

# Магнитные свойства катион-дефицитных манганитов $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$

© И.О. Троянчук

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

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

(Поступила в Редакцию 17 мая 2005 г.)

В окончательной редакции 12 сентября 2005 г.)

Проведены рентгеноструктурные и магнитные исследования системы  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$  при изменении содержания кислорода в интервале  $2.84 < x < 2.93$ . Образец  $x = 2.84$  вблизи  $T = 1050$  К претерпевает фазовый переход 1 рода, тогда как при  $x = 2.93$  аномалия упругих свойств свидетельствует о переходе вблизи  $T \approx 500$  К. Предполагается, что переходы обусловлены кооперативным упорядочением  $e_g$ -орбиталей марганца такого же типа, как и в стехиометрическом  $\text{NdMnO}_3$ . Состав  $x = 2.85$  является антиферромагнетиком с  $T_N = 85$  К, тогда как в составах  $x = 2.90$  и  $2.93$  магнитные свойства указывают на сосуществование антиферромагнитной и ферромагнитной компонент. Магнитное взаимодействие между ферромагнитными и антиферромагнитными областями проявляется в том, что магнитный момент ориентируется противоположно внешнему магнитному полю. Свойства образцов находятся в соответствии с гипотезой, согласно которой часть ионов неодима (до 5%) может быть замещена ионами марганца.

Работа поддержана Белорусским фондом фундаментальных исследований (проект № Ф05-038).

PACS: 75.25.+z, 75.47.Lx

Интерес к свойствам манганитов обусловлен наличием в них сильно выраженной корреляции между кристаллической структурой, магнитными, диэлектрическими и транспортными свойствами [1,2]. Магнитными свойствами манганитов можно управлять путем замещения ионов  $\text{La}^{3+}$  на щелочноземельные  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . При этом часть ионов марганца переходит в четырехвалентное состояние, и свойства соединений радикально меняются. Другой путь химического управления свойствами манганитов связан с изменением концентрации кислорода, которую в манганитах  $\text{AMnO}_x$  можно менять в пределах от 2.5 до 3.3 [3].

Соединение  $\text{LaMnO}_3$  является орбитально упорядоченным антиферромагнитным диэлектриком. Температура магнитного упорядочения составляет 141 К, тогда как орбитального — 750 К [3,4]. Согласно [3], антиферромагнитное упорядочение  $d_{z^2}$  орбиталей ионов  $\text{Mn}^{3+}$  определяет А-тип антиферромагнитного упорядочения. С уменьшением радиуса редкоземельного иона температура антиферромагнитного упорядочения уменьшается, а орбитального — увеличивается [5–7]. При окислении  $\text{LaMnO}_3$  появляются вакансии по лантану и марганцу и сверхстехиометрический кислород. При этом часть ионов марганца переходит в четырехвалентное состояние. Появление четырехвалентного марганца ведет к снятию ян-теллеровских искажений и развитию ферромагнитной компоненты [3]. Состав  $\text{LaMnO}_{3.07}$  является ферромагнитным диэлектриком. При  $x = 3.15$  появляются спин-стекольные свойства [3].

Однако нестехиометрия может реализоваться не только по кислороду, но и по катионам. Составы  $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$  по мере увеличения содержания кислорода испытывают последовательность переходов орбитально упорядоченный антиферромагнетик ( $x = 2.82$ )–ферромагнитный диэлектрик ( $x \sim 2.9$ )–ферромагнитный металл

( $x > 2.91$ ) [5]. Нестехиометрия по катионам была обнаружена также в системах  $\text{Pr-Mn-O}$  [6] и  $\text{Nd-Mn-O}$  [7]. Нейтронографические исследования выявили наличие как антиферромагнитной, так и ферромагнитной компонент в составе  $\text{Pr}_{0.9}\text{MnO}_x$  [8]. При рентгенофазовом исследовании системы  $\text{Nd-Mn-O}$  в зависимости от условий получения и отношения  $\text{Nd/Mn}$  [7] предполагалось, что максимальный дефицит ионов неодима должен соответствовать составу  $\text{Nd}_{0.87}\text{MnO}_x$ , что очень близко к дефициту лантана в системе  $\text{La-Mn-O}$  [9,10]. Однако о магнитных свойствах и наличии орбитального упорядочения в Nd-дефицитных манганитах в литературе данных не имеется, хотя твердые растворы  $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) проявляют ряд интересных фазовых превращений, в том числе и связанных с наличием в них магнитоактивного иона Nd [11–13]. Поэтому мы исследовали фазовые превращения в системе  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$  по мере возрастания содержания кислорода. В настоящей работе обнаружены кристаллоструктурные фазовые превращения, скорее всего, связанные с орбитальным упорядочением, и показано, что по мере возрастания содержания кислорода постепенно развивается ферромагнитное состояние, причем ионы неодима сильно влияют на низкотемпературное магнитное поведение вследствие реализации обменно связанного двухфазного магнитного состояния.

