

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ПЕРОВСКИТАХ $\text{Eu}(\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}$)

© И.О.Троянчук, Н.В.Самсоненко, Г.Шимчак*, А.Набялек*

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

*Институт физики Польской академии наук,
02-668 Варшава, Польша

(Поступила в Редакцию 6 марта 1996 г.)

В окончательной редакции 22 апреля 1996 г.)

Проведено исследование намагниченности и магнитострикции ряда перовскитов $\text{Eu}(\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}$). Показано, что кобальтсодержащие перовскиты являются неоднородными ферромагнетиками с гигантской магнитной анизотропией тогда как соединения с $\text{B} = \text{Ni}$ характеризуются высокой магнитной восприимчивостью. Предполагается, что в широком диапазоне концентрацией реализуется смешанное магнитное состояние из кластеров с различным типом зарядового состояния катионов и характером обменных взаимодействий.

Хорошо известно [1], что при легировании марганца лантана ионами четырехвалентного марганца происходит переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние, сопровождающийся резким изменением электрических свойств. Вблизи температуры Кюри магнитосопротивление может достигать величины 10⁶% [2], что намного превышает аналогичный эффект в мультислойных металлических пленках. Как показано в работе [3], переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное в марганите лантана может реализоваться также и при замещении части ионов марганца ионами кобальта или никеля. Наиболее высокие температуры Кюри имеют составы $\text{La}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ ($T_C = 270$ К) и $\text{La}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ ($T_C \sim 300$ К). Согласно работам [3,4], ионы марганца, кобальта и никеля находятся в зарядовом состоянии три. При этом ионы кобальта и никеля диамагнитны, и ферромагнетизм обусловлен положительным обменным взаимодействием между ионами трехвалентного марганца. Альтернативная точка зрения заключается в том, что ионы марганца имеют зарядовое число четыре, тогда как ионы никеля и кобальта находятся в зарядовом состоянии два [5]. Спонтанный магнитный момент обусловлен положительным обменным взаимодействием между ионами Mn^{4+} и Co^{2+} (Ni^{2+}). Предполагается, что в этом случае часть ионов образует кластеры, преимущественно состоящие из Co^{2+} (Ni^{2+}) или Mn^{4+} . Результаты ранее проведенных магнитных измерений не позволяют сделать однозначного выбора между этими возможностями. Поэтому мы

предприняли детальное изучение намагниченности и магнитострикции ряда соединений, в которых большой ион La^{3+} (ионный радиус 1.30 \AA) заменен на ион относительно меньших размеров — Eu^{3+} (ионный радиус 1.21 \AA). Эта замена должна привести к искажению кристаллической структуры и, следовательно, к изменению свойств.

1. Эксперимент

Соединения с замещением ионов марганца ионами кобальта и никеля, а ионов европия ионами стронция получены из смеси порошков высокой чистоты Eu_2O_3 , SrCO_3 , NiO , Co_3O_4 и MnO_2 , взятых в стехиометрическом соотношении. Синтез проведен с использованием техники высоких давлений. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3 в CoK_α -излучении. Все полученные составы характеризовались значительными орторомбическими искажениями. Соединение $\text{Eu}(\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$ характеризовалось орторомбической структурой O^1 (параметры ячейки соотносятся как $c/\sqrt{2} < a < b$; согласно [3], это обусловлено упорядочением d_z^2 -орбиталей ионов Mn^{3+}). Параметры элементарных ячеек приведены в таблице. Для магнитных измерений отобраны однофазные образцы.

Параметры элементарных ячеек исследованных соединений при комнатной температуре

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$	5.356	5.582	7.586	56.700
$\text{Eu}(\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$	5.352	5.700	7.556	57.62
$\text{Eu}(\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7})\text{O}_3$	5.323	5.492	7.597	55.52
$\text{Eu}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$	5.346	5.550	7.600	56.37
$\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$	5.386	5.548	7.697	57.500

Измерения динамической магнитной восприимчивости выполнены с помощью моста взаимной индукции. Намагниченность измерялась на вибрационном магнитометре с чувствительностью 10^{-5} G . Магнитострикция измерена методом тензодатчиков. Магнитное поле до 120 kOe создавалось сверхпроводящим соленоидом.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты измерений динамической магнитной восприимчивости χ $\text{Eu}(\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}$). Для кобальт- и никельсодержащих образцов результаты измерений принципиально отличаются. В случае кобальтовых составов на зависимости $\chi(T)$ вблизи 120 K наблюдался очень острый максимум, тогда как для $\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ около 140 K происходило резкое падение восприимчивости. Увеличение содержания кобальта до $x = 0.7$ и замена 5% ионов Eu^{3+} на Sr^{2+} не изменяли температуры Кюри кобальтовых образцов.

