

Магнитное упорядочение в перовскитах $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

© 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, Варшава, Польша

(Поступила в Редакцию 19 февраля 1996 г.
В окончательной редакции 19 августа 1996 г.)

Проведено исследование магнитных свойств $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. По мере увеличения содержания кальция до $x = 0.2$ наблюдалось увеличение намагниченности, температуры блокировки магнитных моментов кластеров и уменьшение магнитной анизотропии. При дальнейшем увеличении содержания кальция намагниченность уменьшалась, тогда как температура "замерзания" магнитных моментов увеличивалась. В составах с $x = 0.4$ и 0.5 при $T = 40$ К обнаружены аномалии магнитных свойств, что связывается с переходом в антиферромагнитное состояние в зарядово-упорядоченной фазе.

В настоящее время интерес к свойствам ортоманганитов со структурой перовскитов резко возрос. Это обусловлено тем, что магнитосопротивление при переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние в некоторых образцах может достигать значения $10^7\%$ [1,2]. Это намного превышает аналогичный эффект в тонкопленочных образцах мультислойных структур. Обнаружено, что переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние сопровождается резким увеличением магнитострикции, что даже приводит к изменению симметрии решетки [3]. Вместе с тем свойства ортоманганитов далеко не изучены. Полученные результаты обсуждаются с различных точек зрения. Неясен и механизм обменных взаимодействий и природа гигантских аномалий транспортных свойств и магнитообъемного эффекта вблизи температуры Кюри. Это стимулирует дальнейшие исследования. Следует отметить, что исследования в основном выполнены для систем на основе LaMnO_3 и PrMnO_3 . В литературе отсутствуют сведения о свойствах перовскитов $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Поэтому целью настоящей работы является детальное исследование свойств этой системы в постоянных магнитных полях до 120 кОе. Выбор этой системы удобен и с точки зрения иона Eu^{3+} , так как основное состояние этого иона характеризуется тем, что полный момент количества движения $J = 0$.

1. Эксперимент

Образцы $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ получены по обычной керамической технологии. Синтез выполнен на воздухе при температуре 1700 К. Охлаждение проводилось со скоростью 100 К/ч. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Все образцы в интервале $0 \leq x \leq 0.5$ были однофазными перовскитами и характеризовались O^1 -ортгоромбически искаженной элементарной ячейкой. Параметры элементарных ячеек приведены в

таблице. Химический анализ показал, что все образцы (кроме $x = 0$) характеризуются содержанием кислорода, близким к стехиометрическому. Химическая формула ортоманганита европия следующая: $\text{EuMnO}_{3.02}$.

Магнитные измерения выполнены на вибрационном магнитометре с чувствительностью не менее 10^{-5} Г. Для измерений в полях до 16 кОе использовался обычный электромагнит, поля до 120 кОе создавались сверхпроводящим соленоидом.

2. Результаты и обсуждение

Результаты измерения намагниченности $\text{EuMnO}_{3.02}$ в поле 20 Ое после охлаждения в $H = 0$ (ZFC) и 20 Ое (FC) представлены на рис. 1. Ниже 45 К кривые не совпадают. Намагниченность, измеренная после охлаждения в поле при 4.2 К, на три порядка превышает намагниченность ZFC. Кривая ZFC характеризуется максимумом, интенсивность которого увеличивается, а температура максимума уменьшается с ростом поля (рис. 1). С увеличением содержания (до $x = 0.3$) кальция температура расхождения кривых ZFC и FC увеличивается (рис. 2). Следует отметить, что в составах $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 температуры расхождения кривых ZFC и FC приблизительно совпадают с

Параметры элементарных ячеек $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
EuMnO_3	5.331	5.819	7.494	58.12
$\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$	5.345	5.710	7.468	56.96
$\text{Eu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	5.337	5.634	7.517	56.51
$\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	5.363	5.530	7.536	55.87
$\text{Eu}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$	5.348	5.467	7.549	55.18
$\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	5.353	5.431	7.540	54.80

