

# Магнитные фазовые превращения в $A_{1-x}Ca_xMnO_3$ ( $A = Nd, Bi, Sm, Eu, Tb$ )

И. О. Троянчук, Н. В. Самсоненко, Т. К. Соловых

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

В. А. Сиренко

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,  
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47*

Г. Шимчак, А. Набялек

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

Статья поступила в редакцию 11 марта 1997 г., после переработки 5 мая 1997 г.

Установлено, что во внешнем магнитном поле  $Nd_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$  при 4,2 К переходит из диэлектрического антиферромагнитного состояния в проводящее ферромагнитное с уменьшением объема образца на 0,1%. Замещение ионов Nd на ионы Bi приводит к стабилизации антиферромагнитного состояния, а замещение на ионы Sm и Eu ведет к появлению свойств, присущих спиновым стеклам.

Встановлено, що у зовнішньому магнітному полі  $Nd_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$  при 4,2 К переходить із діелектричного антиферомагнітного стану у провідне феромагнітне із зменшенням об'єму зразка на 0,1%. Заміщення іонів Nd на іони Bi призводить до стабілізації антиферомагнітного стану, а заміщення на іони Sm і Eu веде до появи властивостей, які присущі спіновому склу.

PACS: 75.30.K, 75.50.E, **75.80.+q**

## Введение

В работах [1–3] показано, что соединения  $R_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $0,3 \leq x \leq 0,5$ ) и  $R_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  во внешнем магнитном поле претерпевают метамагнитный переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. При переходе электропроводность уменьшается на 6–8 порядков и соединение становится металлом. Переход необратим ниже 30 К. Полагают [1–3], что переход обусловлен «плавлением» под воздействием магнитного поля зарядово-упорядоченной фазы. В антиферромагнитном состоянии ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  структурно упорядочены в отношении 1:1, тогда как в ферромагнитном разупорядочены. При метамагнитном переходе проигрыш в энергии вследствие разупорядочения ионов и орбиталей компенсируется выигрышем при стабилизации металлического и ферромагнитного состояний во внешнем магнитном поле. Кроме того,

антиферромагнитная фаза характеризуется меньшими структурными искажениями. В [4] предложен другой механизм этого явления, основанный на индуцированных полем магнитных состояниях типа «ферронов».

В настоящей работе сообщаются результаты исследования свойств образцов  $A_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$  ( $A = Nd, Bi, Eu, Sm$ ) в магнитных полях до 120 кЭ.

## Эксперимент

Образцы получены из простых оксидов квалификации ОСЧ по обычной керамической технологии. Окончательный синтез проведен при температуре 1720 К. Для получения стехиометрических образцов охлаждение проводилось медленно со скоростью 100 К/ч.

Измерения намагниченности проведены на вибрационном магнитометре, магнитострикция измерялась методом тензометрических датчиков,

электропроводность — обычным четырехконтактным методом и модуль Юнга — резонансным методом.

### Результаты и обсуждение

Установлено, что при легировании  $\text{NdMnO}_3$  ионами Са слабоферромагнитное состояние типа Дзялошинского—Мория переходит в ферромагнитное при концентрации Са  $x = 0,2$  с увеличением критической температуры от 89 до 128 К (рис. 1). При дальнейшем увеличении содержания Са намагниченность уменьшается и соединение при  $x = 0,4$  является антиферромагнитным. Качественно аналогичное поведение наблюдалось и для  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (рис. 1). Однако намагниченность образцов с  $x = 0,2$  европиевой серии ниже, чем следует ожидать в случае ферромагнитного упорядочения ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  (суммарный орбитальный момент  $\text{Eu}^{3+}$  равен нулю, и вкладом редкоземельной подрешетки в намагниченность можно пренебречь). Напротив, намагниченность европиевых соединений с  $x = 0,3$  и  $0,4$  больше намагниченности аналогичных неодимовых.

На рис. 2 представлены температурные зависимости намагниченности в поле 200 Э образцов  $(\text{Nd}_{0,45}\text{Bi}_{0,15})\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Nd, Sm}$ ). При низких температурах намагниченность самариевого образца значительно выше, а висмутового