Магнитные свойства всех образцов сильно зависят от магнитной предыстории. На рис. 2 представлены результаты измерений намагниченности после охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC) образцов

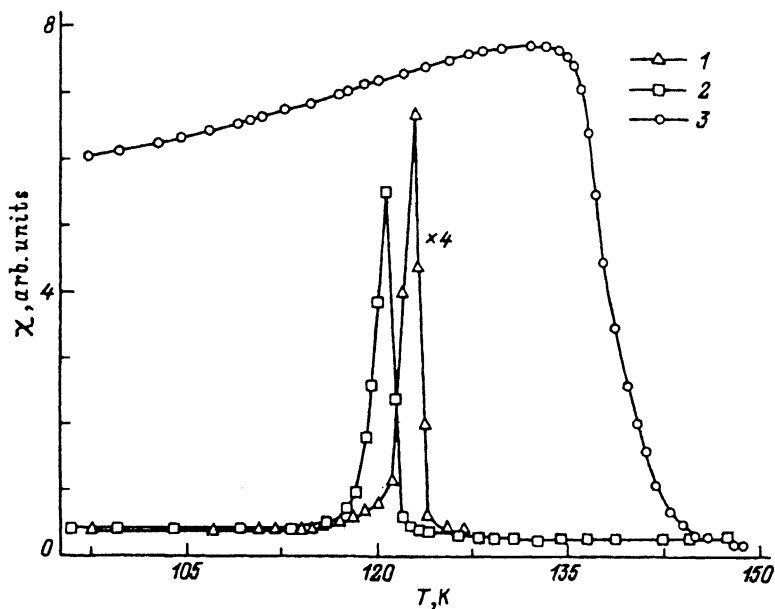


Рис. 1. Зависимость динамической магнитной восприимчивости (на частоте 1000 Hz) от температуры составов $\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ (1), $\text{Eu}_{0.95}^{3+}\text{Sr}_{0.05}^{2+}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ (2) и $\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ (3).

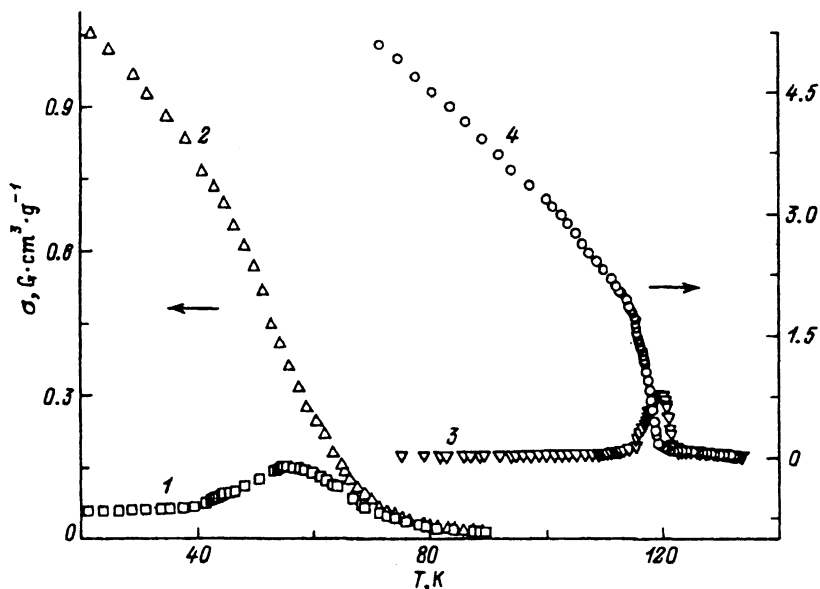


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности ($H = 15$ Oe) составов $\text{Eu}(\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$ (1, 2) и $\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ (3, 4). 1, 3 — ZFC, 2, 4 — FC.

