Физика низких температур, 1997, т. 23, № 4, с. 409–412

Метамагнетизм в перовскитах $RMnO_{3+x}$ (R = Gd, Tb, Dy)

И. О. Троянчук, Н. В. Каспер

Институт физики твердого тела и полупроводников АНБ, Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 17
E-mail:troyan@idttp.basnet.minsk.by

Г. Шимчак, А. Набялек

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikov 32/46, 02-668, Warsaw, Poland

Статья поступила в редакцию 6 августа 1996 г., после переработки 11 ноября 1996 г.

Проведено исследование магнитных свойств перовскитов $RMnO_{3+x}$ (R = Nd, Eu, Gd, Tb, Dy). Соединения $NdMnO_{2,99}$ и $EuMnO_{2,99}$ являются слабыми ферромагнетиками с T_N = 88 и 49 K соответственно. В соединении $GdMnO_3$ при понижении температуры наблюдался постепенный переход из антиферромагнитного состояния в состояние со спонтанной намагниченностью. Ниже 6 K антиферромагнитно упорядочиваются моменты Gd-подрешетки. В $TbMnO_{3,01}$ и $DyMnO_{3,01}$ магнитные моменты в редкоземельной подрешетке упорядочиваются ниже 7 K. Внешнее поле индуцирует переход антиферромагнетик—ферромагнетик в редкоземельной подрешетке. При 2 K критические поля для $GdMnO_3$, $TbMnO_{3,01}$ и $DyMnO_{3,01}$ равны 5, 10 и 7 кЭ соответственно.

Проведено дослідження магнітних властивостей перовскитів $RMnO_{3+x}$ (R = Nd, Eu, Gd, Tb, Dy). Сполуки $NdMnO_{2,99}$ і $EuMnO_{2,99}$ виявляються слабкими феромагнетиками з T_N = 88 и 49 K відповідно. В сполуці $GdMnO_3$ при зниженні температури спостерігався поступовий перехід з антиферомагнітного стану в стан з спонтанною намагніченістю. Нижче 6 K антиферомагнітно упорядковуються моменти Gd-підгратки. У $TbMnO_{3,01}$ та $DyMnO_{3,01}$ магнітні моменти у рідкісноземельній підгратці упорядковуються нижче 7 K. Зовнішне поле індукує перехід антиферомагнетик—феромагнетик у рідкісноземельній підгратці. При 2 K критичні поля для $GdMnO_3$, $TbMnO_{3,01}$ та $DyMnO_{3,01}$ дорівнюють 5, 10 та 7 кЭ відповідно.

PACS: 75.30.–m, 75.30.Kz

Введение

Соединения на основе ортоманганитов редкоземельных ионов (РЗИ) являются интересными объектами с точкч зрения фундаментальных и прикладных исследований вследствие резко выраженной связи между магнитными и электрическими свойствами. Свойства этих соединений обычно объясняют исходя из теории «двойного обмена» [1,2]. Однако существует ряд факторов, не укладывающихся в рамки данной концепции [3,4]. Наиболее полно изучены соединения $LaMnO_{3+x}$ и $PrMnO_{3+x}$, легированные щелочноземельными ионами. Установлено, что $LaMnO_{3+x}$ и $PrMnO_{3+x}$ обладают спонтанной намагниченностью в широком интервале концентраций кислорода. Предполагается, что спонтанная намагниченность обусловлена формированием ферромагнитных кластеров в антиферромагнитной матрице за счет примеси ионов Mn^{4+} [2] либо слабым ферромагнетизмом [5]. Свойства $NdMnO_3$, $EuMnO_3$, а также соединений на основе тяжелых РЗИ изучены очень слабо. В работе [5] в $GdMnO_{3+x}$ при температурах ниже 20 K зафиксирована спонтанная намагниченность, которая связывалась со слабым ферромагнетизмом. В результате нейтронографических исследований $TbMnO_{3+x}$ [6] установлено, что ниже 40 K упорядочиваются магнитные моменты ионов Mn^{3+}, а ниже 7 K — магнитные моменты Tb^{3+}. Оба типа упорядочения — антиферромагнитные спирали. Целью настоящей работы является исследование магнитных свойств ортоманганитов неодима, европия и тяжелых редкоземельных ионов с учетом стехиометрии и установление природы спонтанной намагниченности в этих соединениях.

