

Магнитные свойства и фазовые переходы в монокристаллах DyMnO_3 гексагональной модификации

© В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.С. Прохоров, А.М. Балбашов*, Л.Д. Исхакова**

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Московский энергетический институт,
105835 Москва, Россия

** Научный центр Волоконной оптики при Институте общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: ivanov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 26 октября 2005 г.)

Впервые методом зонной плавки выращены монокристаллы DyMnO_3 гексагональной модификации и подробно исследованы их анизотропные магнитные свойства. Показано, что при $T \sim 7\text{ К}$ вдоль гексагональной оси возникает небольшой нескомпенсированный магнитный момент $\sim 1\mu_B$ на формульную единицу. При температурах $7\text{--}45\text{ К}$ обнаружен индуцированный магнитным полем $H \parallel c$ -оси переход из чисто антиферромагнитного состояния в состояние с нескомпенсированным магнитным моментом. Этот переход обусловлен, по-видимому, ферромагнитным упорядочением моментов катионов Dy, находящихся в неэквивалентных кристаллографических позициях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 03-02-16759).

PACS: 75.47.Lx, 75.30.Kz, 75.30.Gw

1. Введение

Известно, что редкоземельные манганиты $R\text{MnO}_3$ в зависимости от ионного радиуса редкоземельного иона имеют при нормальных условиях либо ромбическую структуру искаженного перовскита (для $R = \text{La} - \text{Tb}$), либо гексагональную для ($R = \text{Ho} - \text{Lu}$, а также Y и Sc) [1]. В случае DyMnO_3 свободные энергии двух полиморфных модификаций очень близки, и более стабильная при комнатной температуре перовскитная модификация претерпевает переход в гексагональную фазу при температуре $\sim 1600^\circ\text{C}$ [2]. Поэтому закалкой от высоких температур ($\geq 1600^\circ\text{C}$) гексагональная модификация может быть получена и при комнатной температуре [3]. Она может быть также реализована в эпитаксиальных пленках DyMnO_3 и некоторых других манганитов ($R = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}$) посредством выбора подходящих подложек [4,5]. Известно также, что избыточный над стехиометрическим составом кислород способствует стабилизации ромбической фазы, в то время как недостаток кислорода (например, синтез в атмосфере азота) благоприятствует образованию гексагональной фазы [6].

Физические (прежде всего, магнитные) свойства ромбических и гексагональных манганитов существенно отличаются. Во-первых, по мере уменьшения ионного радиуса катиона от La к Ho температура Нееля T_N уменьшается от 140 до $\approx 40\text{ К}$, а магнитная структура изменяется от скошенной антиферромагнитной (АФ) А-типа к несоразмерной структуре с продольной волной спиновой плотности [7–9]. Гексагональные же манганиты являются сегнетоэлектриками с высокими ($\sim 900\text{ К}$) температурами Кюри [10]. При низких температурах ($T_N \sim 80\text{ К}$) они магнитно упорядочиваются, причем

магнитные моменты ионов Mn^{3+} образуют треугольные АФ структуры, а при $T \leq 5\text{--}7\text{ К}$ происходит упорядочение подсистемы редкоземельных ионов [11].

Впервые удалось вырастить монокристаллы DyMnO_3 гексагональной модификации и исследовать их анизотропные магнитные свойства.

2. Выращивание кристаллов и методика эксперимента

В качестве исходных материалов для получения заготовок брались предварительно прокаленные Dy_2O_3 и Mn_3O_4 . Для компенсации потерь марганца как наиболее летучего компонента при зонной плавке Mn_3O_4 брался в избытке в 1 wt.% к расчетному количеству. После тщательного перемешивания проводился синтез на воздухе при температуре 1100°C в течение 10 часов. Затем из порошка прессовались заготовки — стержни диаметром 5–6 mm и длиной $\sim 10\text{ см}$, которые обжигались на воздухе при 1400°C в течение 10 часов. Монокристаллы выращивались методом зонной плавки с радиационным нагревом как на затравках, сделанных из тех же заготовок, которые использовались для роста кристаллов, так и на кристаллах YMnO_3 . Рост кристаллов производился со скоростью $\sim 7\text{--}9\text{ mm/hour}$ либо на воздухе, либо в потоке аргона.

