

Магнитная фазовая диаграмма системы манганитов $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$

И. О. Троянчук, М. В. Бушинский

*Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 17,
Минск, 220072, Беларусь*

В. В. Еременко, В. А. Сиренко

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: sirenko@ilt.kharkov.ua*

Г. Шимчак

Institute of Physics Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow, 32/46, Warsaw, 02-688 Poland

Статья поступила в редакцию 31 августа 2001 г.

В системе $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ обнаружена следующая последовательность фазовых превращений: антиферромагнетик ($x = 0$), смешанное магнитное состояние ($0,015 \leq x \leq 0,04$); ферримагнетик ($0,04 \leq x \leq 0,8$) и спиновое стекло ($x = 1$). Вблизи концентрации хрома $x \sim 0,5$ температура Нееля резко увеличивается и вклад от Nd-подрешетки существенно возрастает. Учитывая тенденцию ионов хрома и марганца к упорядочению, полученные данные можно интерпретировать в рамках модели сверхобменных взаимодействий.

У системі $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ виявлено таку послідовність фазових перетворень: антиферромагнетик ($x = 0$), змішаний магнітний стан ($0,015 \leq x \leq 0,04$), ферримагнетик ($0,04 \leq x \leq 0,8$) та спінове скло ($x = 1$). Поблизу від концентрації хрому $x \sim 0,5$ температура Нееля різко збільшується і вклад від Nd-підгратки суттєво зростає. Ураховуючи тенденцію іонів хрому та марганцю до упорядкування, одержані дані можна інтепретувати в рамках моделі надобмінних взаємодій.

PACS: 72.15.GD, 75.30.Kz, 75.70.Pa

Введение

В настоящее время имеется ряд работ по изучению манганитов, в которых ионы марганца замещены ионами Fe, Al, Cr, Ru, Ti, Mo, Cu, Sn, Co, Ni и т.д. [1–4]. В зависимости от основного состояния базисного соединения эти замещения действуют различно. Для зарядовоупорядоченных антиферромагнетиков замещение небольшой части ионов марганца на другие ионы ведет к стабилизации ферромагнитной фазы. Наиболее четко этот эффект выявлен в случае замещения ионов марганца ионами хрома и рутения [5–7]. Стабилизация ферромагнитного состояния ведет к появ-

лению металлоподобных свойств и эффекту колоссального магнитосопротивления. Механизм воздействия разных замещений на основное магнитное состояние является предметом дискуссии. Некоторые авторы предполагают, что двойной обмен может осуществляться через $\text{Mn}^{3+}\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ конфигурацию, если разница энергии между $\text{Mn}^{3+} e_g$ -зоны и $\text{Cr}^{3+} e_g$ -зоны не слишком велика [8]. В другом подходе считается, что ионы Cr^{3+} являются стабильными и e_g -подобные электроны проводимости не могут перемещаться через позицию хрома, поэтому ионы хрома могут создавать только дефицит в орбитальной подсистеме [9]. В этом подходе ионы хрома являются источ-

ником случайных полей, разрушающих орбитальное и зарядовое упорядочение. Однако диамагнитные ионы Al^{3+} и Ti^{4+} воздействуют гораздо слабее на основное состояние манганитов, чем ионы хрома. Следует отметить, что в литературе отсутствует комплексное изучение систем, в которых марганец замещен другими ионами в большом концентрационном интервале ($0 \leq x \leq 1$). Это затрудняет интерпретацию результатов. Целью настоящей работы является построение магнитной фазовой диаграммы системы $Nd_{0,6}Ca_{0,4}(Mn_{1-x}Cr_x)O_3$, в которой содержание хрома меняется в широких пределах. В качестве базового было выбрано соединение $Nd_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$, которое является зарядовоупорядоченным антиферромагнетиком. Ранее было показано, что большое внешнее магнитное поле индуцирует метамагнитный переход в ферромагнитное металлическое состояние [8].