## 1. Эксперимент

Образцы состава  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$  и  $\text{Nd}_{0.85}\text{MnO}_x$  были получены из оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , смешанных в желаемом соотношении, по обычной керамической технологии. Спекание проведено при  $T = 1573$  К на воздухе. Чтобы увеличить содержание кислорода, образцы медленно охлаждались до комнатной температуры в печи.

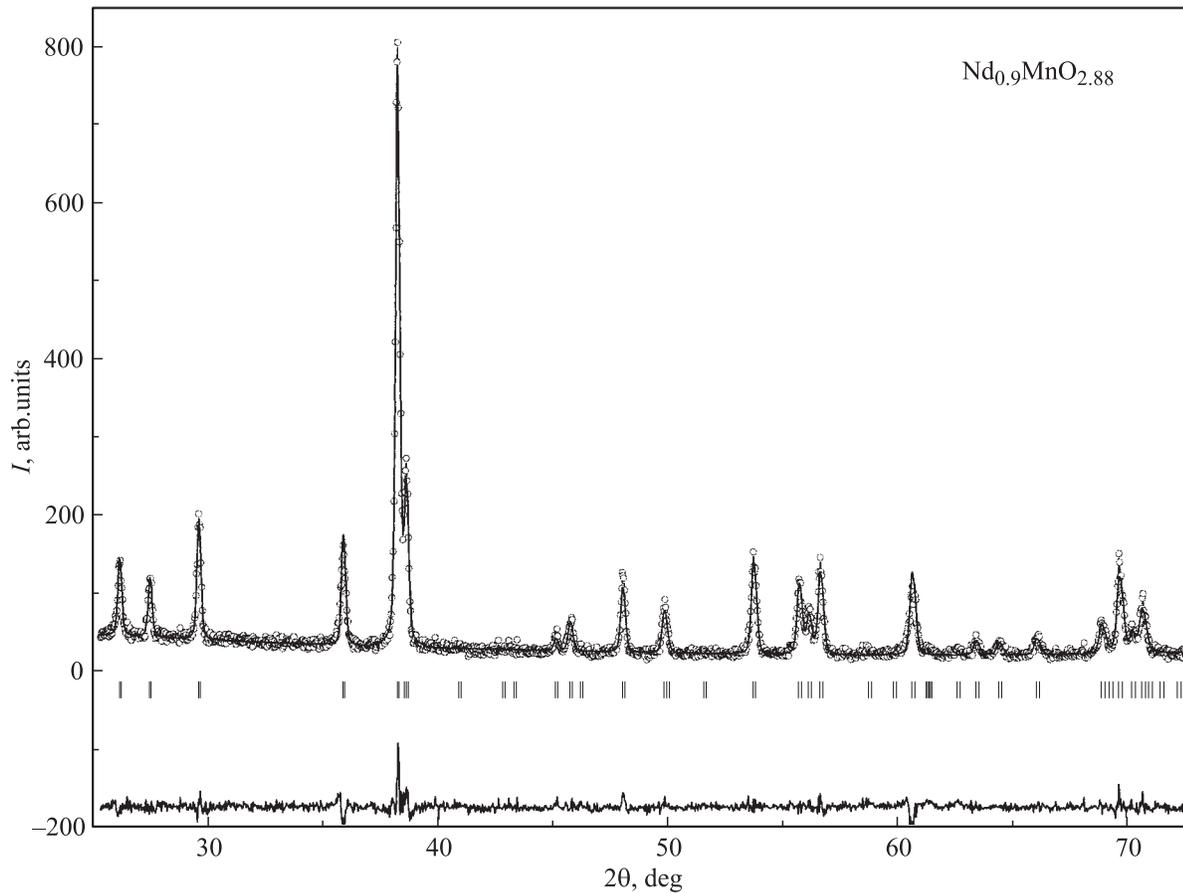


Рис. 1. Экспериментальный и рассчитанный профили рентгенограммы состава  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.88}$ .

