

УДК 538.67
© 1992

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОМАНГАНИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

И. О. Троянчук, В. Н. Деркаченко, С. С. Корнеева, О. А. Новицкий

Проведено исследование кристаллической структуры и магнитных свойств ортоманганитов $Dy_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0, 0.2$) и $A_{0.6}Pb_{0.4}MnO_3$ ($A = Tb, Dy$). Все перовскиты характеризуются O^1 -орторомбическими искажениями элементарной ячейки. В $DyMnO_3$ при $T = 17$ К обнаружен максимум восприимчивости, который, возможно, обусловлен антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов. Аномалий на зависимости $\chi(T)$ $Dy_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ не наблюдалось. Свинцевзамещенные ортоманганиты проявляют ряд свойств, присущих спиновым стеклам. Переход в «замороженное» состояние осуществляется постепенной блокировкой магнитных моментов кластеров. Обсуждение полученных результатов проводится в рамках модели, в которой знак обменных взаимодействий определяется типом эффекта Яна—Теллера. Резкое изменение свойств ортоманганитов при уменьшении ионного радиуса РЗИ обусловлено стабилизацией статического эффекта Яна—Теллера в результате размерного эффекта.

Магнитная структура редкоземельных ортоманганитов изучалась в работах [1–3]. В результате нейтронографических исследований установлено, что $PtMnO_3$ и $NdMnO_3$ являются коллинеарными антиферромагнетиками со структурой А-типа [1]. Температуры Нееля 91 и 85 К соответственно. Из исследования магнитной восприимчивости $TbMnO_3$ и $DyMnO_3$ сделан вывод, что выше 2 К магнитное упорядочение отсутствует [4]. Однако методом нейтронографии в $TbMnO_3$ ниже 40 К обнаружено спиральное упорядочение магнитных моментов ионов Mn^{3+} , а ниже 7 К — ионов Tb^{3+} [2]. Спиральная магнитная структура обнаружена также в $Pt_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ [3]. В $A_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($A = Pr, Nd$) при $x \geq 0.1$ наблюдался переход к ферромагнитному упорядочению [5]. Исследования магнитных свойств манганитов тяжелых редкоземельных ионов с замещениями на Ca и Pb не проводилось.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования свойств $Dy_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0, 0.2$) и $A_{0.6}Pb_{0.4}MnO_3$ ($A = Tb, Dy$). Образцы получены по обычной керамической технологии. Намагниченность измерялась вибрационным магнитометром. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3 в FeK_{α} -излучении. Все образцы характеризуются значительной величиной O^1 -орторомбических искажений элементарной ячейки. Следов посторонних фаз не обнаружено.

Образцы $DyMnO_3$ и $Dy_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ при температурах выше 5 К в полях до 1 МА/м характеризуются линейной зависимостью $\sigma(H)$. Магнитные свойства не зависят от магнитной предыстории. Остаточной намагниченности при 5 К зафиксировать не удалось. На температурной зависимости намагниченности образца $DyMnO_3$ в поле 0.08 МА/м при 17 К наблюдался максимум (рис. 1). Возможно, максимум обусловлен антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов Dy^{3+} . Однако

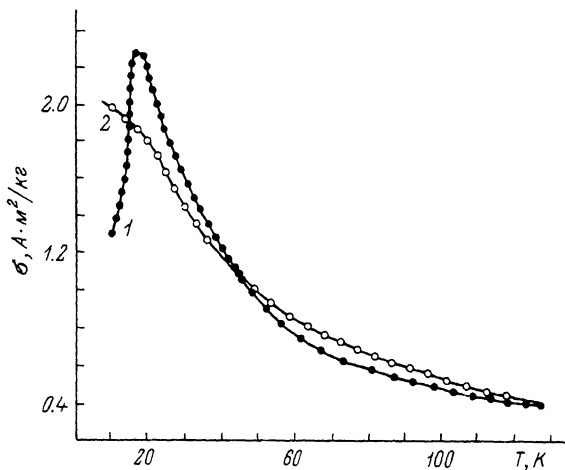


Рис. 1. Зависимости намагниченности от температуры в поле 80 кА/м образцов DyMnO_3 (1) и $\text{Dy}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ (2).

для окончательного вывода необходимы нейтронографические исследования. Согласно [2], магнитные моменты ионов Tb^{3+} в TbMnO_3 при $T \leq 7$ К образуют антиферромагнитную спираль. Большая магнитная восприимчивость подрешетки ионов Dy^{3+} , по-видимому, маскирует аномалии магнитных свойств, связанные с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов Mn^{3+} .

Другие свойства обнаружены у свинецзамещенных перовскитов. Зависимость $\sigma(H)$ при 4.2 К нелинейная. Насыщения намагниченности не достигалось в полях до 4 МА/м. Остаточная намагниченность очень велика, резко уменьшается с ростом температуры и релаксирует по логарифмическому закону. Магнитные свойства сильно зависят от магнитной предыстории. Намагниченность $\text{Dy}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$, измеренная при охлаждении в поле 8 кА/м, почти на порядок больше намагниченности в том же поле после охлаждения без поля (рис. 2). На зависимостях $\sigma(T)$, полученных при нагреве после охлаждения в $H=0$ при температуре T_m , наблюдались максимумы (рис. 3). Величина T_m уменьшалась от 30 до 10 К при возрастании поля от 8 до 0.8 МА/м. В $\text{Tb}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ аналогичная зависимость еще сильнее: от 40 до 6 К в тех же полях. Зависимость магнитных свойств от магнитной предыстории начинается не при T_m , а при более высоких температурах (рис. 2). Такое поведение характерно в случае постепенной блокировки магнитных моментов ферромагнитных кластеров. Мы полагаем, что свинецзамещенные манганиты являются либо незргодическими антиферромагнетиками, либо спиновыми стеклами. Разделить эти варианты без нейтронографических исследований весьма сложно.

