

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КАТИОН-ДЕФИЦИТНЫХ МАНГАНИТАХ НЕОДИМА

Чобот А.Н., Троянчук И.О., Пастушонок С.Н., Новицкий О.Н., Шаповалова Е.Ф.
Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
220072 Минск, П. Бровка 17

Интерес к свойствам манганитов обусловлен наличием в них сильно выраженной корреляции между кристаллической структурой, магнитными, диэлектрическими и транспортными свойствами [1,2]. Магнитными свойствами манганитов можно управлять путем замещения ионов La^{3+} на щелочноземельные Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . При этом часть ионов марганца переходит в четырехвалентное состояние, и свойства радикально меняются. Другой путь связан с изменением концентрации кислорода, которую в манганитах AMnO_x можно менять в пределах от 2.5 до 3.3 [3].

Соединение LaMnO_3 является орбитально-упорядоченным антиферромагнитным диэлектриком. Температура магнитного упорядочения 141 К, тогда как орбитального – 750 К [3,4]. При окислении LaMnO_3 появляются вакансии по лантану и марганцу и сверхстехиометрический кислород. При этом часть ионов марганца переходит в четырехвалентное состояние. Появление четырехвалентного марганца ведет к снятию ян-теллеровских искажений и развитию ферромагнитной компоненты [3]. Состав $\text{LaMnO}_{3.07}$ - ферромагнитный диэлектрик. При $x=3.15$ появляются спин-стекольные свойства [3]. Однако нестехиометрия может реализоваться не только по кислороду, но и по катионам. Составы $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$ с ростом x испытывают последовательность переходов орбитально упорядоченный антиферромагнетик ($x=2.82$), ферромагнитный диэлектрик ($x\sim 2.9$) и ферромагнитный металл ($x>2.91$) [5]. Нестехиометрия по катионам была обнаружена также в системах Pr-Mn-O [6] и Nd-Mn-O [7]. Нейтронографические исследования выявили наличие как антиферромагнитной, так и ферромагнитной компоненты в составе $\text{Pr}_{0.9}\text{MnO}_x$ [8]. При рентгенофазовом исследовании системы Nd-Mn-O в зависимости от условий получения и отношения Nd/Mn [7] было предположено, что максимальный дефицит ионов неодима должен соответствовать составу $\text{Nd}_{0.87}\text{MnO}_x$, что очень близко к дефициту лантана в системе La-Mn-O [9,10]. Но данных о магнитных свойствах и наличии орбитального упорядочения в Nd-дефицитных манганитах нет, хотя твердые растворы $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) проявляют ряд интересных фазовых переходов, связанных с наличием магнитоактивного иона Nd [11-13]. Поэтому мы исследовали кристаллоструктурные фазовые превращения в системе $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$, связанные с орбитальным упорядочением, и показали, что с ростом x развивается ферромагнитное состояние, причем ионы неодима сильно влияют на низкотемпературное магнитное поведение.

Образцы состава $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$ и $\text{Nd}_{0.85}\text{MnO}_x$ были получены из оксидов Nd_2O_3 и Mn_2O_3 , смешанных в желаемом соотношении, по обычной керамической технологии. Спекание проведено при $T=1573$ К на воздухе. Чтобы увеличить содержание кислорода, образцы медленно охлаждались до комнатной температуры в печи. Восстановление $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$ до оксидов Nd_2O_3 и MnO показало, что потеря массы соответствует составу $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.93}$.