Рентгенофазовый анализ показал, что все полученные образцы были однофазными, однако в зависимости от условий роста обладали различными кристаллическими структурами. В случае роста на воздухе кристаллы имели ромбическую структуру: пространственная группа $Rbmm$ с уточненными параметрами

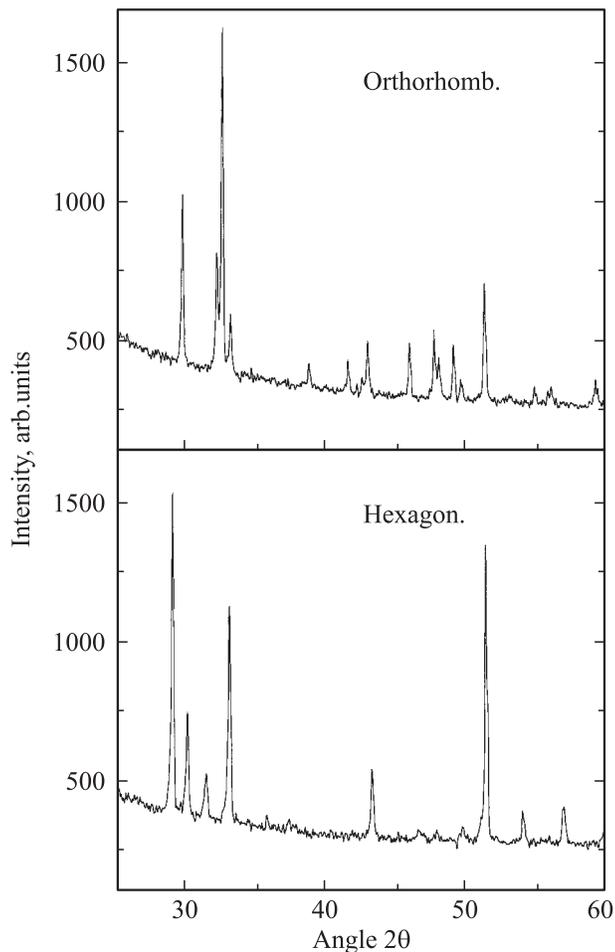


Рис. 1. Рентгеновские порошковые диффрактограммы орторомбической и гексагональной модификации DyMnO_3 .

элементарной ячейки $a = 5.279(1) \text{ \AA}$, $b = 5.8360(9) \text{ \AA}$, $c = 7.3775(13) \text{ \AA}$; а при росте в аргоне — гексагональную структуру: пространственная группа $R\bar{6}_3cm$, уточненные параметры решетки $a = 6.162(2) \text{ \AA}$, $c = 11.37(1) \text{ \AA}$. Последняя модификация гарантированно получалась при использовании в качестве затравки предварительно выращенного гексагонального кристалла YMnO_3 . Выбор в качестве затравки кристалла YMnO_3 объясняется, с одной стороны, близкими значениями параметров кристаллической решетки, с другой — немагнитным характером иона Y^{3+} , поэтому даже в случае внедрения незначительного количества Y^{3+} в кристалл DyMnO_3 на магнитных свойствах последнего это никак не отразится. Фрагменты диффрактограмм, иллюстрирующих совершенно различный характер рентгеновских рефлексов этих кристаллографических модификаций, показаны на рис. 1.

Выращенные кристаллы обладали ярко выраженными анизотропными свойствами, свидетельствующими о высоком качестве кристаллов. Это подтверждают и рентгенографические исследования. Следует, однако, отметить, что гексагональные кристаллы DyMnO_3 были довольно

хрупкими и легко крошились при механической обработке, что затрудняло приготовление кристаллов достаточно больших размеров (с линейными размерами $\sim \text{cm}$).

Намагниченность измерялась на вибрационном магнитометре в полях до 14 кОе в температурном интервале $4.2 \leq T \leq 300 \text{ K}$. Восприимчивость на переменном токе $\chi_{ac}(T)$ измерялась на частоте $\sim 540 \text{ Hz}$ и амплитуде переменного поля порядка нескольких десятых долей эрстеда.