Методика эксперимента

Образцы серии $Nd_{0,6}Ca_{0,4}(Mn_{1-x}Cr_x)O_3$ синтезировались по обычной керамической технологии из простых оксидов и карбонатов на воздухе при $1550^\circ C$. Чтобы минимизировать отклонение от стехиометрии, образцы медленно охлаждались со скоростью $50^\circ C/ч$. Рентгенофазовый анализ, проведенный на аппарате ДРОН-3 в $Cr K_\alpha$ -излучении, не выявил следов посторонних фаз. Образцы $Nd_{0,6}Ca_{0,4}(Mn_{1-x}Cr_x)O_3$ имели орторомбически искаженную элементарную ячейку. Магнитные измерения были выполнены на магнитометре Фонер. Электропроводность измерялась обычным четырехконтактным методом. Контакты формировались путем ультразвукового нанесения индия.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости намагниченности от температуры для системы $Nd_{0,6}Ca_{0,4}(Mn_{1-x}Cr_x)O_3$, полученные в поле 14 кЭ . В этой системе малые замещения ионов марганца ионами хрома приводят к резкому изменению основного магнитного состояния. Образцы с $0 < x < 0,04$ ведут себя как метамагнитные материалы. Критические поля, индуцирующие переход, резко уменьшаются с ростом концентрации хрома, резко уменьшаются с ростом концентрации хрома. Спонтанный момент появляется в образце с $x = 0,015$. Спонтанная намагниченность образцов с $0,04 \leq x \leq 0,42$ соответствует магнитному состоянию, при котором реализуется антипараллельное упорядочение магнитных моментов ионов марганца и хрома. На рис. 2 представлены зависимости FC-намагниченности, измеренной в поле

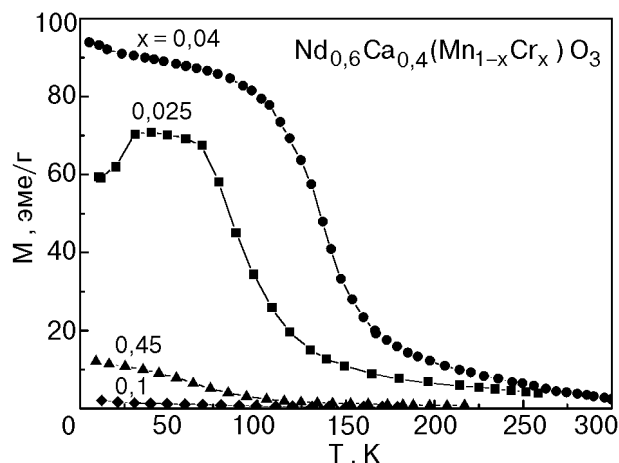


Рис. 1. Зависимость намагниченности от температуры при нагреве после охлаждения (FC) в магнитном поле $H = 14\text{ кЭ}$.

100 Э . Видно, что образцы в интервале $0 < x \leq 0,42$ имеют положительную намагниченность (см. рис. 2,а), тогда как для образцов $x \geq 0,48$ (рис. 2,б) при низких температурах намагниченность направлена противоположно маг-

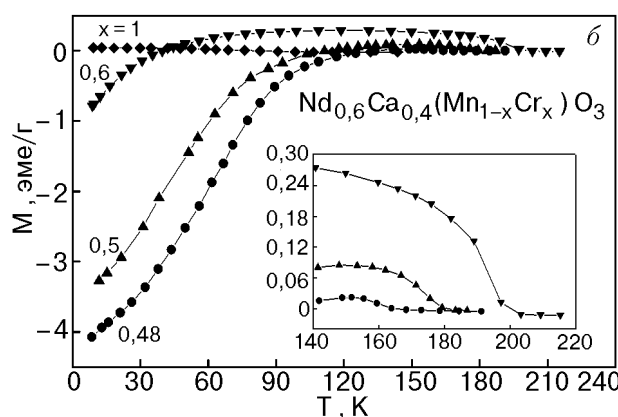
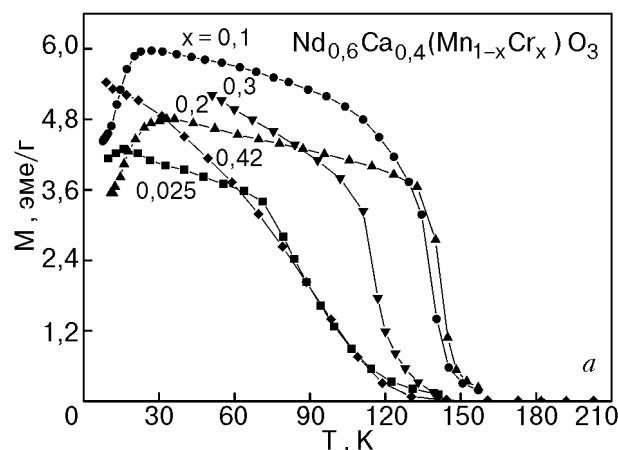


Рис. 2. Зависимость FC-намагниченности от температуры в магнитном поле $H = 100\text{ Э}$ для образцов с $x \leq 0,42$ (а) и в концентрационном интервале $0,48 \leq x \leq 1$ (б).