© И. О. Троянчук, Н. В. Каспер, Г. Шимчак, А. Набялек, 1997

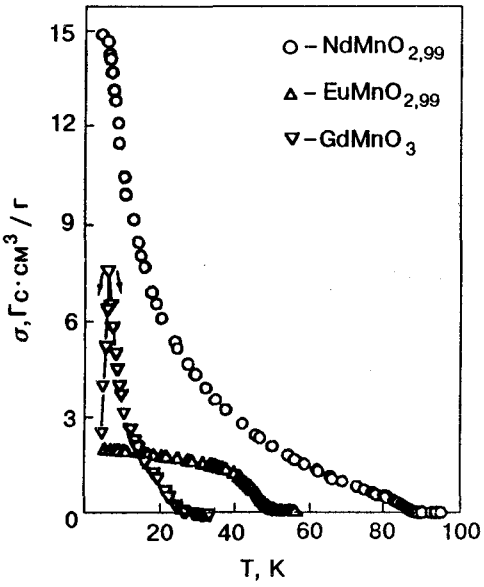

Рис. 1. Температурные зависимости остаточной намагниченности образцов $NdMnO_{2,99}$ и $EuMnO_{2,99}$, полученные после их охлаждения в поле до 4,2 К, и $GdMnO_3$ после охлаждения в поле до 6 К. Стрелками указано направление изменения температуры для $GdMnO_3$.

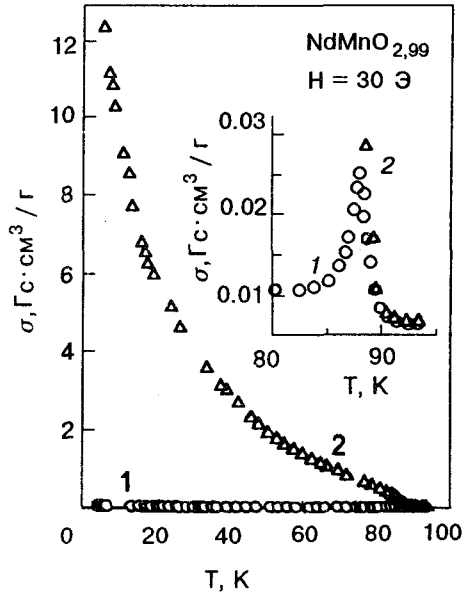

Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности $NdMnO_{2,99}$ при нагреве в поле 30 Э: после охлаждения при $H = 0$ (*1*); после охлаждения при $H = 30$ Э (*2*). На вставке показана зависимость $\sigma(T)$ для температур вблизи 90 К в увеличенном масштабе.

Эксперимент

Поликристаллические образцы ортоманганитов $RMnO_{3+x}$ (R = Nd, Eu, Gd, Tb, Dy) получены из смеси простых оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении. Температура синтеза в воздушной среде составляла 1 680 К. После синтеза образцы $RMnO_{3+x}$ отжигали в вакууме для уменьшения содержания кислорода, которое определяли с помощью иодометрического титрования. По результатам рентгеноструктурного анализа, образцы характеризовались орторомбически искаженной структурой перовскита с параметрами элементарной ячейки, близкими к значениям, полученным в работе [7]. Посторонние фазы не обнаружены. Пористость образцов не превышала 7%.