3. Результаты и обсуждение

Далее рассмотрены свойства только гексагональной модификации DyMnO_3 . Некоторые результаты магнитных измерений ромбического DyMnO_3 изложены в [12]. В парамагнитной области температур, где выполняется закон Кюри–Вейсса, у гексагонального DyMnO_3 анизотропия магнитной восприимчивости мала, постоянные Кюри–Вейсса Θ вдоль и перпендикулярно гексагональной оси оказались почти одинаковыми и равными $-(10 \pm 5) \text{ K}$. Значение эффективного магнитного момента μ_{eff} также практически не зависит от кристаллографического направления и составляет $(11.0 \pm 0.7) \mu_B$, что близко к теоретическому значению $11.7 \mu_B$, рассчитанному в предположении, что вклад в парамагнитную восприимчивость вносят как свободные ионы Dy^{3+} , находящиеся в состоянии ${}^6H_{15/2}$, $g_J = 4/3$, так и ионы Mn^{3+} , $S = 2$. Заметим, что в точке Нееля восприимчивость не имеет заметных аномалий, поэтому ее определение из чисто магнитных измерений затруднительно.

На рис. 2 приведены кривые намагничивания, измеренные вдоль и перпендикулярно гексагональной оси с

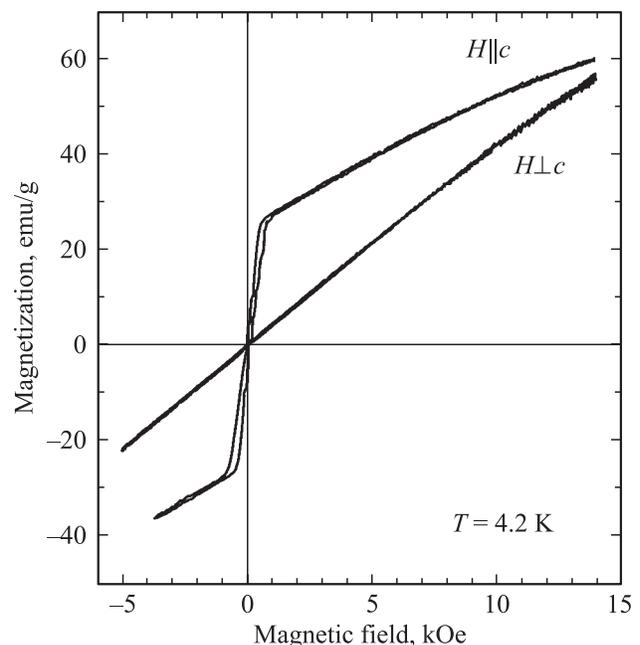


Рис. 2. Кривые намагничивания монокристалла DyMnO_3 вдоль и перпендикулярно гексагональной оси при 4.2 К.

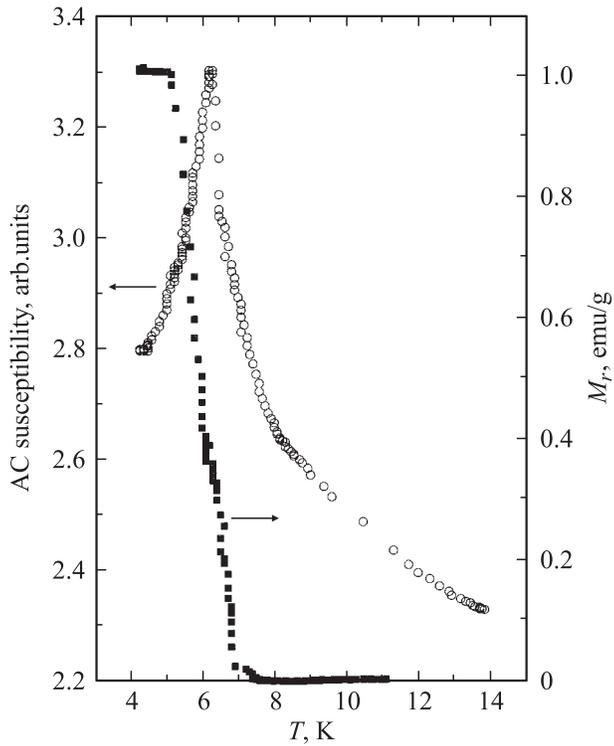


Рис. 3. Температурные зависимости восприимчивости на переменном токе (левая шкала) и остаточной намагниченности (правая шкала) DyMnO_3 вдоль гексагональной оси.

