

Магнитная структура и свойства манганита $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$

© И.О. Троянчук, Н.В. Пушкарев*, М.В. Бушинский, Е. Гамари-Силе**

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

* Международный государственный экологический университет им. А.Д. Сахарова,
220009 Минск, Белоруссия

** Institute of Materials Science „Demokritos“,
15310 Athens, Greece

E-mail: pushk@iseu.by

(Поступила в Редакцию 3 июня 2005 г.

В окончательной редакции 14 ноября 2005 г.)

С помощью дифракции нейтронов и магнитных измерений изучено влияние большой концентрации ионов хрома на зарядовое и орбитальное упорядочение в манганитах. В манганите $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ обнаружено антиферромагнитное упорядочение CE -типа 160 К с небольшой ферромагнитной компонентой. Ионы Mn и Cr образуют антиферромагнитные зигзагообразные цепочки, которые также антиферромагнитно связаны между собой в базисной плоскости и расположены вдоль b -оси орторомбической структуры с противоположными спинами. Приложение магнитного поля величиной 5 Т не изменило магнитную структуру.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Белоруссии (проект Ф04М-026) и European Commission under the 6th Framework Programme through the Key Action: Strengthening the European Research Area, Research Infrastructures.

PACS: 61.12.Ld, 75.30.Hx

1. Введение

В ряду дырочно-допированных манганитов типа $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (где R — лантаноид, A — двухвалентный щелочной ион) с величиной x , близкой к 0.5 и менее, при некоторых температурах происходит переход от ферромагнитного проводящего состояния (FM-M) к диэлектрическому антиферромагнитному (AF-I). В состоянии AF-I ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} распределены таким образом, что формируется пространственное зарядово-упорядоченное состояние, известное как CO -состояние, которое сопровождается пространственным упорядочением орбиталей OO , занятых e_g -электронами Mn^{3+} -иона. Спиновая структура в AF- CO -состоянии относится к CE -типу [1]. Состояние CO может быть определено по сверхструктурным рефлексам в экспериментах по дифракции синхротронного излучения [2], нейтронов [3,4] и электронов [5]. CO - OO -состояние переходит в FM-состояние в сильных магнитных полях и управляется небольшим изменением химического состава [6,7]. Такой эффект наблюдается также при замещении марганца хромом и рутением в зарядово-упорядоченных непроводящих составах даже в отсутствие магнитного поля [7–9]. Появление ферромагнетизма приписывается фазовому расслоению [10]. В слаблегированных хромом веществах вблизи ионов хрома образуются ферромагнитные кластеры внутри антиферромагнитной матрицы, которые растут при расширении AF-структуры с увеличением содержания Cr. При этом ферромагнитные кластеры образуют слои, а состояние CO - OO разрушается [11].

По данным магнитных измерений была построена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [12]. Было показано, что данная система, претерпевая ряд фазовых превращений при изменении x , проходит через различные магнитные состояния: антиферромагнитное ($x = 0$), смешанное магнитное ($0.015 \leq x \leq 0.04$), ферримагнитное ($0.04 \leq x \leq 0.8$) и состояние спинового стекла ($x \geq 0.8$). Было обнаружено, что при концентрации хрома $x \sim 0.5$ температура Нееля резко увеличивается почти в 2 раза и поведение намагниченности существенно изменяется по сравнению с составами $x \leq 0.44$, особенно в небольших магнитных полях, в которых наблюдалась отрицательная намагниченность по отношению к внешнему магнитному полю.

В настоящей работе используются нейтронная дифракция и измерения намагниченности для более детального изучения магнитного состояния $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

2. Эксперимент

Поликристаллической 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, смешанных в стехиометрическом соотношении, на воздухе при 1500°C по обычной керамической технологии. Образец был медленно охлажден со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{h}$ с целью уменьшения отклонения от стехиометрии по кислороду. Данные рентгеновской дифракции, полученные с помощью дифрактометра ДРОН-3 при комнатной температуре, показали, что соединение является однофазным и имеет орторомби-

Таблица 1. Структурные параметры, некоторые межатомные расстояния и углы связи при 200 К (парамагнитная область), 100, 50 и 1.8 К, полученные из данных по нейтронной дифракции (пространственная группа $Pnma$. O(1), O(2) — экваториальный и апикальный ионы кислорода соответственно)