нитному полю, что возможно при наличии двух магнитных подрешеток и большой магнитной анизотропии. В образцах с $0,04 \leq x \leq 0,3$ переход в парамагнитное состояние довольно резкий, тогда как в образце с $x = 0,42$ намагниченность плавно уменьшается с ростом температуры. Коэрцитивная сила возрастает с ростом содержания хрома. В образцах с $0,1 \leq x \leq 0,3$ FC-намагниченность резко уменьшается при понижении температуры, что не может быть связано с фрустрациями обменных взаимодействий, так как измерения проводились после охлаждения в магнитном поле. Аномальное поведение намагниченности при низких температурах может быть обусловлено либо отрицательной поляризацией неодимовой подрешетки, либо ориентационным фазовым переходом, обусловленным изменением анизотропии. В пользу последней причины свидетельствует то, что в образцах с $x = 0,04$ и $x = 0,42$ не наблюдалось аномального поведения FC-намагниченности в области низких температур.

Вблизи концентрации $x = 0,48$ температура перехода в парамагнитное состояние резко увеличивается (рис. 2). Переход в парамагнитное состояние довольно быстрый, что характерно для однородных магнетиков. Из измеренных зависимостей $M(H)$ при различных температурах следует, что спонтанная намагниченность не превышает 5 эме/г. Такая величина спонтанной намагниченности характерна для редкоземельных ортохромитов RCrO_3 , в которых слабый ферромагнетизм обусловлен взаимодействием Дзюлошинского–Мория [10].

Однако аномальное поведение магнитных свойств вблизи концентрации хрома $x = 0,5$, по-видимому, обусловлено другой причиной. Мы провели тщательные рентгеноструктурные исследования образцов с $x = 0,48$ и $x = 0,6$. В результате были обнаружены два сверхструктурных рефлекса слабой интенсивности, которые можно интерпретировать как результат упорядочения ионов марганца и хрома в шахматном порядке. При таком типе упорядочения каждый ион хрома стремится быть окруженным ионами марганца. Мы полагаем, что тенденция к упорядочению ионов марганца и хрома является причиной аномального поведения магнитных свойств в образцах с $x \geq 0,48$.

При температуре T_C спонтанная намагниченность стремится к нулю. Компенсация магнитного момента в редкоземельных магнетиках обычно обусловлена конкуренцией вкладов от $3d$ - и $4f$ -ионов. По-видимому, это справедливо и для образца с $x = 0,48$. Температура компенсации на-

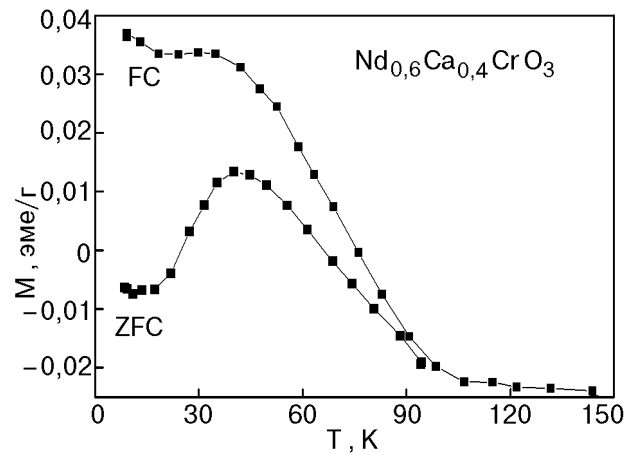


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности в $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$, измеренные в поле $H = 100$ Э в разных режимах: ZFC — охлаждение без поля; FC — охлаждение в поле.

магнитности уменьшается с возрастанием содержания хрома. На рис. 3 представлены результаты исследования намагниченности образцов с $x = 1$ в магнитном поле $H = 100$ Э. На кривых не обнаружено резких аномалий, которые могут быть обусловлены магнитным фазовым превращением. ZFC и FC-намагниченности плавно расходятся, что характерно для неоднородных спиновых стекол. Магнитные моменты постепенно блокируются в полях случайной анизотропии. При температуре $T \sim 40$ К процесс блокировки резко усиливается. На рис. 4 изображена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$. Базовое соединение $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ является антиферромагнетиком с температурой Нееля равной 160 К [10]. При температуре 240 К ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} упорядочиваются [10]. Наиболее вероятно, что образцы с $0,015 \leq x \leq 0,04$ находятся в сме-