Измерения намагниченности выполнены на вибрационном магнитометре.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость остаточной намагниченности от температуры для соединений $NdMnO_{2,99}$, $EuMnO_{2,99}$ и $GdMnO_3$. Вблизи температур 88 К ($NdMnO_{2,99}$) и 49 К ($EuMnO_{2.99}$) остаточная намагниченность резко уменьшается, что указывает на фазовый переход. Напротив, в $GdMnO_3$ остаточная намагниченность при повышении температуры уменьшается плавно. Остаточная намагниченность $EuMnO_{2,99}$ при 4,2 К равна 2 Гс·см^3/г (или 0,091 μ_B /формульную единицу), что характерно для слабых ферромагнетиков. Спонтанная намагниченность этого соединения не может быть обусловлена примесью ионов Mn^{4+}, так как содержание кислорода меньше стехиометрического. Резкое увеличение спонтанной намагниченности в $NdMnO_{2,99}$ при понижении температуры, скорее всего, обусловлено вкладом неодимовой подрешетки. Основное состояние иона Eu^{3+} характеризуется суммарным моментом количества движения $J = 0$ и не дает вклад в намагниченность. Вблизи температур 88 К ($NdMnO_{2,99}$) и 49 К ($EuMnO_{2,99}$) на кривых зависимости намагниченности от температуры $\sigma(T)$ после охлаждения до 4,2 К при H = 0 наблюдался максимум намагниченности (рис. 2). В этом режиме измерений максимум намагниченности в $GdMnO_3$ не обнаружен (рис. 3). Максимум намагниченности в $GdMnO_3$ наблюдался при 6 К в режиме охлаждения в поле (рис. 3). Магнитная восприимчивость и гистерезис при 2 К в полях выше 5 кЭ возрастают (рис. 4), что характерно для метамагнитного фазового превращения I рода. При 4,2 К эффект выражен значительно слабее и при 6 К отсутствует.

Согласно нейтронографическим исследованиям, температура упорядочения моментов ионов Mn^{3+} в $TbMnO_3$ равна 40 К [6]. В $GdMnO_3$ эта температура не может быть ниже 40 К, так как температуры Нееля редкоземельных ортоферритов, ванади-

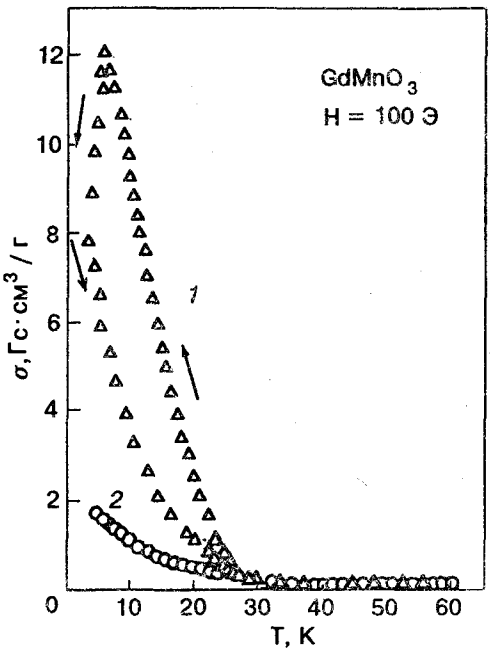

Рис. 3. Зависимость намагниченности $GdMnO_3$ от температуры: при охлаждении и последующем нагреве в поле $H = 100$ Э (направление изменения температуры указано стрелками) (*1*); при нагреве в поле 100 Э после охлаждения при $H = 0$ (*2*).

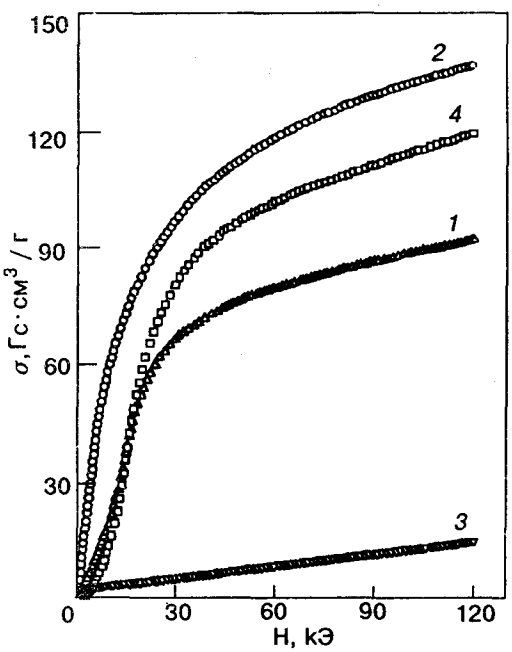

Рис. 5. Зависимость намагниченности соединений $EuMnO_{3,01}$ (*1*), $GdMnO_{3,01}$ (*2*), $TbMnO_{3,01}$ (*3*) и $DyMnO_{3,01}$ (*4*) от поля. Кривые *1–3* получены при 4,2 K, кривая *4* — при 2 K.