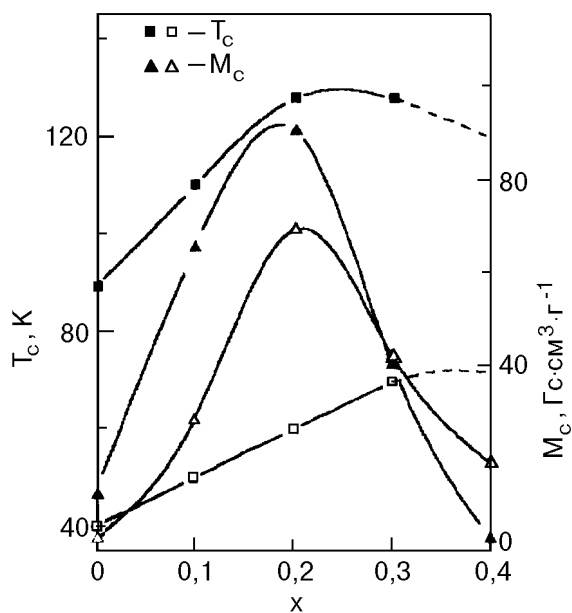


Рис. 1. Концентрационная зависимость спонтанной намагниченности  $M_c$  и критической температуры  $T_c$  в соединениях  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ) и  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $\triangle$ ,  $\square$ ). При температурах ниже штриховой линии намагниченность зависит от магнитной предыстории.

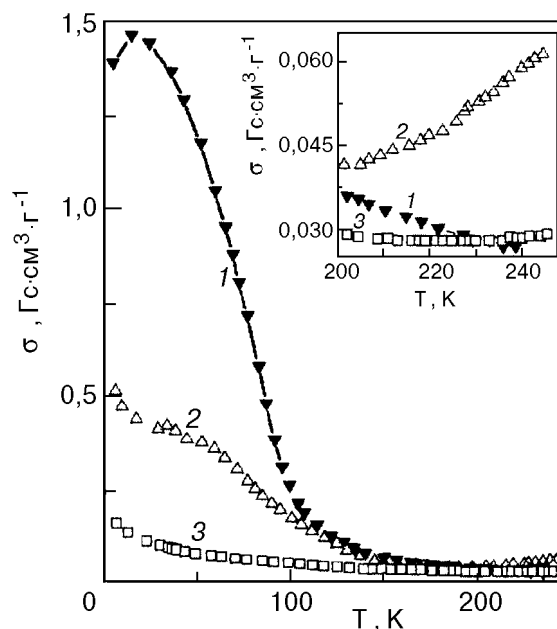


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности  $\text{Sm}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  (1),  $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  (2) и  $(\text{Nd}_{0,45}\text{Bi}_{0,15})\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  (3) в поле 200 Э (охлаждение при  $H = 200$  Э). На вставке показано поведение  $\sigma(T)$  при температурах выше 200 К.

значительно ниже, чем неодимового. Выше 200 К намагниченность неодимового и Bi-содержащего образцов возрастает с температурой. Такое поведение наблюдалось для  $\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  и, согласно [1,2], обусловлено зарядовым упорядочением, которое ведет к антиферромагнетизму. При 4,2 К внешнее магнитное поле индуцирует в  $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$

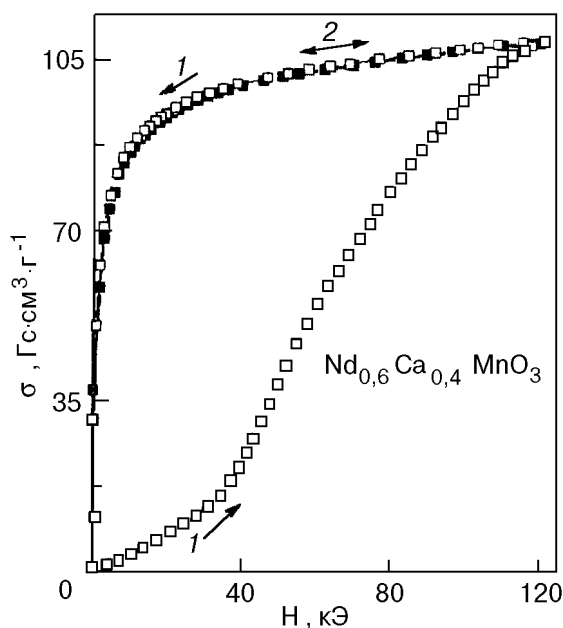


Рис. 3. Зависимость намагниченности от поля  $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  при 4,2 К: первый цикл измерений (1); второй цикл (2).