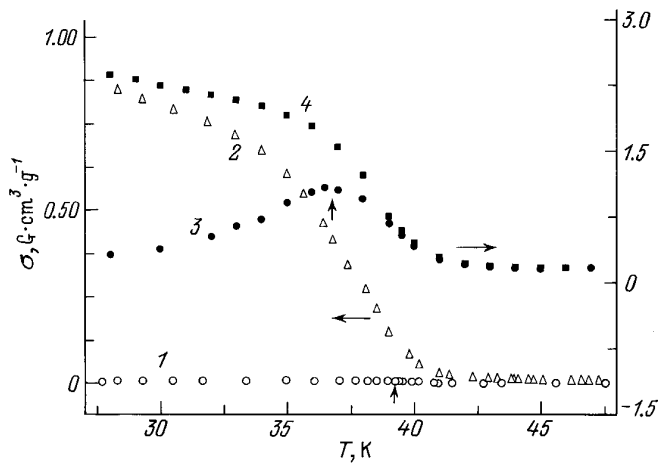


Рис. 1. Зависимости намагниченности образца $\text{EuMnO}_{3.02}$ от температуры в полях 20 Oe (1, 2) и 1 kOe (3, 4). 1, 3 — ZFC, 2, 4 — FC.

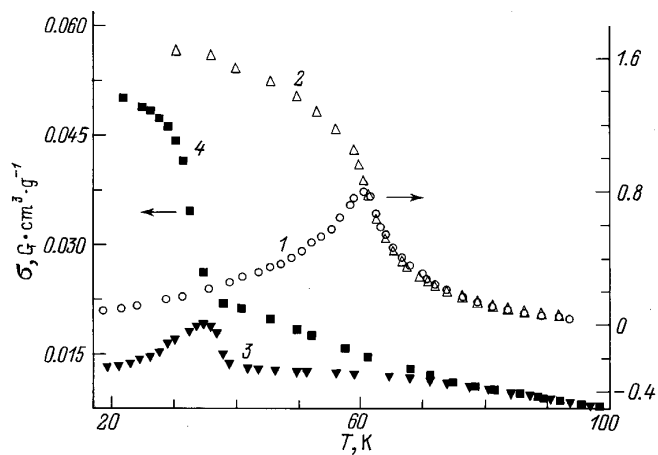


Рис. 2. Зависимости намагниченности состава $\text{Eu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ в поле 20 Oe (1, 2) и состава $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ в поле 40 Oe (3, 4) от температуры. 1, 3 — ZFC, 2, 4 — FC.

температурой максимума на кривой ZFC. Это не характерно для состава с $x = 0.4$. У этого состава кривые ZFC и FC расходятся при 100 K, тогда как максимум при кривой ZFC наблюдался при 40 K. При 40 K аномальное поведение наблюдалось и на кривой FC. В составе с $x = 0.5$ кривые ZFC и FC расходятся при 70 K, однако температура максимума на кривой ZFC остается прежней (40 K) (рис. 2). Измерения магнитной восприимчивости составов с $x = 0.4$ и 0.5 были выполнены до температур 230 K (рис. 3). Аномального поведения в области температур (50–230 K) не наблюдалось.

На рис. 4 представлена зависимость намагниченности от поля при 4.2 K состава $\text{EuMnO}_{3.02}$. Измерения выполнены после охлаждения в поле $H = 30$ Oe.

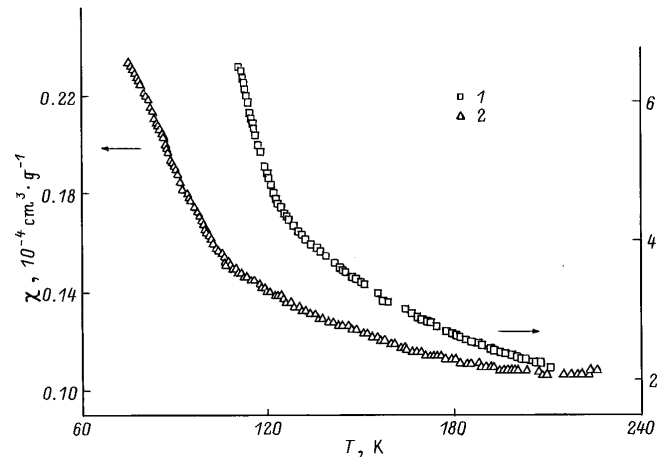


Рис. 3. Магнитная восприимчивость образцов с $x = 0.4$ (1) и 0.5 (2) в зависимости от температуры.