тов, титанатов и хромитов строго увеличиваются с ростом радиуса РЗИ. По-видимому, в $GdMnO_3$ при понижении температуры происходит размытый по температуре фазовый переход от антиферромагнитной спирали к слабому ферромагнетизму. Для уточнения природы перехода необходимы дальнейшие исследования.

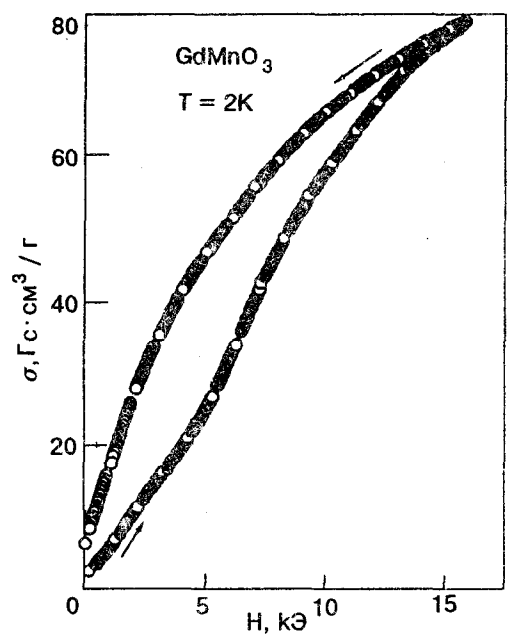

Рис. 4. Зависимость намагниченности $GdMnO_3$ от поля при 2 K.

Мы полагаем, что выше 6 K магнитные моменты ионов Gd^{3+} ориентируются противоположно магнитным моментам ионов Mn^{3+} вследствие отрицательного *f–d* обменного взаимодействия. Ниже 6 K начинается антиферромагнитное упорядочение в редкоземельной подрешетке. Это приводит к уменьшению остаточной намагниченности, так как магнитные моменты ионов Gd^{3+} значительно больше моментов Mn^{3+}. Внешнее магнитное поле индуцирует переход в ферромагнитное состояние в редкоземельной подрешетке, поскольку *f–f* обменное взаимодействие незначительно. Для сравнения можно отметить, что в $GdFeO_3$ такой переход наблюдался в поле 5 кЭ при температуре 1 K [8]. В ортоферрите гадолиния редкоземельная подрешетка упорядочивается при $T = 1{,}5$ K.

Увеличение содержания кислорода в ортоманганитах РЗИ приводит к уменьшению температур перехода в магнитоупорядоченное состояние. Для $EuMnO_{3,02}$ температура Нееля $T_N = 40$ K, а для $NdMnO_{3,04}$ — $T_N = 83$ K.

При исследовании манганитов диспрозия и тербия в интервале температур 2–300 K остаточная намагниченность не обнаружена. Магнитные свойства не зависят от магнитной предыстории. При температуре 2 и 4,2 K для $DyMnO_{3,01}$ были

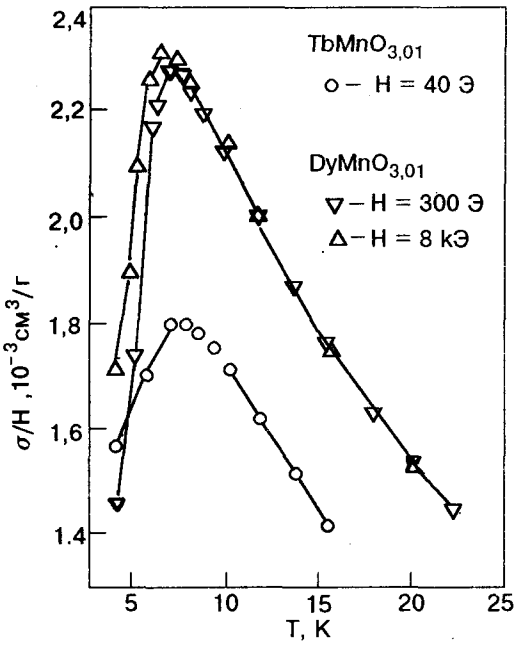

Рис. 6. Зависимости $(\sigma/H)(T)$ для $TbMnO_{3,01}$ в поле 40 Э и $DyMnO_{3,01}$ в полях 300 Э и 8 кЭ.