Восстановление  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$  до оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}$  показало, что потеря массы соответствует химическому составу  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.93}$ .

На рентгенограмме образца  $\text{Nd}_{0.85}\text{MnO}_x$  помимо рефлексов основной перовскитной фазы были обнаружены слабые рефлексы, которые обусловлены примесной фазой  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Поэтому эта система в дальнейшем не исследовалась.

Образцы системы  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$  были получены путем восстановления в кварцевых ампулах в присутствии металлического тантала при  $T = 1273$  К или окисления исходного состава  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.93}$  на воздухе при 1173 К. Для гомогенизации по кислороду отжиг проводился в течение длительного времени. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{Co-K}_\alpha$ -излучении. Параметры элементарных ячеек рассчитаны с помощью программы Fullprof. Дифференциальный термический анализ был выполнен на воздухе при нагреве (охлаждении) со скоростью 10 К/мин. Температурные и полевые зависимости намагниченности исследованы на коммерческом вибрационном магнитометре QI-3001, упругие свойства — резонансным методом на звуковых частотах. Электропроводность измерялась стандартным четырехконтактным методом с использованием индиевых контактов, нанесенных ультразвуковым методом.

## 2. Результаты и обсуждение

Согласно результатам рентгенофазового анализа, все образцы  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$  в интервале концентраций  $2.84 \leq x \leq 2.93$  являются однофазными перовскитами. Расчет параметров элементарной ячейки проведен в пространственной группе  $Pbnm$ . На рис. 1 представлены измеренный и рассчитанный профили рентгенограммы состава  $x = 2.88$ . Аналогичные результаты получены и для других образцов. В таблице представлены параметры элементарной ячейки всех составов. С увеличением содержания кислорода наблюдалось уменьшение объема элементарной ячейки, что объясняется появлением ионов четырехвалентного марганца, ионный радиус которого значительно меньше, чем у трехва-

Параметры элементарных ячеек составов  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$

Состав	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.93}$	5.775	7.560	5.411	236.239
$\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.90}$	5.778	7.571	5.417	236.968
$\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.88}$	5.811	7.555	5.416	237.774
$\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.85}$	5.836	7.551	5.420	238.847
$\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.84}$	5.837	7.552	5.421	238.963

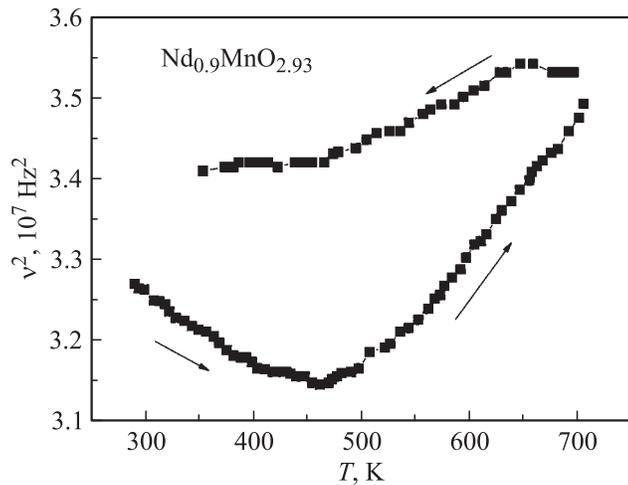


Рис. 2. Зависимость квадрата резонансной частоты (пропорционален модулю Юнга) от температуры состава  $Nd_{0.9}MnO_{2.93}$ .