кристалла DyMnO_3 при 4.2 К. Намагниченность, измеренная при низких температурах вдоль оси c , указывает на существование состояния со спонтанным магнитным моментом $\sim 20 \text{ emu/g}$ ($1 \mu_B$ на формульную единицу). Из температурной зависимости остаточной намагниченности следует, что это состояние возникает ниже $T_{\text{Dy}} \approx 7 \text{ K}$ (рис. 3). Вблизи этой температуры наблюдается и пик восприимчивости на переменном токе (рис. 3). Выше T_{Dy} обнаружен индуцированный полем $H \parallel c$ переход в то же самое состояние с нескомпенсированным магнитным моментом (рис. 4), сопровождаемый скачкообразным увеличением намагниченности. При повышении температуры величина скачка намагниченности уменьшается, а переход становится более размытым, поэтому выше $\sim 45 \text{ K}$ различить его не удастся. На основании измерений кривых $M(H)$ построена температурная зависимость критических магнитных полей, индуцирующих этот переход (рис. 5).

Описанный выше характер температурных и полевых зависимостей намагниченности в гексагональном DyMnO_3 обнаружен нами впервые. Качественно похожее поведение намагниченности наблюдалось в кристаллах ErMnO_3 [11]. Авторы данной работы, а также работы [13], в которой исследовались фарадеевское вращение и генерация второй гармоники, сходятся во мнении, что низкотемпературное и индуцированное полем состояния являются ферромагнитными, вызванными антипараллельной ориентацией вдоль оси c магнитных моментов ионов Er , находящихся в неэквивалентных

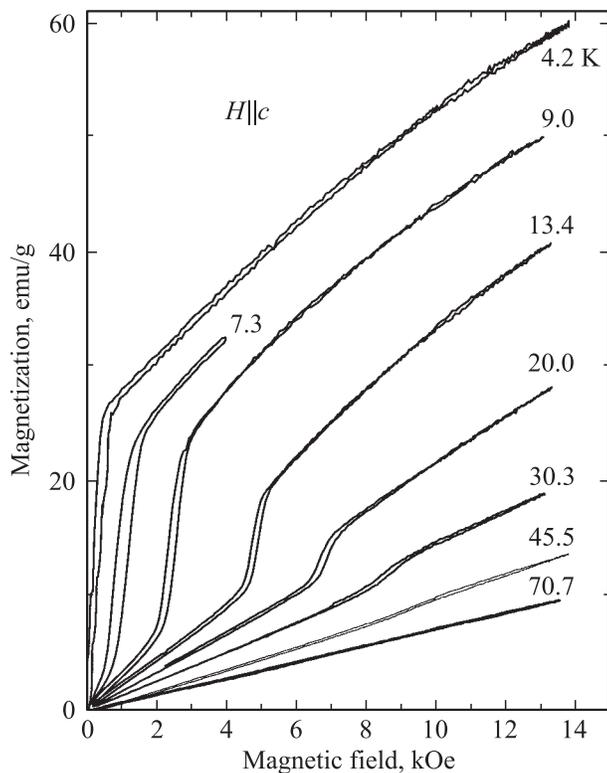


Рис. 4. Кривые намагничивания DyMnO_3 вдоль гексагональной оси, измеренные при разных температурах.