проведены измерения зависимостей $\sigma(H)$ в полях до 120 кЭ (рис. 5). В полях больших 7 кЭ при $T \leq 2$ K наблюдалось резкое возрастание намагниченности, что свидетельствует о метамагнитном поведении. На рис. 6 представлены зависимости $(\sigma/H)(T)$, полученные в полях 300 Э и 8 кЭ. При $T = 7$ K на кривых наблюдался максимум. При низких температурах ($T \leq 7$ K) отношение σ/H возрастает с ростом величины поля. Выше 7 K величина σ/H в полях до 20 кЭ постоянна, а затем уменьшается с увеличением поля. Максимум при 7 K не обнаружен в случае, когда измерения $\sigma(T)$ проводились в поле 120 кЭ. В этом случае зависимость $(\sigma/H)^{-1}(T)$ ниже 130 K нелинейна без резко выраженных аномалий.

По результатам измерений зависимости $\sigma(H)$ при 4,2 K образец $TbMnO_{3,01}$ также является метамагнетиком в полях больших 10 кЭ (рис. 5). Намагниченность этого соединения в высоких полях меньше, чем $DyMnO_{3,01}$. На рис. 6 представлена зависимость $(\sigma/H)(T)$ для $TbMnO_{3,01}$, полученная в поле 40 Э. Результаты измерений, выполненных в режиме нагрева и охлаждения, совпадают. При 7 K на кривых наблюдался довольно широкий максимум.

Согласно нейтронографическим исследованиям образца $TbMnO_3$ [6], магнитные моменты ионов Mn^{3+} упорядочиваются при 40 K, а магнитные моменты ионов Tb^{3+} — при 7 K. Полученные нами результаты соответствуют этим данным. Поскольку выше 7 K метамагнитный переход не наблюдался, можно заключить, что он обусловлен изменением магнитного порядка в редкоземельной подрешетке. Ориентационный переход, индуцированный полем (рис. 5), происходит в весьма значительном интервале полей. Максимум на зависимостях $(\sigma/H)(T)$ также нерезко выражен (рис. 6). Возможно, это связано с некоторым беспорядком в ориентации магнитных моментов Tb^{3+} и Dy^{3+} вследствие отклонения от стехиометрического состава.

1. B. Raveau, A. Haignan, and V. Caignoert, *J. Solid State Chem.* **117**, 424 (1995).
2. Z. Jirak, S. Krupička, Z. Simsa, M. Dloha, and S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1986).
3. И. О. Троянчук, *ЖЭТФ* **102**, 251 (1992).
4. L. O. Troyanchuk, S. N. Pastushonok, O. A. Novitskii, and V. I. Pavlov, *J. Magn. Magn. Mater.* **124**, 55 (1993).
5. R. Pauthenet and C. Veyret, *J. Phys. (Paris)* **31**, 65 (1970).
6. S. Quezel, F. Tcheou, and Z. Rossat-Mignod, *Physica* B+C **86–88**, 916 (1977).
7. V. E. Wood, A. E. Austin, and E. W. Collings, *J. Phys. Chem. Sol.* **34**, 859 (1973).
8. J. P. Cashion, A. H. Cooke, D. M. Martin, and M. R. Wells, *J. Appl. Phys.* **41**, 1193 (1970).

Metamagnetism in perovskites $RMnO_{3+x}$ (R = Gd, Tb, Dy)

I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, H. Szymczak, and A. Nabialek

A magnetic study of perovskites $RMnO_{3+x}$ (R = Nd, Eu, Gd, Tb, Dy) is reported. $NdMnO_{2,99}$ and $EuMnO_{2,99}$ are weak ferromagnets with T_N = 88 and 49 K, respectively. It is shown that $GdMnO_3$ undergoes transition from antiferromagnetic to weak ferromagnetic state on cooling. The antiferromagnetic ordering of the magnetic moments in the Gd sublattice is found to occur below 6 K, while those in the Tb and Dy sublattices in $TbMnO_{3,01}$ and $DyMnO_{3,01}$ are ordered below 7 K. The external field induces an antiferromagnet-ferromagnet transition in the rare-earth sublattices. The critical fields for $GdMnO_3$, $TbMnO_{3,01}$, and $DyMnO_{3,01}$ are 5, 10, and 7 kOe, respectively.