лентного. Наблюдалось некоторое уменьшение величины кристаллоструктурных искажений, однако образцы оставались в так называемой  $O^1$ -орторомбической фазе ( $c\sqrt{2} < a < b$ ), для которой, согласно рассмотрению Гуденафа, характерно наличие кооперативного орбитального упорядочения, обусловленного эффектом

Яна-Теллера [3]. При увеличении температуры кооперативные ян-теллеровские искажения должны сниматься как фазовый переход 1 рода [14,15]. Действительно, дифференциальный термический анализ показал выделение скрытой теплоты вблизи  $T \approx 1050$  К для состава  $x = 2.84$ .

В составе  $NdMnO_3$  при содержании кислорода, близком к стехиометрическому, аналогичный ян-теллеровский переход был выявлен методами рентгеноструктурного анализа и дилатометрии в интервале 1000–1200 К [16,17]. Согласно нейтронографическим исследованиям [18], в  $NdMnO_3$  происходит антиферродисторсионное упорядочение  $d_{z^2}$  орбиталей, как и в  $LaMnO_3$ . Сходство рентгеноструктурных данных по  $Nd_{0.9}MnO_x$  и  $NdMnO_3$  позволяет высказать предположение о том, что и в  $Nd_{0.9}MnO_x$  происходит такого же типа орбитальное упорядочение.

В наиболее окисленном составе  $x = 2.93$  не удалось зафиксировать выделения теплоты, связанной с фазовым превращением. Однако размытый по температуре минимум модуля Юнга вблизи  $T = 500$  К был выявлен методом измерения упругих свойств на низких частотах (рис. 2). Следует отметить, что резонансная частота сильно зависела от предыстории образца, что, возможно, связано с пространственными неоднородностями орбитального упорядочения. По-видимому, такие

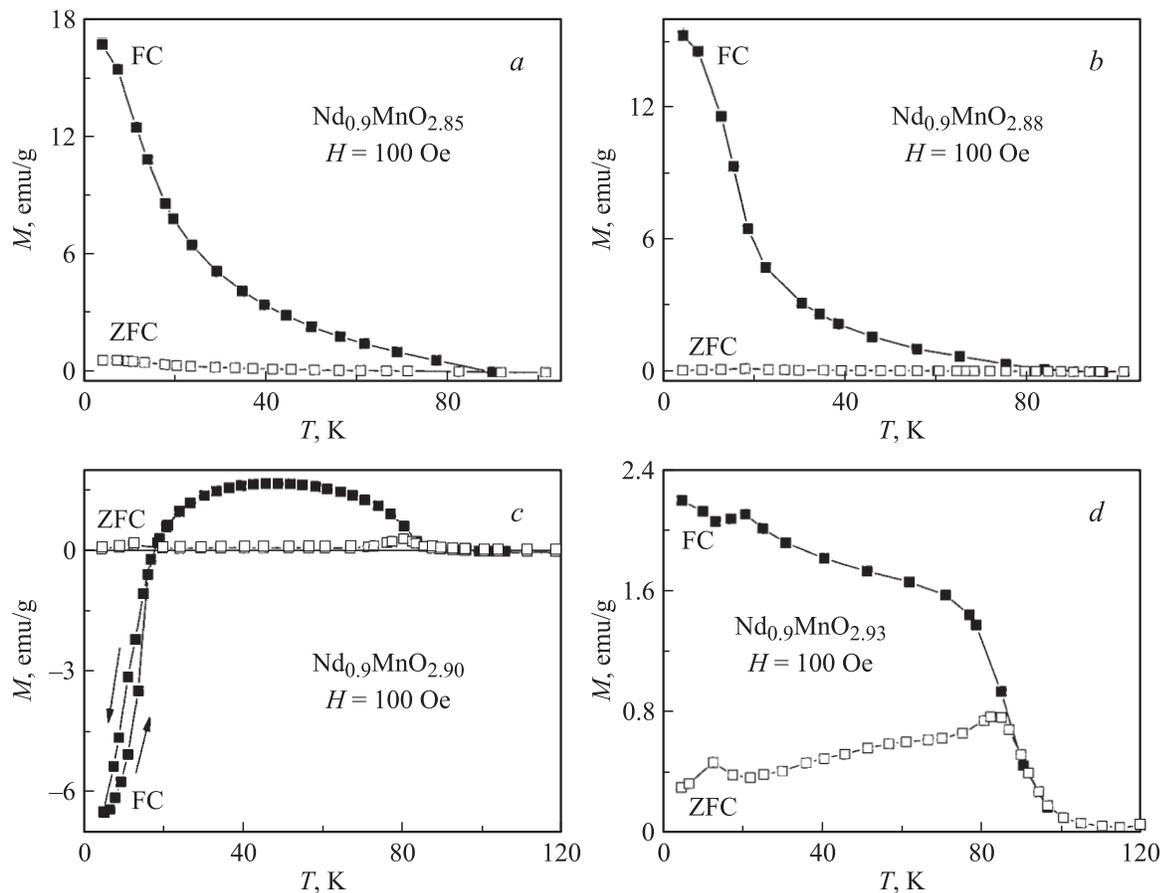
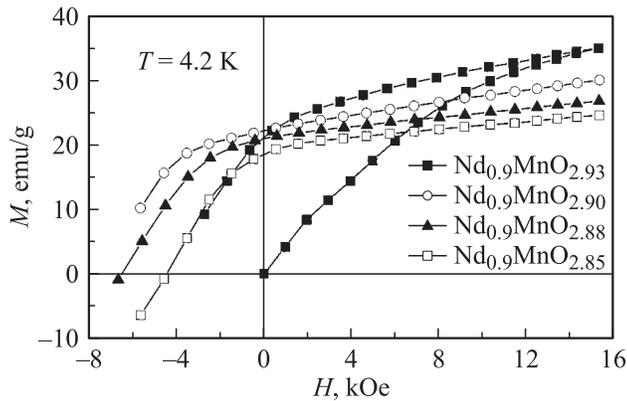