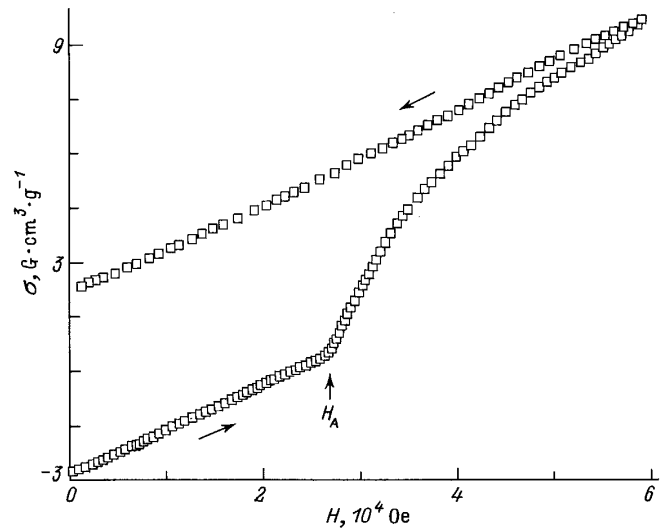


Рис. 4. Зависимость намагниченности образца $\text{EuMnO}_{3.02}$ от поля при 4.2 K.

Поле приложено против направления магнитного момента образца, сформированного в процессе охлаждения в поле. При $H_A = 27$ kOe наблюдалась переориентация магнитного момента образца на противоположное направление. Ниже 27 kOe магнитный гистерезис отсутствовал. Поле H_A соответствует полю магнитной анизотропии образца. При достижении этого поля начинается переориентация спонтанного магнитного момента. Поле H_A зависит от магнитной предыстории образца и взаимной ориентации момента и внешнего поля. С увеличением температуры величина поля H_A резко уменьшается, однако характерный излом на кривых $\sigma(H)$ присутствует вплоть до температуры 42 K ($H_A = 400$ Oe). С увеличением содержания кальция наблюдалось увеличение намагниченности и уменьшение поля H_A . Для образца с $x = 0.1$ поле H_A равно 7 kOe в случае охлаждения в ну-

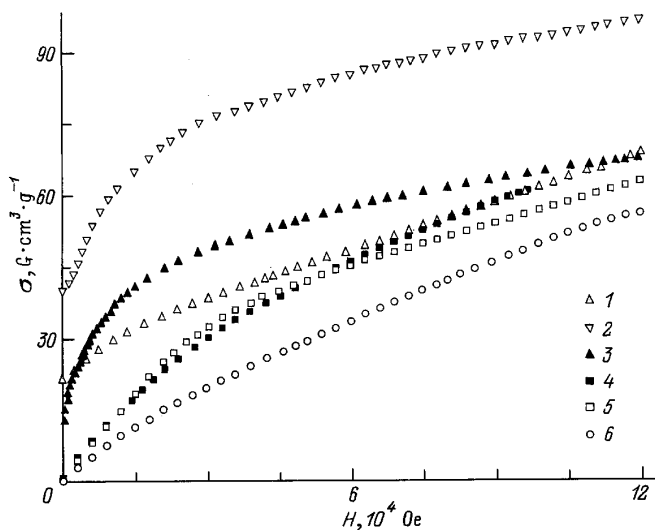


Рис. 5. Зависимости намагниченности образцов $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ от поля (поле уменьшается) при 4.2 (1–4), 97 (6) и 100 К (5). x : 1 — 0.1, 2, 5 — 0.2, 3 — 0.3, 4, 6 — 0.4.

левом поле. Зависимости намагниченности $\sigma(H)$ составов $0.1 < x \leq 0.4$ при 4.2 К, полученные в режиме уменьшения поля, представлены на рис. 5. Кривые характеризуются наличием сильного парапроцесса в области высоких полей, что присуще неоднородным ферромагнетикам вблизи перколяционного порога. В случае чисто ферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} для состава $\text{Eu}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ значение удельной намагниченности должно быть не менее $110 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$. Следует отметить, что выше температуры магнитного упорядочения зависимость $\sigma(H)$ нелинейна (рис. 5). Большие значения намагниченности, наблюдавшиеся около температуры 100 К, характерны для суперпарамагнитного состояния выше температуры блокировки магнитных моментов кластеров.