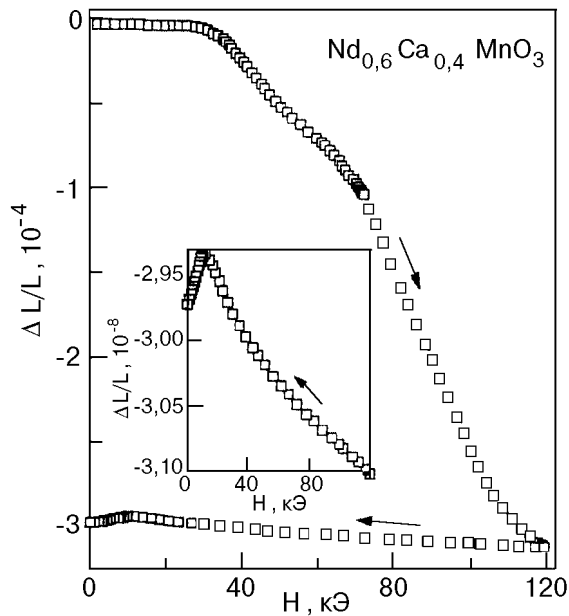


Рис. 4. Изотермы магнитострикции  $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  при 4,2 К.

переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние (рис. 3). Переход начинается в полях выше 30 кЭ. Превращение необратимо и для обратного перехода в антиферромагнитное состояние необходим отогрев выше 50 К. Переход сопровождается отрицательной стрижией приблизительно на 0,1% от объема образца ( $3\Delta L/L \approx \Delta V/V$ ) (рис. 4). В интервале полей 30–120 кЭ удельное сопротивление уменьшается от  $10^6$  до  $10^{-2}$  Ом·см. Проводящее состояние стабильно при снятии поля. В об-

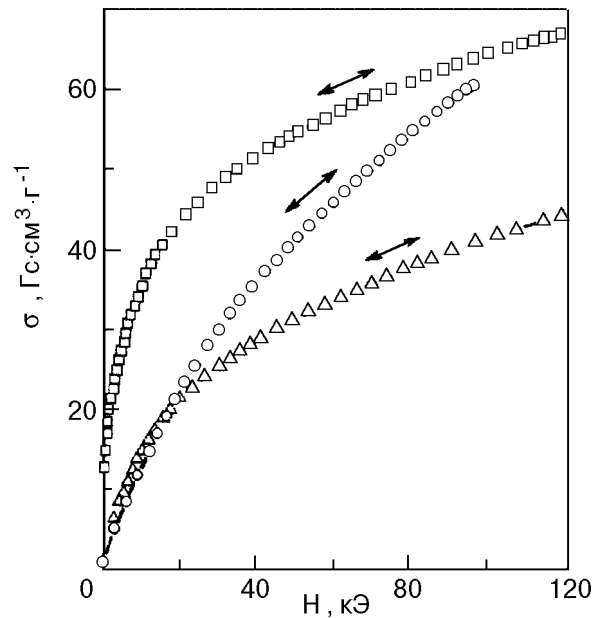


Рис. 6. Изотермы намагниченности при 4,2 К образцов  $\text{Sm}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  ( $\Delta$ ) и  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  при  $x=0,3$  ( $\square$ ) и 0,4 ( $\circ$ ).

разце  $(\text{Nd}_{0,45}\text{Bi}_{0,15})\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  переход сдвигается в область более высоких полей и также необратим по полю (рис. 5). В  $(\text{Nd}_{0,3}\text{Bi}_{0,3})\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  метамгнитные фазовые превращения вплоть до 120 кЭ не наблюдались (рис. 5).

Иное поведение обнаружено в системах  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (рис. 6). В этих соединениях намагниченность нелинейно увеличивается с увеличением поля, как это обычно происходит в суперпарамагнетиках или

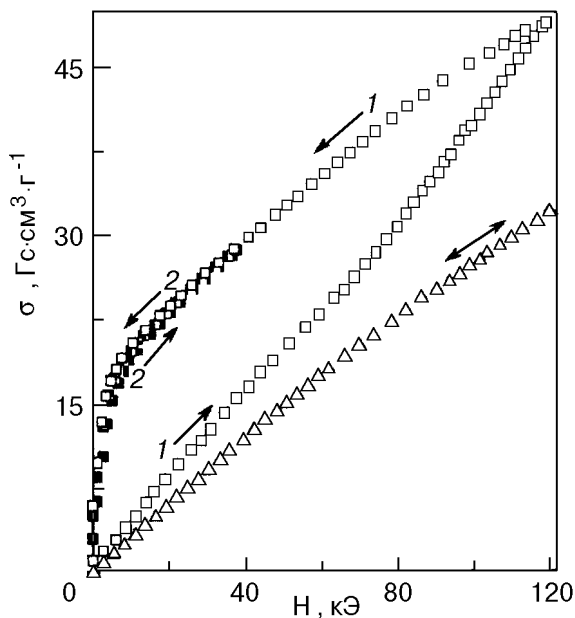


Рис. 5. Изотермы намагниченности при 4,2 К образцов  $(\text{Nd}_{0,3}\text{Bi}_{0,3})\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  ( $\Delta$ ) и  $(\text{Nd}_{0,45}\text{Bi}_{0,15})\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ): первый цикл измерений (1); второй цикл (2).