Рис. 3. ZFC и FC намагниченности  $Nd_{0.9}MnO_x$ , измеренные во внешнем магнитном поле 100 Ое.



**Рис. 4.** Зависимость намагниченности от поля при температуре жидкого гелия. Данные для образца  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.93}$  получены после охлаждения без поля, тогда как для остальных образцов — после охлаждения в поле 15 кОе.

неоднородности не позволили выявить этот переход методом дифференциального термического анализа. Неоднородности связаны с областями, в которых содержание не ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{4+}$  несколько больше или меньше по сравнению со средним значением по образцу. Эти неоднородности должны наиболее сильно проявляться вблизи перколяционного порога разрушения кооперативного орбитального упорядочения. Например, в  $\text{Pr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  исследования методом резонансной рентгеновской спектроскопии также выявили сильно размытый по температуре переход в орбитально упорядоченное состояние [19]. Этот состав по концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  находится на границе между орбитально и зарядово упорядоченными фазами.

На рис. 3 представлены результаты измерения намагниченности при нагреве в слабом поле 100 Ое после охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC). Из рисунка видно, что для образца  $x = 2.85$  кривые ZFC и FC расходятся при температуре около 85 К, причем ZFC намагниченность слабо зависит от температуры, тогда как FC намагниченность показывает сильное уменьшение с ростом температуры.

Переход к составу  $x = 2.88$  почти не изменяет характера кривых ZFC и FC, однако температура, при которой эти кривые расходятся, несколько понижается. Радикальное изменение свойств наблюдалось в составе  $x = 2.90$ . При низкой температуре FC намагниченность принимала направление, противоположное направлению внешнего магнитного поля, причем в области низких температур наблюдался гистерезис, что свидетельствует о фазовом превращении 1 рода. Температура перехода в парамагнитное состояние изменилась слабо и составила 82 К. При дальнейшем увеличении содержания кислорода аномального поведения в области низких температур не наблюдалось, величина намагниченности ZFC возрастала, что могло быть обусловлено уменьшением магнитной анизотропии, и точка перехода в парамагнитное состояние возрастала до 95 К.

На рис. 4 представлены результаты измерения полевых зависимостей намагниченности. С увеличением содержания кислорода наблюдалось увеличение намагниченности, коэрцитивная сила сначала возрастала, а затем убывала. Из полученных результатов определить спонтанную намагниченность не представляется возможным, так как в полях до 16 кОе не наблюдалось насыщения намагниченности, что свидетельствует о большой величине магнитной анизотропии.

