

Влияние нестехиометрии по кислороду на переход антиферромагнетик–ферромагнетик в $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($\gamma \leq 0.12$)

© И.О. Троянчук, С.В. Труханов, Д.Д. Халявин, Н.В. Пушкарев, Г. Шимчак*

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

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

E-mail: troyan@iffit.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 29 июня 1999 г.)

Показано, что уменьшение содержания кислорода в $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\gamma}$ до $\gamma \leq 0.12$ ведет к резкому уменьшению магнитного поля, индуцирующего переход из антиферромагнитного зарядово-упорядоченного состояния в ферромагнитное зарядово-разупорядоченное состояние. В образце $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{2.92}$ ферромагнитная фаза стабильна в отсутствие внешнего магнитного поля. Дальнейшее увеличение вакансий по кислороду стабилизирует антиферромагнитное зарядово-неупорядоченное состояние.

Работа частично поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант № Ф98-056).

Манганиты лантана и редкоземельных ионов привлекают большое внимание благодаря тесной связи между магнитным, орбитальным, зарядовым упорядочениями и электрическими свойствами [1–4]. Эти соединения проявляют “колоссальный” магниторезистивный эффект разной природы. Один тип эффекта возникает вблизи T_C в ферромагнитных образцах, другой тип эффекта обусловлен “плавлением” зарядово-упорядоченной фазы (фазы, в которой ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} упорядочены) во внешнем магнитном поле [2,4]. Изменение электрического сопротивления в результате последнего типа эффекта может достигать десяти порядков и выше. Зарядовое упорядочение обнаружено в фазах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$), $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x > 0.3$) и $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x > 0.3$), а также в соединении $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Магнитные фазовые диаграммы $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$; $0.3 \leq x \leq 0.5$) построены в [5] на основе измерений в импульсных магнитных полях до 50 Т. Согласно полученным данным, для $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное индуцируется магнитным полем порядка 30 Т. Это поле относительно слабо меняется с температурой вплоть до точки зарядового упорядочения вблизи $T_{CO} = 260$ К. Дальний антиферромагнитный порядок устанавливается при $T_N = 180$ К. При температуре T_{CO} наблюдается резкий максимум магнитной восприимчивости, обусловленный, по-видимому, сменой типа ближнего магнитного порядка с антиферромагнитного (низкотемпературная фаза) на ферромагнитный. Известно, что магнитные свойства манганитов резко зависят от стехиометрии по кислороду. Уменьшение содержания кислорода в $\text{LaMnO}_{3-\gamma}$ [6] ведет к разрушению ферромагнитного упорядочения. Эффект влияния нестехиометрии по кислороду на зарядово-упорядоченное состояние в манганитах неизвестен. Поэтому мы провели исследование магнитных свойств $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ в зависимости от содержания кислорода.

1. Эксперимент

Образец $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ получен по обычной керамической технологии из оксидов Nd_2O_3 , MnO_2 и карбоната CaCO_3 квалификации ОСЧ, смешанных в стехиометрическом соотношении. Предварительный обжиг проведен при 950°C , синтез — при температуре 1500°C на воздухе. Образец был охлажден до комнатной температуры со скоростью 80°C/h , чтобы получить стехиометрическое по кислороду соединение.

Содержание кислорода определено с помощью термогравиметрического анализа (восстановление до металлов в потоке водорода при высокой температуре). Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-3 в Co-K_α излучении, не выявил следов посторонних фаз. Магнитные измерения выполнены на вибрационном магнитометре типа Foner. Образцы были восстановлены в кварцевых ампулах при 800°C с использованием металлического тантала как кислородного геттера. До и после восстановления образцы взвешивались.

2. Результаты

Согласно данным термогравиметрического анализа, образец $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, охлажденный со скоростью 80°C/h , является стехиометрическим по кислороду. Этот образец имеет орторомбически искаженную элементарную ячейку. С уменьшением содержания кислорода величины орторомбических искажений и объема элементарных ячеек увеличивались. Увеличение объема обусловлено переходом ионов марганца из четырехвалентного в трехвалентное состояние. Ионы трехвалентного марганца имеют значительно больший ионный радиус, чем ионы четырехвалентного марганца. Нам не удалось получить образцы с дефицитом по кислороду большим, чем $\gamma = 0.17$ при 800°C . Все полученные образцы с $\gamma \leq 0.17$