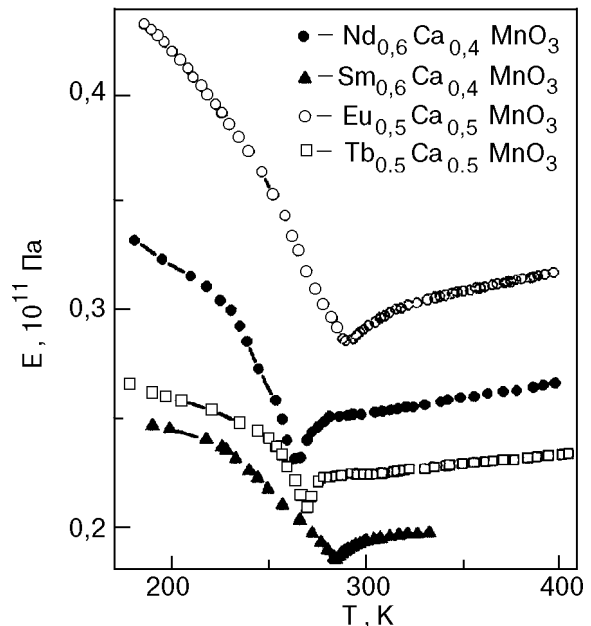


Рис. 7. Температурная зависимость модуля Юнга соединений  $\text{A}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и  $\text{A}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Eu}, \text{Tb}$ ).

спиновых стеклах. С увеличением содержания кальция намагниченность уменьшается.

Измерения модуля Юнга выявили кристаллоструктурный фазовый переход при температурах незначительно ниже комнатной (рис. 7). Температура перехода незначительно меняется с изменением состава. В  $\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  упорядочиваются при  $T = 250$  К [2]. Вблизи 250 К намагниченность  $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  (рис. 2) максимальна, как и  $\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  [2]. Следовательно, можно предположить, что переход вблизи комнатной температуры в самариевых и европиевых образцах также обусловлен упорядочением ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Как и в  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , упорядочение происходит в широком интервале значений концентрации ионов кальция, что ведет к падению спонтанной намагниченности в соединениях с  $x > 0,2$ .

Однако магнитные свойства соединений  $\text{A}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Bi}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}$ ) принципиально отличаются. В Bi-содержащих образцах стабилизируются антиферромагнитные обменные взаимодействия и почти нет ферромагнитных кластеров (рис. 5). В  $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  антиферромагнитная структура стабильна ниже 30 кЭ (рис. 3), а Eu- и Sm-содержащие соединения проявляют свойства спиновых стекол. Поэтому мы полагаем, что  $\text{Sm}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  и  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  состоят из мелких антиферромагнитных и ферромагнитных кластеров. Магнитная структура антиферромагнитных кластеров стабильна в полях до 120 кЭ. Химический анализ не выявил значительных отклонений от стехиометрии в

образцах на основе самария и европия. Следовательно, изменение свойств в ряду  $\text{A}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}$ ) обусловлено увеличением несоответствия между ионными радиусами марганца и редкоземельного иона. По-видимому, система не сохраняет строго гомогенный состав, а разбивается на микродомены с различным типом кристаллической структуры.

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований республики Беларусь (проект Ф96-135) и Комитетом научных исследований Польши (KBN грант 2 РОЗВ 09512).

1. A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **373**, 407 (1995).
2. Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5108 (1995).
3. M. R. Lees, J. Barrat, G. Balakrishnan, D. McPaul, and M. Yethiraj, *Phys. Rev.* **B52**, R4303 (1995).
4. Э. Л. Нараев, *УФН* **166**, 833 (1996).

### Magnetic field induced phase transition in $\text{A}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ( $\text{A} = \text{Nd}, \text{Bi}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ )

I. O. Troyanchuk, N. V. Samsonenko,  
T. K. Solovykh, V. A. Sirenko,  
H. Szymczak, and A. Nabialek

Study of  $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  shows that the system in external magnetic field at 4.2 K undergoes an insulating antiferromagnetic – conducting ferromagnetic transition accompanied by the 0.1% decrease in the sample volume. Substitution Nd ions for the Bi ones results in the antiferromagnetic state stabilization while Eu and Sm substitution gives rise to the properties inherent in spin glasses.