Образцы системы $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$ были получены путем восстановления в кварцевых ампулах в присутствии металлического тантала при $T=1273$ К или окисления исходного состава $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.93}$ на воздухе при 1173 К. Для гомогенизации по кислороду отжиг проводился в течение длительного времени. Рентгеноструктурные исследования выполнены на диффрактометре ДРОН-3М в Co-K_α излучении. Параметры элементарных ячеек рассчитаны с помощью программы Fullprof. Дифференциальный термический анализ проведен на воздухе при нагреве (охлаждении) со скоростью 10 К/мин. Температурные и

полевые зависимости намагниченности были исследованы на коммерческом вибрационном магнитометре QI-3001. Упругие свойства исследованы резонансным методом на звуковых частотах. Электропроводность измерялась стандартным четырехконтактным методом с использованием индиевых контактов, нанесенных ультразвуковым методом.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, все образцы $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$ в интервале концентраций $2.84 \leq x \leq 2.93$ являются однофазными перовскитами. Расчет параметров элементарной ячейки проведен в пространственной группе Pbnm . С увеличением содержания кислорода уменьшается объем элементарной ячейки из-за появления ионов Mn^{4+} , ионный радиус которых меньше, чем у Mn^{3+} . Уменьшаются и кристаллоструктурные искажения, но сохраняется O^1 -орторомбическая фаза ($c\sqrt{2} < a < b$), для которой характерно наличие кооперативного орбитального упорядочения, обусловленного эффектом Яна-Теллера. При увеличении температуры кооперативные ян-теллеровские искажения должны сниматься как фазовый переход 1 рода. Действительно, дифференциальный термический анализ показал выделение скрытой теплоты при $T=1050$ К для состава $x=2.84$. В наиболее окисленном составе $x=2.93$ нет выделения теплоты, связанной с фазовым превращением, но измерение упругих свойств на низких частотах выявило размытый по температуре минимум модуля Юнга вблизи $T=500$ К. Заметим, что резонансная частота сильно зависела от предыстории, что, возможно, связано с пространственными неоднородностями орбитального упорядочения. По-видимому, такие неоднородности не позволили выявить этот переход методом дифференциального термического анализа. Неоднородности связаны с областями, в которых содержание не-ян-теллеровских ионов Mn^{4+} несколько больше или меньше по сравнению со средним значением по образцу. Эти неоднородности должны наиболее сильно проявляться вблизи перколяционного порога разрушения кооперативного орбитального упорядочения.

Результаты измерения намагниченности при нагреве в слабом поле 100 Э после охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC) показывают, что для состава $x=2.85$ ZFC и FC кривые расходятся при 85 К, причем ZFC намагниченность слабо зависит от температуры, тогда как FC намагниченность показывает сильное уменьшение с ростом температуры.

Переход к составу $x=2.88$ почти не изменяет характера кривых ZFC и FC, однако температура, при которой эти кривые расходятся, несколько понижается. Радикальное изменение свойств наблюдалось в составе $x=2.90$. При низкой температуре FC намагниченность противоположна направлению внешнего магнитного поля, причем наблюдался гистерезис, что свидетельствует о фазовом превращении 1 рода. Температура перехода в парамагнитное состояние меняется слабо и равна 82 К. С дальнейшим ростом содержания кислорода аномальное поведение при низких температурах не наблюдается, величина ZFC намагниченности возрастает, что может быть обусловлено уменьшением магнитной анизотропии, и точка перехода в парамагнитное состояние возрастает до 95 К.

Результаты измерения полевых зависимостей намагниченности показывают, что с ростом x наблюдается увеличение намагниченности, коэрцитивная сила сначала возрастает, а затем убывает. Определить спонтанную намагниченность не представляется возможным, так как в полях до 16 кЭ не наблюдалось насыщения намагниченности, что свидетельствует о большой величине магнитной анизотропии.

Поведение намагниченности твердых растворов $\text{Nd}_{0.9-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_y$ в концентрационном интервале $0.1 < x < 0.2$ свидетельствует о ферромагнитном упорядочении в марганцевой подрешетке. С дальнейшим ростом концентрации Ca намагниченность резко уменьшается, скорее всего в результате стабилизации антиферромагнитного состояния. Температура Кюри составов $x=0.1$ и $x=0.2$ почти одинакова и равна $T_c \sim 115$ К.