Параметры ячейки	200 К	100 К	50 К	1.8 К
$a, \text{Å}$	5.4096(3)	5.4070(3)	5.4072(3)	5.4027(3)
$b, \text{Å}$	7.6144(2)	7.6054(2)	7.6047(3)	7.6095(2)
$c, \text{Å}$	5.3870(3)	5.3816(2)	5.3820(3)	5.3811(3)
Длины связей, Å				
(Mn, Cr)—O(1)(×2)	1.9404	1.9386	1.9321	1.9318
(Mn, Cr)—O(1)(×2)	1.9485	1.9503	1.9561	1.9652
(Mn, Cr)—O(2)(×2)	1.9447	1.9361	1.9367	1.9366
Углы связей, deg				
O(1)—Mn—O(2)	89.56	89.77	89.64	91.73
(Mn, Cr)—O(1)—(Mn, Cr)	157.95	157.52	157.67	156.12
(Mn, Cr)—O(2)—(Mn, Cr)	156.39	158.26	158.02	158.42

ческую $Pnma$ -структуру. Магнитные измерения были проведены с помощью SQUID-магнитометра (Quantum Design MPMS-5) при различных температурах и магнитных полях.

Эксперименты по нейтронной порошковой дифракции, в которых использовались излучение с длиной волны 2.4422 Å, монохроматизированное с помощью пиролитического графитового монохроматора, были проведены на Еб-дифрактометре в BENSC в Хаан-Мейтнеровском институте (Берлин). Данные были получены в интервале углов 10–95° после того, как было установлено, что рефлексы ниже 10° отсутствуют в температурном диапазоне 1.8–300 К. Сначала была получена нейтронограмма при 300 К. Затем образец охлаждался до 1.8 К. Были получены также нейтронограммы при 200, 100, 50 и 1.8 К в нулевом магнитном поле (рис. 1). Затем был записан спектр при 1.8 К во внешнем магнитном поле 5 Т. Ядерная и магнитная структуры были уточнены с помощью метода Ритвелда с использованием программы Fullprof.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Нейтронная дифракция

3.1.1. Ядерная структура. Уточнение данных нейтронной порошковой дифракции в парамагнитной области указывает на орторомбическую $Pnma$ -структуру. Эти данные согласуются с результатами, полученными с помощью рентгеновской дифракции: на дифрактограммах отсутствуют дополнительные рефлексы, не наблюдается также уширения и расщепления линий для всех рефлексов при изменении температуры (рис. 1). При углах, характерных для сверхструктурных рефлексов (2, 1.5, 0) и (2, 2.5, 0), соответствующих CO -состоянию, было обнаружено некоторое увеличение ин-

тенсивности рассеяния. В перовскитах $Nd_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ наличие этих рефлексов соответствует упорядочению ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , тогда как в нашем случае оно указывает на упорядочение ионов марганца и хрома. Уточнение дифрактограмм в парамагнитной области было использовано для определения химического состава соединения и предположении, что образец, полученный в кислородной атмосфере не может быть сильно дефицитным по кислороду. Согласно [13], ион Cr находится в трехвалентном состоянии, замещающая ионы марганца в манганитах. Поэтому ионы марганца находятся в основном в состоянии Mn^{4+} . Расчет оказывается наиболее оптимальным, если допустить существование дефицита ионов Ca по отношению к номинальному значению в А-позициях; в этом случае состав может быть описан формулой $Nd_{0.62}Ca_{0.38}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$, отношение Mn^{3+}/Mn^{4+} несколько увеличивается. Ядерная структура соответствует пространственной группе $Pnma$ вплоть до 2 К. В табл. 1 представлены изменения в зависимости от температуры параметров решетки и внутренних структурных параметров (длин связей и углов связей). Видно, что вплоть до 100 К наблюдается регулярное изменение параметров решетки. Ниже 50 К параметр a уменьшается, параметр b увеличивается, а параметр c остается почти постоянным. 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. Одна из экваториальных длин — Oe_1 — увеличивается, в то время как вторая — Oe_2 — уменьшается соответственно изменениям осей a и c , вследствие чего увеличивается деформация октаэдра. Угол (Mn, Cr)—O—(Mn, Cr), характеризующий величину отклонения от структуры идеального перовскита, в среднем равен 159°, что соответствует его значению в $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ [14]. 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; толеранц-фактор, равный 0.89, рассчитывался по