Полученные результаты исследования фазового состава манганитов с номинальной химической формулой  $\text{Nd}_{0.85}\text{MnO}_x$  и  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$  согласуются с данными работы [7], согласно которым предел образования твердых растворов соответствует составу  $\text{Nd}_{0.88}\text{MnO}_x$ . Существуют различные точки зрения на механизм реализации нестехиометрии по катионам в манганитах [3,7,20]. Нам кажется более предпочтительной точка зрения, согласно которой небольшая часть ионов лантаноида может замещаться ионами трехвалентного марганца. Вхождение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в А-позиции перовскита может быть обусловлено ян-теллеровской природой этого иона. Перовскитные фазы типа  $(\text{CaMn}_3)\text{MnO}_{12}$  и  $(\text{NdMn}_3)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , в которых 75% А-позиций структуры перовскита  $\text{ABO}_3$  занято ионами  $\text{Mn}^{3+}$ , были получены как в условиях синтеза при высоких давлениях, так и при низкотемпературном синтезе при нормальном давлении [21,22].

В случае замещения ионов неодима на марганец номинальный состав  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.84}$  должен приблизительно соответствовать фактическому заполнению разными ионами кристаллоструктурных позиций  $(\text{Nd}_{0.95}^{3+}\text{Mn}_{0.05}^{3+})\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ . Поскольку в этом случае вся В-подрешетка перовскита  $\text{ABO}_3$  заполнена ионами  $\text{Mn}^{3+}$ , свойства максимально восстановленного состава  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.84}$  должны быть близкими к свойствам  $\text{NdMnO}_3$ . Действительно, это наблюдалось при исследовании магнитных свойств. Сравним магнитные свойства и кристаллическую структуру  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.85}$  и состава, близкого к стехиометрии  $\text{NdMnO}_3$ . Соединение  $\text{NdMnO}_3$  претерпевает переход орбитальный порядок–беспорядок при температуре 1000–1200 К [16,17]. Согласно нашим данным, аналогичный переход происходит в  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.84}$  вблизи  $T \approx 1050$  К. Магнитные свойства этих соединений также близки. В  $\text{NdMnO}_3$  магнитное упорядочение происходит при  $T = 86$  К [20,21], тогда как в  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.85}$  при  $T = 85$  К (рис. 3). Согласно [23,24],  $\text{NdMnO}_3$  является слабым ферромагнетиком, в котором ионы неодима упорядочиваются протиположно магнитным моментам ионов  $\text{Mn}^{3+}$  вследствие относительно сильного  $f-d$ -обменного взаимодействия. Именно вкладом неодима объясняется относительно большая величина спонтанной намагниченности  $\text{NdMnO}_3$  и  $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{2.84}$ . При окислении образцов в А-позиции перовскита  $\text{ABO}_3$  появляются вакансии, а в В-позиции часть ионов трехвалентного марганца переходит в четырехвалентное состояние. Появление ионов разновалентного марганца должно способствовать развитию ферромагнитного состояния.

С увеличением содержания кислорода намагниченность в области низких температур становится отрицательной (рис. 3). Чтобы объяснить этот факт, обратимся к магнитным свойствам  $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$  [13]. В этой системе также при концентрации ионов  $Ca^{2+}(Mn^{4+})$  6–10% наблюдалось аналогичное поведение намагниченности. Отрицательная намагниченность в небольших внешних магнитных полях наблюдалась также в других неодимсодержащих системах  $Nd(Mn_{0.9}Me_{0.1})O_3$  ( $Me = Fe, Cr, Al, Ti$ ) [23] и  $NdMnO_{3.1}$  [12]. Было проведено исследование методом дифракции нейтронов [13], малоуглового рассеяния нейтронов [12] и рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма на ионах марганца и неодима [25]. Было показано, что в этих составах сосуществуют две магнитные фазы — антиферромагнитная и ферромагнитная. Сосуществование двух обменно связанных ферромагнитной и антиферромагнитной фаз является необходимым условием для проявления этого эффекта [13]. В антиферромагнитной фазе  $f-d$ -обмен между ионами марганца и неодима отрицательный, тогда как в ферромагнитной фазе он положителен. Обе фазы взаимодействуют друг с другом, и при некоторой температуре основное состояние иона  $Nd^{3+}$  становится вырожденным, что приводит к изменению ориентации магнитного момента иона неодима на противоположную по отношению к магнитному моменту марганцевой подрешетки. При этом происходит также переориентация магнитных моментов ферромагнитной фазы по отношению к внешнему магнитному полю, так как обе фазы обменно связаны. При низких температурах, когда намагниченность становится отрицательной, магнитные моменты антиферромагнитной и ферромагнитной фаз направлены против поля, тогда как при высоких температурах вблизи температуры магнитного упорядочения магнитные моменты обеих фаз ориентируются по полю. При дальнейшем увеличении концентрации ионов кислорода вклад от ферромагнитной фазы становился преобладающим, и аномальное поведение в области низких температур не наблюдалось.