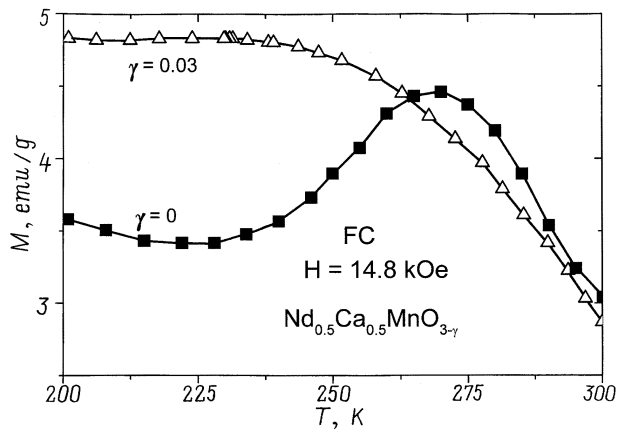


Рис. 1. Зависимость намагниченности от температуры образцов $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{3-\gamma}$ с $\gamma = 0$ и 0.03 .

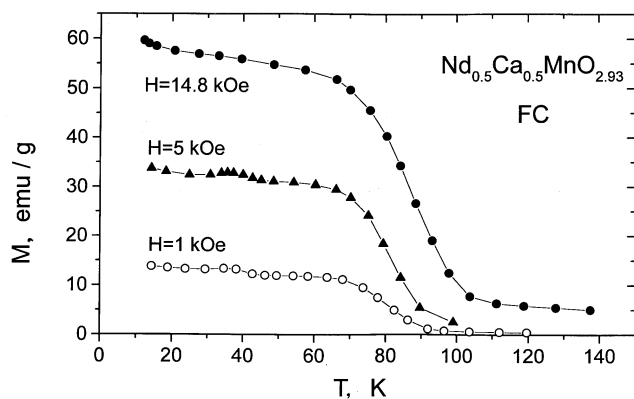


Рис. 2. Зависимость намагниченности от температуры образца $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{2.93}$.

были однофазными и при окислении проявляли свойства, сходные со стехиометрическим $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

На рис. 1 представлены результаты измерения намагниченности образцов с $\gamma = 0$ и 0.03 . Образец с $\gamma = 0$ в районе 255 K проявляет пик намагниченности. Значительный гистерезис по температуре указывает на фазовое превращение I рода. Образец с $\gamma = 0.03$ не проявляет аномального поведения магнитных свойств. Поскольку пик намагниченности при 255 K обусловлен зарядовым упорядочением, то можно предположить, что в образце с $\gamma = 0.03$ дальний зарядовый порядок разрушен.

Мы не обнаружили аномального поведения магнитных свойств, связанного с зарядовым упорядочением во всех образцах с $\gamma \geq 0.03$. Однако в образцах $0.05 \leq \gamma \leq 0.12$ наблюдался резкий рост намагниченности при температурах ниже 100 K , что, по-видимому, обусловлено возникновением дальнего ферромагнитного порядка. На рис. 2 представлены зависимости намагниченности от температуры для образца $\gamma = 0.08$, измеренные в полях 1 , 5 и 15 kOe . Температура перехода в ферромагнитное состояние в полях 1 и 5 kOe находится около 90 K , тогда

как в поле 15 kOe переход наблюдался при температуре свыше 100 K . Однако намагниченность в поле 15 kOe ($2.6\text{ }\mu\text{B}$ на формульную единицу) меньше расчетной ($3.5\text{ }\mu\text{B}$ на формульную единицу) в предположении параллельного упорядочения магнитных моментов ионов марганца. На рис. 3 представлены зависимости намагниченности от поля, зарегистрированные после охлаждения в отсутствие поля. Полевые зависимости намагниченности проявляют большой гистерезис, обусловленный метамагнитным превращением (так как гистерезис увеличивается с ростом поля). Метамагнитный переход является необратимым, потому что при повторном цикле измерений при этой же температуре в обратном направлении поля гистерезис по полю становится значительно меньшим или вообще исчезает. При гелиевой температуре метамагнитного поведения не наблюдалось. Наиболее низкие критические поля, индуцирующие ферромагнитную фазу, обнаружены вблизи T_C .

По мере увеличения содержания вакансий кислорода до $\gamma = 0.12$ ферромагнитное поведение становится менее ярко выраженным. В образцах с $\gamma > 0.13$ резких аномалий магнитных свойств не обнаружено.