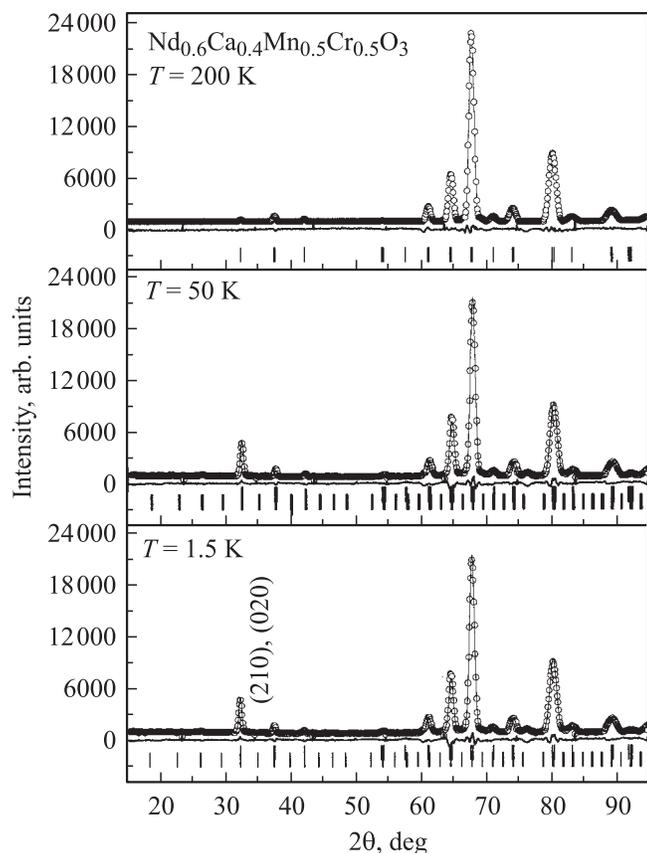


Рис. 1. Результаты расчета нейтронограмм, полученных при различных температурах. Точками обозначены экспериментальные данные, линией — расчетная кривая, нижняя линия — разность между экспериментальной и расчетной кривыми, штрихи обозначают позиции рефлексов.

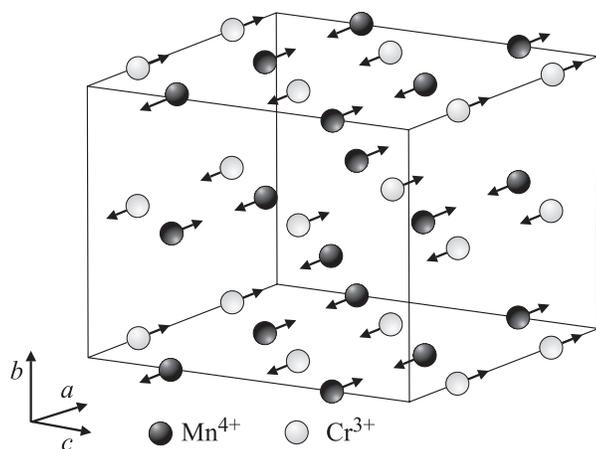


Рис. 2. Магнитная структура $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$.

Таблица 2. Компонента μ_x (в μ_B) магнитных моментов ионов Cr и Mn, расположенных в различных позициях при 2K (компонента μ_z равна $0.6\mu_B$)

Позиции			Cr	Mn
1/4	0.0	0.0	-1.83(3)	-1.90(3)
3/4	0.0	0.0	-1.83(3)	-1.90(3)
1/4	0.0	1/2	-1.83(3)	-1.90(3)
3/4	0.0	1/2	-1.83(3)	-1.90(3)
1/4	1/2	0.0	1.9(3)	1.88(3)
3/4	1/2	0.0	1.9(3)	1.88(3)
1/4	1/2	1/2	1.9(3)	1.88(3)
3/4	1/2	1/2	1.9(3)	1.88(3)

таблицам ионных радиусов Шеннона [15]. Этот угол остается практически тем же при всех температурах в пределах точности используемой для расчета программы.

Соотношение параметров решетки показывает, что ядерная структура не является ни O' -орторомбической с отношением $b/c < \sqrt{2}$, ни O -орторомбической с отношением $b/a > \sqrt{2}$, но b/a близко к $\sqrt{2}$ при всех температурах. Данный факт указывает на то, что могут присутствовать только локальные статические и динамические деформации.

3.1.2. Магнитная структура. На рис. 1 представлена эволюция интенсивности рефлексов. Магнитные рефлексы обычно наблюдаются в области малых углов. Уточнение элементарной магнитной ячейки показало, что она представляет собой учетверенную по объему ($2a \times b \times 2c$) первоначальную орторомбическую элементарную ячейку.