Магниторезистивный эффект в ферромагнитных составах $x=0.1$ и $x=0.2$ ярче всего проявляется вблизи температуры магнитного упорядочения. Однако магнитное упорядочение не меняет характера температурной зависимости сопротивления. Все составы проявляют полупроводниковый характер температурной зависимости удельного электросопротивления как выше, так и ниже температуры магнитного упорядочения. Ниже $T=200$ К сопротивление составов $x>0.3$ начинает резко увеличиваться, подобно стехиометрическим по катионам составам, что объясняется упорядочением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Полученные результаты исследования фазового состава манганитов с номинальной химической формулой $Nd_{0.85}MnO_x$ и $Nd_{0.9}MnO_x$ согласуются с литературными данными, согласно которым предел образования твердых растворов соответствует составу $Nd_{0.88}MnO_x$. Скорее всего, небольшая часть ионов лантаноида может замещаться ионами трехвалентного марганца. Вхождение ионов Mn^{3+} в А-позиции перовскита может быть обусловлено янтеллеровской природой этого иона.

При замещении ионов неодима на марганец номинальный состав $Nd_{0.9}MnO_{2.84}$ должен приблизительно соответствовать фактическому заполнению разными ионами кристаллоструктурных позиций $Nd^{3+}_{0.95}Mn^{3+}_{0.05}Mn^{3+}O_3$. Так как в этом случае вся В-подрешетка перовскита ABO_3 заполнена ионами Mn^{3+} , то свойства максимально восстановленного состава $Nd_{0.9}MnO_{2.84}$ должны быть близкими к свойствам $NdMnO_3$. Вкладом неодима объясняется относительно большая величина спонтанной намагниченности $NdMnO_3$ и $Nd_{0.9}MnO_{2.84}$. При окислении образцов в А-позиции перовскита ABO_3 появляются вакансии, а в В-позиции часть ионов трехвалентного марганца переходит в четырехвалентное состояние. С увеличением содержания кислорода намагниченность в области низких температур становится отрицательной. Чтобы объяснить этот факт, обратимся к магнитным свойствам $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$. В этой системе также при концентрации ионов $Ca^{2+}(Mn^{4+})$ 6-10% наблюдалось аналогичное поведение намагниченности в результате сосуществования двух магнитных фаз: антиферромагнитной и ферромагнитной. В антиферромагнитной фазе f-d обмен отрицательный, тогда как в ферромагнитной фазе он положителен. Обе фазы взаимодействуют друг с другом, и при некоторой температуре основное состояние иона Nd^{3+} становится вырожденным, что приводит к изменению ориентации магнитного момента иона неодима на противоположную по отношению к вектору слабого ферромагнетизма. При этом происходила также переориентация магнитных моментов ферромагнитной фазы по отношению к внешнему магнитному полю, так как обе фазы обменно связаны. При дальнейшем увеличении концентрации ионов кислорода вклад от ферромагнитной фазы становится преобладающим, и аномальное поведение в области низких температур не наблюдалось.

1. E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
2. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
3. E. Topfer, J.B. Goodenough. Chem. Mater. **9**, 1467 (1997).
4. C. Ritter, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, et al. Phys. Rev. **B56**, 8902 (1997).
5. I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko, M. Tovar, et al. Phys. Rev. **B69**, 054432 (2004).
6. E. Pollert, Z. Jirak. J. Solid State Chem. **35**, 262 (1980).
7. E.T. Maguire, A.M. Coats, J.M.S. Skakle, A.R. West. J. Mater. Chem. **9**, 1337 (1999).
8. Z. Jirak, J. Heitmanek, E. Pollert, et al. J. Appl. Phys. **81**, 5790 (1997).
9. P.A. Roy, C.R. Sankar, S.K. Date. J. Phys.: Condens. Matter **14**, L663 (2002).
10. G. Dezanneau, O. Isnard, H. Roussel, et al. Crystal Engineering **5**, 347 (2002).
11. I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko, G.M. Chobot, et al., J. Phys.: Condens. Matter **15**, 8865 (2003).