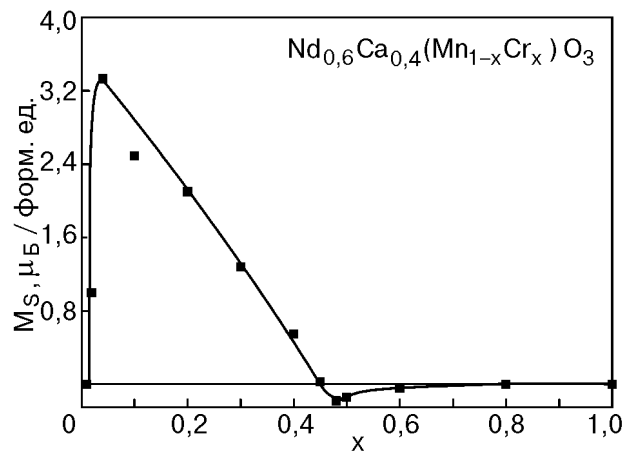


Рис. 4. Концентрационная зависимость спонтанной намагниченности в системе $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$.

шанном магнитном состоянии, в котором антиферромагнитные и ферромагнитные домены сосуществуют. Образцы с $0,04 < x < 0,4$ находятся в ферримагнитном состоянии, для которого характерно антипараллельное упорядочение ионов марганца и хрома. В образцах с $0,1 < x < 0,3$ при низких температурах, возможно, происходит спиновая переориентация, обусловленная изменением легкой оси намагничивания. Образцы с $0,48 \leq x \leq 0,6$ являются ферримагнетиками, в которых магнитный момент от неодимовой подрешетки направлен антипараллельно моменту, обусловленному $3d$ -ионами. Следует отметить, что переход металл – диэлектрик вблизи T_C обнаружен только в узком концентрационном интервале $0,02 \leq x \leq 0,07$. Остальные образцы остаются диэлектриками при понижении температуры.

Обычно магнитные свойства манганитов объясняют конкуренцией положительных обменных взаимодействий, возникающих вследствие «двойного обмена», и отрицательных сверхобменных взаимодействий через кислород. Однако, как показал Гуденаф [12], $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ и $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ взаимодействия должны быть ферромагнитными и в модели сверхобменных взаимодействий, если орбитальное упорядочение снято. Это предположение согласуется с диэлектрическим поведением образцов с $0,07 < x \leq 0,42$. Максимальная точка Кюри T_C в манганитах не превышала 370 К. Эта температура характеризует положительное обменное взаимодействие $Mn^{3+}-Mn^{4+}$. Спектроскопические исследования показывают, что ионы хрома входят в решетку манганитов в трехвалентном состоянии [13]. Ионы Mn^{4+} и Cr^{3+} имеют по три неспаренных t_{2g} -электрона. Отрицательными обменными взаимодействиями являются $Mn^{4+}-Mn^{4+}$, $Mn^{3+}-Cr^{3+}$, $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ и $Cr^{3+}-Mn^{4+}$. О величине обменных взаимодействий $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ и $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ можно судить по точкам Нееля: $LaCrO_3$ – 300 К [11] и $Sr_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ – 250 К [14]. По-видимому, такую же величину обменных взаимодействий можно ожидать в случае $3d$ изоэлектронных Cr^{3+} и Mn^{4+} . Поэтому можно считать, что положительные и отрицательные обменные взаимодействия сопоставимы по величине. Если всеми ближайшими соседями иона хрома являются ионы марганца, то магнитные моменты хрома направлены противоположно магнитным моментам марганца. Учитывая, что магнитная структура $Nd_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$ относится к SE-типу, малые добавки хрома должны эффективно разрушать антиферромагнитное состояние в манганитах. Разрушение антиферромагнитного состояния должно

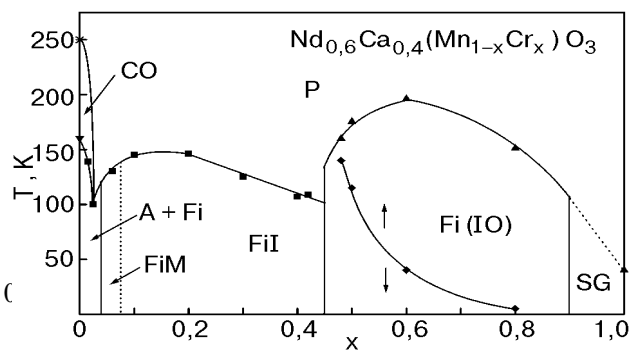


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма системы $Nd_{0,6}Ca_{0,4}(Mn_{1-x}Cr_x)O_3$: CO — зарядовоупорядоченная фаза, P — парамагнитная, A — антиферромагнитная, FiM — ферримагнитный металл, FiI — ферромагнитный изолятор, Fi(IO) — ферримагнитный изолятор с упорядочением ионов Cr^{3+} и Mn^{4+} ; SC — кластерное спиновое стекло.