Спины ионов Cr и Mn направлены противоположно друг другу вдоль a -осей, в целом формируя зигзагообразные АФ-цепочки в базовой плоскости $z = 0$. Эти цепочки являются противоположно спаренными с АФ-цепочками в плоскости $z = 1/2$. Вблизи 100 K общий магнитный момент почти равен нулю. Ниже 50 K наблюдается ферромагнитная компонента, которую можно описать угловой магнитной структурой в этой модели. Магнитный момент повернут в плоскости ac приблизительно на 10° , в результате чего образуется малая ферромагнитная компонента $0.6\mu_B$, расположенная вдоль c -осей. Из табл. 2 видно, что антиферромагнитная компонента μ_x близка к $1.9\mu_B$, что значительно ниже магнитных моментов Mn^{3+} и Mn^{4+} , которые в ионной модели составляют 3 и $4\mu_B$ соответственно. Похожие результаты получены и для зарядово-упорядоченных $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ [16,17]. В табл. 2 представлены также значения магнитного момента для различных позиций Cr и Mn. Магнитная структура в плоскости ab представлена на рис. 2. Приложения внешнего магнитного поля 5 T при температуре 2 K, возможно, недостаточно для изменения структуры.

3.2. Магнитные измерения. На рис. 3 показана температурная зависимость намагниченности в поле 200 Ое. От комнатной температуры до ≈ 160 К кривые намагниченности совпадают в обоих исследованных случаях: когда образец охлажден в нулевом поле (ZFC) и при приложении поля (FC). Вблизи 160 К ZFC-кривая обнаруживает слабо выраженный максимум, типичный для АФ-материала. Ниже 110 К намагниченность зависит от условий охлаждения в малых магнитных полях: ZFC-намагниченность образца увеличивается со снижением температуры до 50 К, а затем уменьшается при понижении температуры, становясь отрицательной в очень низкой области температур; FC-намагниченность принимает отрицательное значение ниже 110 К. Диамагнитного поведения не наблюдается в полях выше 0.5 кОе (рис. 4). Необратимость намагниченности часто реализуется в различных магнитных системах, таких как спиновые стекла или слабые ферромагнетики [18]. Однако то, что FC-кривая лежит ниже ZFC-кривой, не является характерным. Такое поведение наблюдалось также в

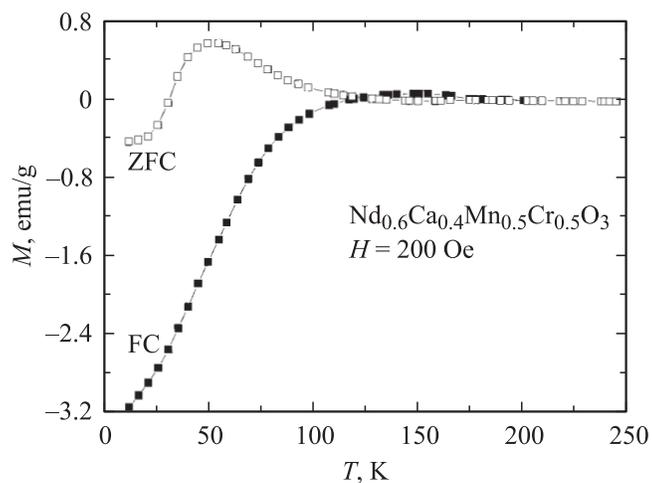


Рис. 3. Температурные зависимости ZFC- и FC-намагниченностей в поле 200 Ое.

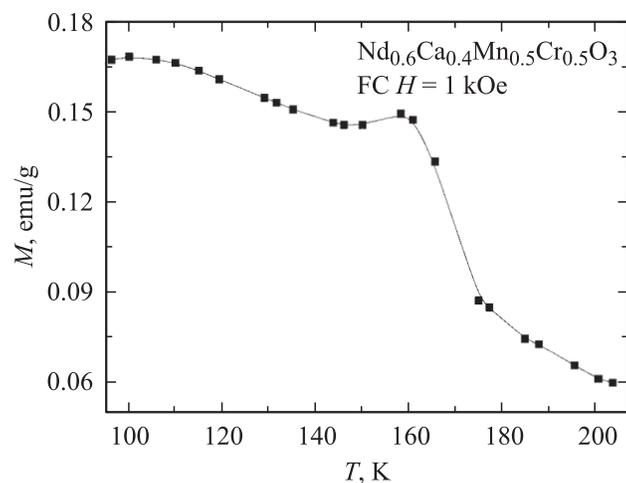


Рис. 4. Температурная зависимость FC-намагниченности в поле 1 кОе.