Существуют три точки зрения на природу обменных взаимодействий в ортоманганитах [5]. Теория двойного обмена опирается на корреляцию между магнитными и электрическими свойствами. Согласно Гуденафу, фаза со статическим эффектом Яна—Теллера является антиферромагнитной, а с динамическим — ферромагнитной. Третья точка зрения связывает знак обменных взаимодействий с величиной гибридизации орбиталей марганца и кислорода. Величина гибридизации увеличивается с ростом угла Mn—O—Mn . В работах [6, 7] показано, что теория двойного обмена не согласуется с экспериментальными фактами. Интерпретацию полученных в настоящей работе данных можно провести как с позиций

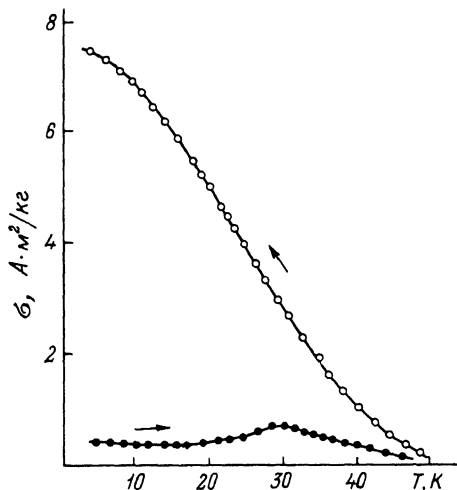


Рис. 2. Зависимости $\sigma(T)$ $\text{Dy}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$, полученные в поле 8 кА/м при нагреве и охлаждении.

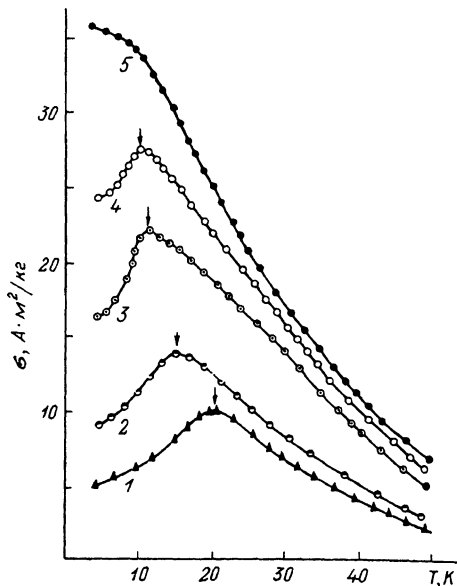


Рис. 3. Зависимости $\sigma(T)$ $\text{Dy}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$, полученные при нагреве в полях 0.28 (1), 0.4 (2), 0.56 (3), 0.73 (4) и 1 МА/м (5).

типа эффекта Яна—Теллера, так и основываясь на анализе величины угла Mn—O—Mn .

Согласно Гуденафу, статические ян-теллеровские искажения приводят к O^1 -орторомбическим искажениям [8]. Все исследованные соединения характеризуются O^1 -структурой, поэтому можно предположить, что тип эффекта Яна—Теллера статический. В $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ $\text{O}^1\text{—O}$ переход происходит в интервале $0.1 < x < 0.15$ [9]. Нами найдено, что в $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ O^1 -искажения сохраняются до $x=0.7$. При уменьшении радиуса редкоземельного иона происходят уменьшение угла B—O—B и искажение октаэдров BO_6 в структуре перовскита ABO_3 . Этот процесс стабилизирует статический эффект Яна—Теллера, и свойства ортоманганитов с увеличением порядкового номера РЗИ резко меняются. Магнитные свойства свинецзамещенных манганитов свидетельствуют о наличии ферромагнитных кластеров (рис. 2, 3). Возможно, эти кластеры образованы микрообластями с динамическим типом эффекта Яна—Теллера. В $\text{Dy}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ подобные области не образуются. Это отличие может быть обусловлено тем, что твердые растворы с замещением РЗИ на Pb^{2+} характеризуются ограниченной растворимостью свинца ($x < 0.4$), тогда как в случае замещения на Ca^{2+} образуется полный ряд твердых растворов, причем возможно упорядочение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , если отношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ является целым числом. Упорядочение разновалентных ионов обычно сопровождается орбитальным упорядочением и приводит к антиферромагнетизму [3].

Список литературы

- [1] Quezel-Ambrunaz S. // Bull. Soc. Fr. mineral. et crystallogr. 1968. V. 91. N 4. P. 339—343.
- [2] Quezel S., Tcheou F. et al. // Physica. 1977. V. BC 86—88. N 2. P. 916—918.
- [3] Jirak Z., Krupička S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1985. V. 53. N 1. P. 153—166.
- [4] Pauthenet R., Veyret C. // J. Physique. 1970. V. 31. N 1. P. 65—72.
- [5] Bokov V. A., Grigoryan N. A. et al. // Phys. Stat. Sol. 1968. V. 28. N 2. P. 835—848.

- [6] Троянчук И. О., Балыко Л. В., Бычков Г. Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 292—293.
[7] Troyauchuk I. O., Pastushonok S. N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. V. 115. P. K225—K227.
[8] Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 328 с.
[9] Pavlov V. I., Vyehkov G. L., Boguch A. K. // Cryst. Res. Technol. 1986. V. 21. N 4. P. 487—494.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
25 июля 1990 г.
В окончательной редакции
18 октября 1991 г.

