из $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Cr}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Cr}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$ ионов. Два последних типа ответственны за Ян-Теллеровский эффект. Таким образом, наблюдаемая деформация октаэдра является средней, и мы не можем выделить кооперативную статическую и динамическую Ян-Теллеровскую деформацию. По-видимому, хром и марганец имеют тенденцию к упорядочению вблизи $x = 0.5$, что и приводит к существенному изменению их магнитных свойств по сравнению с составами с малым содержанием хрома.

В заключение следует отметить, что представленные данные свидетельствуют об антиферромагнитном упорядочении SE-типа в $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ с большим содержанием Cr и отсутствии следов фазового расслоения в нем. Кроме того, не наблюдается никаких признаков упорядочения в CO-OO состоянии, доказательство чего, правда, требует дополнительных экспериментов. Эксперименты по электронному спиновому резонансу, возможно, могут дать более исчерпывающий ответ.

Работа была профинансирована Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (Проект № Ф04М-026).

Литература:

1. S. Studer et al, J. Appl. Phys. **38**, 377 (1999).
2. C. Fontera et al, Phys. Rev. **62**, 3002 (2000)
3. W. Wu et al, J. Applied Physics **83**, 7345 (1998).
4. N. H. Hur et al, Solid State Communication **93**, 541 (1994).
5. N. Menet et al, Phys. Rev. Lett. **4**, 119 (1960).
6. J. B. Goodenough, Magnetism and Chemical Bond (N. -Y. Wiley) 1963.
7. I.O. Troyanchuk et al, Low Temp. Phys. **28**, 1, 45 (2002).