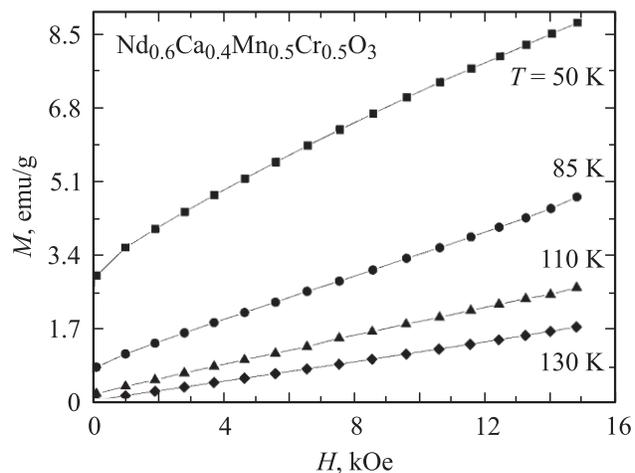


Рис. 5. Зависимости намагниченности от поля при различных температурах.

$LaVO_3$ и может быть связано с угловым спиновым упорядочением, вызванным поворотом VO_6 -октаэдра [19,20]. Подобное поведение может наблюдаться также в некоторых ферримагнетиках [21] и гранатах [2], где намагниченности индивидуальных подрешеток могут иметь различную температурную зависимость, в связи с чем общая намагниченность может иметь отрицательный знак.

Наличие ферромагнитной компоненты можно также наблюдать на графиках полевой зависимости намагниченности (рис. 5). Выше 100 К графики отражают линейное поведение намагниченности, что типично для антиферромагнитного материала. Ниже 100 К хорошо виден остаточный магнитный момент, который увеличивается с понижением температуры (рис. 5). Насыщения намагниченности не наблюдается, по-видимому вследствие сильной магнитной анизотропии.

4. Обсуждение результатов и выводы

Наблюдаемая антиферромагнитная структура и относительно высокая точка Нееля являются свидетельством того, что магнитные моменты ионов Cr^{3+} и Mn довольно сильно взаимодействуют внутри кристаллической матрицы. Известно, что в манганитах сверхобменное взаимодействие $Mn^{3+}(t_{2g} e_g^1)-O-Mn^{4+}(t_{2g})$ является положительным, в то время как взаимодействие $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ — отрицательным. Поскольку Cr^{3+} имеет такое же электронное окружение, как и Mn^{4+} , обмен $Cr^{3+}-O-Mn^{4+}$ может быть отрицательным, спины ионов могут быть направлены противоположно друг другу, что в свою очередь может вызывать магнитный дихроизм [13]. Взаимодействия $Cr^{3+}-O-Cr^{3+}$ также отрицательны, что следует из антиферромагнитного упорядочения в $LaCrO_3$ при 300 К [22]. Положительные взаимодействия могут иметь место только в $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$ и $Mn^{3+}-O-Cr^{3+}$ в том случае, когда оба иона расположены на необходимом расстоянии друг от друга.

Согласно [12], наивысшая температура Нееля в системе $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ составляет $T_N = 200$ К для состава с $x = 0.6$. В этом составе все ионы марганца имеют четырехвалентное состояние. Отсюда можно сделать вывод, 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 ионных связей $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$. 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. Ионы хрома и марганца частично упорядочиваются вблизи критической концентрации $x = 0.5$, что и приводит к существенному изменению их магнитных свойств по сравнению с составами с малым содержанием хрома. Существуют различные варианты объяснения небольшой ферромагнитной компоненты. В первую очередь образование неколлинеарной магнитной структуры вследствие большой величины магнитокристаллической анизотропии. При этом нужно учитывать, что магнитные моменты ионов Cr^{3+} и Mn^{4+} в действительности не равны друг другу, несмотря на наличие одинакового числа неспаренных электронов. Второе объяснение связано с тем, что можно предположить в $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ наличие слабого ферромагнетизма (наподобие обнаруженного в NdMnO_3 и NdCrO_3). Поскольку ферромагнитная компонента является весьма малой, разграничить эти варианты с помощью нейтронографических исследований затруднительно. Возможно, дальнейшие исследования с помощью поляризованных нейтронов помогут дать однозначный ответ на этот вопрос.