сопровождаться разрушением орбитального и зарядового упорядочений благодаря жесткой связи между орбитальной и спиновой степенями свободы. В том случае, когда два иона хрома являются ближайшими соседями, могут возникнуть фрустрации обменных взаимодействий, характерные для состояния типа спинового стекла. Следует отметить, что с увеличением содержания хрома доля ионов Mn^{4+} резко увеличивается. Так, например, для образцов с $x = 0,6$ номинальная химическая формула является следующей — $Nd_{0,6}Ca_{0,4}(Mn_{0,4}^{4+}Cr_{0,6}^{3+})O_3$, т.е. ионы Mn^{3+} отсутствуют. Упорядочение ионов Cr^{3+} и Mn^{4+} должно привести к резкому увеличению роли антиферромагнитных взаимодействий. В случае идеального шахматного порядка системы типа NaCl в расположении ионов Cr^{3+} и Mn^{4+} для образцов с $x = 0,5$ обменное взаимодействие между хромом и марганцем станет доминирующим, тогда как фрустрации обменных взаимодействий будут минимальны. По-видимому, тенденция к упорядочению ионов хрома и марганца более резко выражена в соединениях, где четырехвалентного марганца больше и искажения элементарной ячейки сильнее. Образцы $Nd_{0,6}Ca_{0,4}CrO_3$ характеризуются свойствами, присущими кластерным системам (рис. 4), тогда как известно, что $NdCrO_3$ является слабым ферромагнетиком с температурой Нееля около 200 К. Это означает, что обменное взаимодействие между разновалентными ионами хрома не является сильным ферромагнитным, как это обнаружено в случае $Mn^{3+}-Mn^{4+}$. Следует отметить, что для более точного

определения основного магнитного состояния $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}^{3+}\text{Cr}_{0,6}^{4+}\text{O}_3$ необходимы дальнейшие нейтронографические исследования.

Таким образом, свойства системы $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ можно понять в рамках модели сверхобменных взаимодействий, предполагая, что магнитные взаимодействия $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ сравнимы по величине и отрицательны.

Работа была выполнена при поддержке Фонда Фундаментальных исследований республики Беларусь (проект Ф99Р-038).

1. J. Blasco, J. Garcia, J. M. de Teresa, M. R. Ibarra, J. Perez, P. A. Algarabel, and C. Marquina, *Phys. Rev.* **B55**, 8905 (1997).
2. M. Rubinstein, D. J. Gillespie, J. W. Snyder, and T. M. Tritt, *Phys. Rev.* **B56**, 5412 (1997).
3. K. Ghosh, S. B. Ogale, R. Ramesh, R. L. Greene, T. Venkatesan, K. M. Gapshup, R. S. Bathe, and S. I. Patil, *Phys. Rev.* **B59**, 533 (1999).
4. I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, D. D. Khatyavin, S. N. Pastushonok, and H. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mater.* **210**, 63 (2000).
5. C. N. R. Rao, A. Arlurraj, P. N. Santosh, and A. K. Cheetham, *Chem. Mater.* **10**, 2714 (1998).
6. B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, *Chem. Mater.* **10**, 2641 (1998).
7. P. V. Vanitha, R. S. Singh, S. Natarajan, and C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* **199**, 135 (1999).
8. Young Sun, Wei Tong, Xiaojun Xu, and Yuheng Zhang, *Phys. Rev.* **B63**, 17443 (2001).

9. T. Kimura, R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B62**, 15021 (2000).
10. M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B57**, 5259 (1998).
11. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнито-упорядоченных кристаллах*, ГФМЛ, Москва (1985).
12. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968).
13. A. Barnabe, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan, and B. Raveau, *J. Mater. Chem.* **8**, 1405 (1998).
14. I. O. Troyanchuk, N. V. Samsonenko, H. Szymczak, and A. Nabialek, *Solid State Chem.* **131**, 144 (1997).

The magnetic phase diagram
of $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ manganites

I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky,
V. V. Eremenko, V. A. Sirenko, and H. Szymczak

The $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ system reveals the following sequence of phase transformations: antiferromagnet $x = 0$, mixed magnetic state ($0.015 \leq x \leq 0.04$), ferrimagnet ($0.04 \leq x \leq 0.8$), and spin glass ($x = 1$). In the vicinity of Cr concentration $x = 0.5$ the Neel temperature and the contribution from the Nd sublattice rise sharply. The data obtained are treated in terms of the superexchange interaction model with consideration for the tendency to the ordering of Cr and Mn ions.