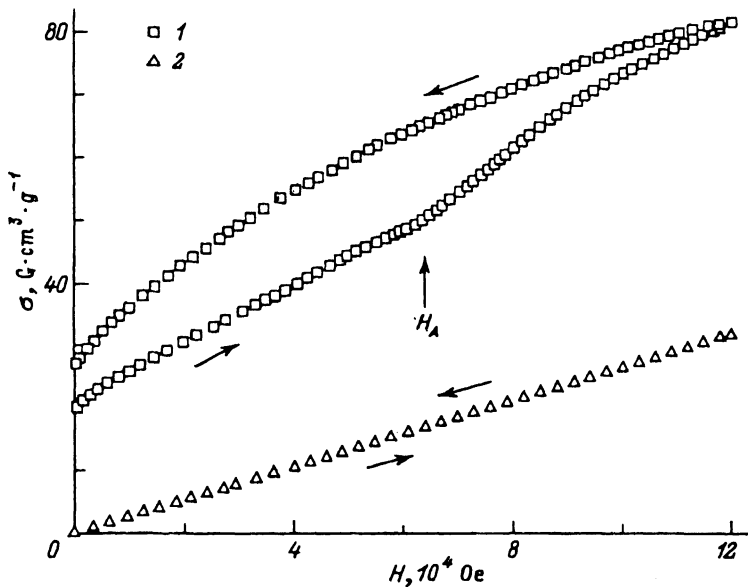


Рис. 3. Зависимости намагниченности от поля образца $\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ при 4.2 (1) и 172 К (2).

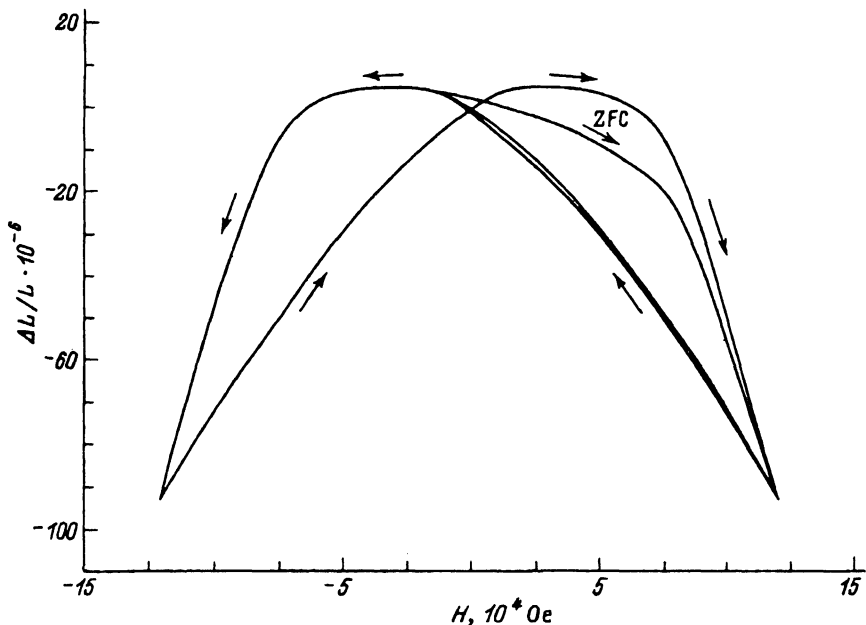


Рис. 4. Изотермы магнитострикции состава $\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ при 4.2 К.

$\text{Eu}(\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$ и $\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$. Переход в парамагнитное состояние образца с $x = 0.25$ размыт по температуре, тогда как для образца с $x = 0.5$ при 120 К на кривой ZFC наблюдается резко выраженный максимум. При 4.2 К ZFC- и DC-намагниченности образца с $x = 0.5$ в поле 10 Ое отличаются более чем на два порядка. В случае

$\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ это значение меньше в 10 раз. Вблизи $T_C = 140$ К ZFC- и FC-намагниченности резко уменьшаются.

На рис. 3 представлена зависимость намагниченности от поля для $\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ при 4.2 К после охлаждения в поле 30 Ое. При $H > H_A = 60$ кОе намагниченность резко возрастает. Магнитный гистерезис возникает в очень высоких полях (120 кОе). В случае измерений в полях до 50 кОе магнитного гистерезиса не наблюдалось. Поэтому можно заключить, что переориентация намагниченности преимущественно происходит в полях, больших H_A . Поле H_A соответствует полю магнитной анизотропии. С увеличением температуры поле H_A резко уменьшалось. Магнитная восприимчивость образца $x = 0.5$ незначительно уменьшалась при переходе к температурам, большей критической (120 К) (рис. 3). Это характерно для суперпарамагнетиков.