Мы полагаем, что наиболее вероятным механизмом реализации отрицательной намагниченности в слабых внешних полях является наличие магнитного момента на ионах неодима, который отрицательно ориентируется по отношению к суммарной намагниченности ионов вследствие слабого $f-d$ -обменного взаимодействия. Магнитный момент ионов неодима значительно сильнее растет при понижении температуры, чем магнитный момент $3d$ -ионов, и при некоторой температуре должна произойти компенсация, что и наблюдалось. Однако при низких температурах слабого внешнего магнитного поля недостаточно для переориентации магнитного образца по полю вследствие большой магнитокристаллической анизотропии. В случае ZFC-намагниченности этот эффект, естественно, выражен значительно слабее, так как при этой процедуре магнитные моменты доменов ориентированы хаотически.

В заключение следует отметить, что представленные данные свидетельствуют об антиферромагнитном упо-

рядочении 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 об отсутствии магнитного и кристаллоструктурного фазового расслоения в нем. Кроме того, наблюдались признаки упорядочения ионов марганца и хрома, которые, по-видимому, упорядочиваются в кристаллической решетке аналогично ионам Mn^{3+} и Mn^{4+} в CO -состоянии в $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$. Появление отрицательной по отношению к слабому внешнему полю намагниченности обусловлено поляризацией магнитных моментов ионов неодима в противоположном направлении относительно магнитных моментов ионов марганца и хрома вследствие $f-d$ -обменных взаимодействий и большой магнитной анизотропии, которую не может преодолеть слабое магнитное поле.

Список литературы

- [1] E.O. Wollan, W.C. Koehler. Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [2] D.E. Cox, P.G. Radaelli, M. Marezio, S.-W. Cheong. Phys. Rev. B **57**, 3305 (1998).
- [3] Z. Jiráček, S. Krupička, Z. Šimša, M. Dlouhá, S. Vratislav. J. Magn. Magn. Mater. **53**, 153 (1985).
- [4] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, Y. Tokura. Phys. Rev. B **52**, R 13 145 (1995).
- [5] S. Mori, T. Katsufuji, N. Yamamoto, C.H. Chen, S.-W. Cheong. Phys. Rev. B **59**, 13 573 (1999).
- [6] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **74**, 5108 (1995).
- [7] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka, Y. Tokura. Phys. Rev. B **57**, 5259 (1998).
- [8] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin. J. Solid State Chem. **130**, 162 (1997).
- [9] A. Barnabé, A. Maignan, M. Hervieu, F. Damay, C. Martin, B. Raveau. Appl. Phys. Lett. **71**, 3907 (1997).
- [10] A. Maignan, C. Martin, B. Raveau. Mater. Res. Bull. **32**, 965 (1997).
- [11] B. Raveau, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, R. Mahendiram. Physica C **341**, 711 (2000).
- [12] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, H. Szymczak. Low Temp. Phys. **28**, 45 (2002).
- [13] F. Studer, O. Toulemonde, J. Goedkoop, A. Bernabé, B. Raveau. J. Appl. Phys. **38**, 377 (1999).
- [14] C. Fontera, J.L. Garcia-Munoz, A.R. Llobet, J.A. Alonso, J. Rodriguez-Carvajal. Phys. Rev. B **62**, 3002 (2000).
- [15] R.D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [16] F. Millange, S. de Brion, G. Chouteau. Phys. Rev. B **62**, 5619 (2000).
- [17] S.Y. Wu, W.-H. Li, K.C. Lee, J.W. Lynn, R.S. Liu, J.B. Wu, C.Y. Huang. J. Appl. Phys. **83**, 7345 (1998).
- [18] H.C. Nguen, J. Goodenough. Phys. Rev. B **52**, 325 (1995).
- [19] N.H. Hur, S.H. Kim, K.S. Yu, Y.K. Park, J.C. Park. Solid State Commun. **92**, 541 (1994).
- [20] N. Menyuk, K. Dwight, D.G. Wickham. Phys. Rev. Lett. **4**, 119 (1960).
- [21] K.L. Stanley. Oxide Magnetic Materials. 2nd ed. Oxford University Press, Oxford (1972). 720 p.
- [22] J.B. Goodenough. Magnetism and Chemical Bond. Wiley, N.Y. (1963). 320 p.