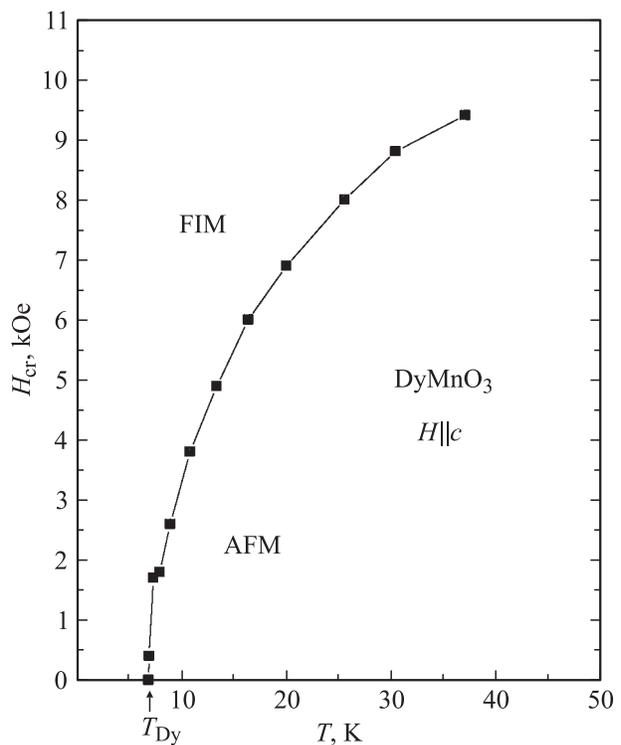


Рис. 5. Фазовая ($H_{\text{cr}}-T$) диаграмма DyMnO_3 . AFM — антиферромагнитная фаза, FIM — ферромагнитная фаза.

кристаллографических позициях 4(b) и 2(a), причем, согласно [13], механизм этого перехода связан с переориентацией магнитных моментов Mn, лежащих в соседних слоях ($z = 0$ и $z = c/2$), от параллельной ориентации к антипараллельной с сохранением АФ треугольной структуры последних в каждом слое. При этом на редкоземельном ионе возникает эффективное обменное поле вдоль оси c за счет анизотропного R –Mn обмена. Мы полагаем, что характер фазовых переходов в гексагональном $DyMnO_3$ такой же, как и в $ErMnO_3$.

4. Заключение

Таким образом, разработана технология выращивания монокристаллов $DyMnO_3$ в ромбической и гексагональной модификациях. Впервые подробно исследованы анизотропные магнитные свойства монокристаллов $DyMnO_3$ в гексагональной модификации. Обнаружен индуцированный магнитным полем переход в состояние с нескомпенсированным магнитным моментом, обусловленным, по-видимому, ферримагнитным упорядочением моментов Dy, находящихся в неэквивалентных кристаллографических позициях.

Список литературы

- [1] H.L. Yakel, W.C. Koehler, E.F. Bertaud, E.F. Forrat. *Acta Crystallogr.* **16**, 10, 957 (1963).
- [2] G. Szabo, R.A. Paris. *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **268**, 513 (1969).
- [3] G. Szabo. These. University of Lyon, Lyon, France (1969).
- [4] A.A. Bosak, C. Dubourdieu, J.P. Senateur, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul. *J. Mater. Chem.* **12**, 4, 800 (2002).
- [5] I.E. Graboy, A.A. Bosak, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, C. Dubourdieu, J.P. Senateur, V.L. Svetchnikov, H.W. Zandbergen. *Chem. Mater.* **15**, 13, 2632 (2003).
- [6] J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, M.T. Fernandez-Diaz. *Inorg. Chem.* **39**, 5, 917 (2000).
- [7] S. Quezel, R. Tcheou, J. Rossat-Mignod, G. Quezel, E. Roudaut. *Physika B & C* **86-88B**, 916 (1977).
- [8] H.W. Brinks, J. Rodríguez-Carvajal, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, B.C. Hauback. *Phys. Rev. B* **63**, 9, 094 411 (2001).
- [9] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. *Nature* **426**, 55 (2003); T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, T.K. Takahashi, K. Ishizaka, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **68**, 6, 060 403 (2003).
- [10] Г.А. Смоленский, И.Б. Чупис. *УФН* **25**, 3, 475 (1982).
- [11] H. Sugie, N. Iwata, K. Kohn. *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 1558 (2002).
- [12] В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.С. Прохоров, А.М. Балбашов. XIX Междунар. школа-семинар „Новые магнитные материалы микроэлектроники“. Сб. трудов. М. (2004). С. 712.
- [13] M. Fiebig, C. Degenhardt, R.V. Pisarev. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 2, 027 203 (2002).