## Список литературы

- [1] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
- [2] E. Dagotto, T. Hata, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [3] E. Topfer, J.B. Goodenough. Chem. Mater. **9**, 1467 (1997).
- [4] C. Ritter, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, S. Oseroff, S.-W. Cheong. Phys. Rev. B **56**, 8902 (1997).
- [5] I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko, M. Tovar, H. Szymczak, K. Bärner. Phys. Rev. B **69**, 054432 (2004).
- [6] E. Pollert, Z. Jirak. J. Solid State Chem. **35**, 262 (1980).
- [7] E.T. Maguire, A.M. Coats, J.M.S. Skakle, A.R. West. J. Mater. Chem. **9**, 1337 (1999).
- [8] Z. Jirak, J. Heitmanek, E. Pollert, M. Marysko, M. Dlouha, S. Vratislav. J. Appl. Phys. **81**, 5790 (1997).
- [9] P.A. Roy, C.R. Sankar, S.K. Date. J. Phys.: Condens. Matter **14**, L663 (2002).
- [10] G. Dezanneau, O. Isnard, H. Roussel, A. Sin, M. Audier, H. Vincent. Crystal Engineering **5**, 347 (2002).
- [11] I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko, G.M. Chobot, A.I. Kurbakov, A.N. Vasil'ev, V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, M.Yu. Shvedun, H. Szymczak, R. Szymczak. J. Phys.: Condens. Matter **15**, 8865 (2003).
- [12] F. Bartolome, J. Bartolome, J. Campo. Physica B **312/313**, 769 (2002).
- [13] V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, A.I. Kurbakov, H. Gamari-Seale, V.V. Eremenko, H. Szymczak, R. Szymczak. J. Magn. Magn. Mater. **288**, 224 (2005).
- [14] T. Chatterji, F. Fauth, B. Ouladdiaf, P. Mandal, B. Gosh. Phys. Rev. B **68**, 052406 (2003).
- [15] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudeden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **57**, 6, R3189 (1998).
- [16] N.V. Kasper, I.O. Troyanchuk. J. Phys. Chem. Solids **57**, 11, 1601 (1996).
- [17] G. Maris, V. Volotchaev, T.T.M. Palstra. New Journal of Physics **6**, 153 (2004).
- [18] A. Munoz, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, J.L. Garcia-Munoz, M.T. Fernandez-Diaz. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 1361 (2000).
- [19] M. Zimmermann, C.S. Nelson, Y.-J. Kim, J.P. Hill, D. Gibbs, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, Y. Tokura, Y. Tomiooka, T. Arima, C.-C. Kao, D. Casa, C. Venkataraman, Th. God. Phys. Rev. B **64**, 064411 (2001).
- [20] K. Nakamura. J. Solid State Chem. **175**, 299 (2003).
- [21] I.O. Troyanchuk, L.S. Lobanovsky, N.V. Kasper, M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel, H. Szymczak, A. Szewczyk. Phys. Rev. B **58**, 22, 14903 (1998).
- [22] A.A. Bosak, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, I.E. Graboy, C. Dubourdieu, J.P. Senateur, H.W. Zandbergen. J. Magn. Magn. Mater. **211**, 61 (2000).
- [23] I.O. Troyanchuk. J. Magn. Magn. Mater. **231**, 53 (2001).
- [24] J. Hemberger, M. Brando, R. When, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, A. Loidi. Phys. Rev. B **69**, 064418 (2004).
- [25] F. Bartolome, J. Herrero-Albillos, L.M. Garcia, J. Bartolome. J. Appl. Phys. **97**, 10A503 (2005).