Резкое изменение намагниченности EuMnO_3 вблизи 40 К (рис. 1) указывает на фазовый переход. Результаты измерений зависимостей $\sigma(H)$ и $\sigma(T)$ для этого соединения можно объяснить на основе предположения, что спонтанная намагниченность обусловлена ферромагнитными кластерами. Магнитные моменты кластеров начинают постепенно блокироваться ниже температуры 48 К. При температуре 40 К происходит антиферромагнитное упорядочение в основной матрице. Гигантская магнитная анизотропия этого соединения не может быть обусловлена ионами Eu^{3+} , для которых $J = 0$. С увеличением содержания ионов Mn^{4+} намагниченность возрастает, тогда как анизотропия уменьшается. Поэтому мы полагаем, что источником магнитной анизотропии являются ионы Mn^{3+} , находящиеся внутри ферромагнитных кластеров. Перовскит $\text{LaMnO}_{3.02}$ также является антиферромагнетиком с включениями фер-

ромагнитных кластеров. Однако коэрцитивная сила этого соединения при 4.2 К в 6 раз меньше, чем у $\text{EuMnO}_{3.02}$, и магнитный гистерезис наблюдался в малых полях ($H < 1 \text{ kOe}$). По-видимому, орбитальные состояния ионов Mn^{3+} внутри ферромагнитных кластеров в этих соединениях различаются. Мы полагаем, что для Mn^{3+} и LaMnO_3 реализуется быстрая переориентация d_{z^2} -орбиталей (динамический эффект Яна–Теллера), тогда как в случае $\text{EuMnO}_{3.02}$ переориентация медленная (статический эффект Яна–Теллера).

Поведение магнитных свойств при замещении Eu^{3+} на Ca^{2+} также значительно отличается от системы La–Ca–Mn–O . В лантановых перовскитах с незначительным содержанием Ca^{2+} или с избытком кислорода реализуется смешанное, двухфазное магнитное состояние с ярко выраженными температурами ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения [4]. В составах $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.1$ и 0.2 (рис. 2) наблюдалось anomalous поведение свойств только вблизи температуры расхождения кривых ZFC и FC. Мы полагаем, что характерные размеры антиферромагнитных и ферромагнитных областей $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ намного меньше, чем в лантановых перовскитах. Возможно, в составах $0.1 \leq x \leq 0.3$ реализуется состояние типа кластерного спинового стекла. Однако для окончательных выводов необходимы эксперименты по дифракции нейтронов.

Начиная с состава $x = 0.3$, намагниченность уменьшается с ростом содержания кальция. Подобное поведение намагниченности обнаружено для систем $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x \geq 0.4$ [5]. Это связывалось с упорядочением разновалентных ионов марганца. Согласно [5], зарядовое упорядочение в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ происходит при 220 К и является фазовым переходом первого рода. Зарядовое упорядочение изменяет характер обменных взаимодействий между ионами марганца с ферромагнитного на антиферромагнитный. В $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ зарядовое упорядочение происходит при 250 К, антиферромагнитное — при 170 К. Антиферромагнитное упорядочение в $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ переходит в ферромагнитное при наложении сильного внешнего поля [2].

Свойства составов европиевых манганитов в интервале $0.4 < x \leq 0.5$ значительно отличаются от свойств лантановых и празеодимовых. Температура Нееля понижается до 40 К (рис. 2). В полях до 120 кОе метамагнитного поведения не наблюдалось. Температура зарядового упорядочения становится выше комнатной. Изменение свойств ортоманганитов при увеличении порядкового номера редкоземельного иона обусловлено уменьшением ковалентной составляющей химической связи.

Список литературы

- [1] B. Raveaux, A. Haignan, V. Caignoert. *J. Sol. Stat. Chem.* **117**, 2, 424 (1995).
- [2] M.R. Lees, J. Barrat, G. Balakrishnan, P. McK Paul. *Phys. Rev.* **B52**, 53 (1995).
- [3] M.R. Ibarra, P.A. Alagarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garsia. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 20, 3541 (1995).
- [4] И.О. Троянчук. *ЖЭТФ* **102**, 7, 251 (1992).
- [5] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 18, 3336 (1995).