Обычно свойства манганитов интерпретируются исходя из теории "двойного обмена", в которой ферромагнетизм обусловлен переходами носителей заряда между разновалентными ионами [7]. Однако эта теория не в состоянии объяснить многих свойств манганитов [8,9]. Поэтому мы будем исходить из механизма сверхобменных взаимодействий между ионами марганца в перовскитах [10]. Согласно этому механизму обменное взаимодействие между ионами трехвалентного марганца в октаэдрических позициях является анизотропным в случае орбитального упорядочения (зарядовое упорядочение в манганитах всегда сопровождается упорядочением орбиталей ионов Mn^{3+}) и ферромагнитным в орбитально разупорядоченной фазе. Обменное взаимодействие между ионами четырехвалентного марганца всегда антиферромагнитно, тогда как обменное взаимодействие между ионами разновалентного марганца зависит от ряда факторов: угла Mn-O-Mn , отношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и т.д.

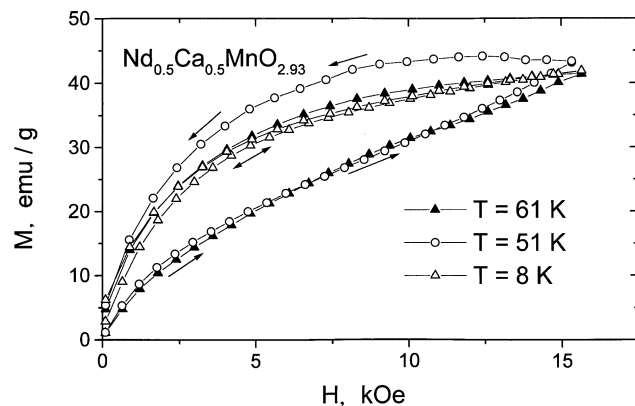


Рис. 3. Зависимость намагниченности от поля образца $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_{2.93}$.

Чем больше четырехвалентного марганца в системе, тем сильнее антиферромагнитные обменные взаимодействия. Вакансии по кислороду ведут к переходу части ионов четырехвалентного марганца в трехвалентное состояние. При этом симметрия в расположении ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} нарушается, что ведет к разрушению зарядового упорядочения.

Появление избыточного трехвалентного марганца ведет к усилению ферромагнитной части обменных взаимодействий. Однако однородное ферромагнитное состояние не реализуется. Это можно понять из следующих соображений. Известно, что $Ca^{2+}Mn^{3+}O_{2.5}$ с перовскитоподобной структурой, в котором трехвалентный марганец находится в пентаэдрах, является антиферромагнетиком [11]. Поэтому обменное взаимодействие между $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ для пентаэдрической координации является антиферромагнитным. В составе $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-\gamma}$ с большим содержанием вакансий по кислороду это отрицательное взаимодействие становится доминирующим, что не позволяет реализоваться однородному ферромагнитному состоянию. В интервале концентраций $0.05 < \gamma \leq 0.12$ система состоит из ферромагнитной матрицы, в которой находятся антиферромагнитные кластеры с ближним порядком в расположении ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Во внешнем магнитном поле эти кластеры переходят постепенно в ферромагнитное состояние. Метамгнитный переход размыт по температуре вследствие неоднородного распределения кластеров по размерам и составу. Следует отметить, что замещение части ионов марганца на ионы железа, титана, алюминия, кобальта, никеля также уменьшает критические поля, индуцирующие переход в ферромагнитное состояние [12]. Однако в отсутствии внешнего поля при легировании этими ионами ферромагнитное состояние не реализуется.

Список литературы

- [1] Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, S. Vratislav. J. Magn. Mater. **53**, 153 (1985).
- [2] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong. Phys. Rev. **B55**, 3015 (1997).
- [3] C.H. Chen, S.-W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **76**, 4042 (1996).
- [4] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tokura. Phys. Rev. **B53**, 1689 (1996).
- [5] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka, Y. Tokura. Phys. Rev. **B57**, 5259 (1998).
- [6] I.O. Troyanchuk, S.N. Pastushonok, A.K. Bogush, V.I. Pavlov. Phys. Stat. Sol. (a) **118**, K111 (1990).
- [7] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [8] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 833 (1966).
- [9] И.О. Троянчук. ЖЭТФ **102**, 251 (1992).
- [10] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnett, N. Menyuk. Phys. Rev. **124**, 373 (1961).
- [11] K.R. Poppelmeier, M.E. Leonowicz, J.M. Longo. J. Solid State Chem. **45**, 71 (1982).
- [12] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin. J. Solid State Chem. **130**, 162 (1997).