Результаты измерения магнитострикции представлены на рис. 4. Значение магнитострикции зависит от магнитной предыстории. В случае охлаждения в нулевом поле магнитострикция отрицательна (рис. 4). Приблизительно в поле 70 кОе магнитострикция увеличивается. При изменении знака поля магнитострикция сначала положительна, в поле 60 кОе она меняет знак и начинает резко увеличиваться. Так же как и в случае измерений намагниченности, гистерезис возникает в очень высоких полях. С увеличением температуры до 30 К основные особенности поведения магнитострикции сохраняются, однако магнитный гистерезис и поле, при котором наблюдается изменение знака магнитострикции, уменьшаются.

Известно, что ионы Co^{2+} являются источником магнитной анизотропии в магнетиках. Обычно считают, что вклад от ионов Co^{3+} , Mn^{4+} и Ni^{2+} незначителен. Магнитная анизотропия $\text{Eu}(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_3$ не может быть обусловлена ионами Mn^{3+} , так как $\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ является магнитомягким материалом (рис. 1), и все соединения характеризуются орторомбически искаженной решеткой (см. таблицу). Поэтому можно заключить, что магнитная анизотропия обусловлена наличием ионов Co^{2+} . Для компенсации заряда в стехиометрическом соединении часть ионов марганца, равная количеству ионов Co^{2+} , должна находиться в зарядовом состоянии четыре. Переход в парамагнитное состояние кобальтсодержащих соединений очень резкий, и температура перехода остается прежней при незначительном замещении ионов Eu^{3+} на Sr^{2+} или при увеличении содержания кобальта больше 50% (рис. 1).

Мы полагаем, что образцы состоят из областей различного химического состава с разным характером обменных взаимодействий. Один тип кластеров обусловлен упорядочением ионов Mn^{4+} и Co^{2+} в отношении 1:1. Внутри областей этого типа химическая однородность по составу очень высока, что проявляется в резком переходе в парамагнитное состояние (рис. 1). Обменное взаимодействие между ионами Mn^{4+} и Co^{2+} в этих кластерах строго ферромагнитно. Другой тип кластеров связан с наличием ионов кобальта и марганца в зарядовом состоянии три. Химический состав этих кластеров непостоянен и меняется в широких пределах. Обменные взаимодействия между ионами Mn^{3+} в перовскитах могут быть как ферромагнитными, так и антиферромагнитными [3] в зависимости от отношения содержания кобальта к содержанию марганца и степени искажения кристаллической струк-

туры. Мы полагаем, что в перовскитах $\text{Eu}(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_3$ ($\text{V} = \text{Co}, \text{Ni}$) эти обменные взаимодействия могут быть разного знака. Фрустрации обменных взаимодействий на границе кластеров ведут к резкой зависимости магнитных свойств от магнитной предыстории (рис. 2).

Переориентация спонтанной намагниченности в $\text{Eu}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ происходит в полях, больших поля магнитной анизотропии H_A , которое при 4.2 К близко к 60 кОе (рис. 3). Магнитная анизотропия этого соединения намного больше, чем в $\text{La}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ [4]. По-видимому, это обусловлено тем, что кристаллическая структура соединения на основе европия существенно искажена. Магнитострикцию можно разделить на две составляющие разного знака (рис. 4). В полях до 60 кОе, когда процессы переориентации спонтанной намагниченности отсутствуют, магнитострикция отрицательна. Переориентация спонтанной намагниченности ведет к резкому возрастанию и изменению знака магнитострикции.

Список литературы

- [1] G.H. Jonker. *Physica* **22**, 3, 707 (1956).
- [2] B. Schiffer, A.P. Pamirez, W. Bao, S.W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 20, 3336 (1995).
- [3] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnott, N. Menyuk. *Phys. Rev.* **124**, 2, 373 (1961).
- [4] A. Marsh, C.C. Clark. *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **10**, 285 (1968).
- [5] G. Blasse. *J. Phys. Chem. Sol.* **26**, 9, 1969 (1965).