Физика низких температур, 1996, т. 22, № 10, с. 1127–1131

Исследование магнитных свойств манганитов $Ca_{1-x}Eu_xMnO_3$ ($0 \le x \le 0,5$)

И. О. Троянчук, Г. Шимчак*, Н. В. Самсоненко, А. Набялек*

Институт физики твердого тела и полупроводников АНБ, Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 17
E-mail:ifttpanb@iftt.basnet.minsk.by (по СНГ)
ifttpanb%iftt.basnet.minsk. by@demos.su (за рубеж)

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

Статья поступила в редакцию 20 февраля 1996 г., после переработки 11 апреля 1996 г.

Проведено исследование намагниченности перовскитов $Ca_{1-x}Eu_xMnO_3$. При замещении ионов Ca^{2+} на ионы Eu^{3+} до $x = 0,1$ наблюдалось увеличение намагниченности, а затем ее уменьшение. Температура магнитного упорядочения увеличивается от 122 K ($x = 0$) до 140 K ($x = 0,2$) и затем уменьшается до 40 K ($x = 0,5$). При $x = 0,2$ происходит зарядовое упорядочение. Предполагается, что в сильных магнитных полях зарядово-упорядоченная фаза переходит из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние.

Проведено дослідження намагніченості $Ca_{1-x}Eu_xMnO_3$. При заміщенні іонів Ca^{2+} на іони Eu^{3+} до $x = 0,1$ спостерігалось зростання намагніченості, а потім її зменшення. Температура магнітного упорядкування збільшується від 122 K ($x = 0$) до 140 K ($x = 0,2$) і потім зменшується до 40 K ($x = 0,5$). При $x = 0,2$ відбувається зарядове упорядкування. Передбачається, що в сильних магнітних полях зарядово-впорядкована фаза переходить з антиферомагнітного в феромагнітний стан.

Введение

В ортоманганитах лантана и редкоземельных элементов проявляется сильная связь между электрическими и магнитными свойствами [1]. В последнее время наблюдается резкий рост интереса к этим соединениям, связанный с наличием в них эффекта гигантского магнитосопротивления [2]. В системе $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ вблизи температуры Кюри магнитосопротивление в поле 60 кЭ достигает величины 10^6 % [3]. В некоторых составах переход от ферромагнитного в парамагнитное состояние сопровождается сильным возрастанием магнитострикции, что даже приводит к изменению симметрии решетки во внешнем магнитном поле [4]. К настоящему времени наиболее изучены составы на основе $LaMnO_3$ и $PrMnO_3$ с замещением ионов Pr^{3+} на щелочноземельные ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} до 50%. Это обусловлено тем, что связь между электрическими и магнитными свойствами наиболее ярко выражена в диапазоне содержания ионов Mn^{4+} (или соответственно ионов Ca^{2+}, Sr^{2+}) 10–30%. Данные о магнитных свойствах составов с большим содержанием двухвалентных ионов весьма малочисленны и ограничены системами твердых растворов $Ca_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Pr, Bi) [2–6]. При замещении ионов Ca^{2+} на Bi^{3+} ($0,1 \le x \le 0,2$) наблюдалось появление довольно большой спонтанной намагниченности [6]. Это объяснялось наличием ферромагнитных кластеров с повышенным содержанием ионов Mn^{3+} по сравнению с антиферромагнитной матрицей. Однако при нейтронографических и магнитных исследованиях $Ca_{1-x}Pr_xMnO_3$ ($0,1 \le x \le 0,2$) это явление не было выявлено [7]. Замещение ионов Ca^{2+} на редкоземельные ионы ($x = 0,1$) приводит к существенному повышению электропроводности и даже переходу диэлектрик–металл [7]. Чтобы лучше понять свойства ортоманганитов с высоким содержанием ионов Mn^{4+}, мы предприняли детальное исследование системы $Ca_{1-x}Eu_xMnO_3$.

Эксперимент

Поликристаллические образцы получены из простых оксидов и карбонатов, взятых в стехиометрическом соотношении. Синтез проведен при температуре 1620 K на воздухе. Образцы охлаждались в печи со скоростью 100 К/ч. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3 в CrK_α-излучении. Все образцы были однофазными перовскитами. При замещении ионов

Ca^{2+} на ионы Eu^{3+} псевдотетрагональные искажения ($a \approx b$) заменялись O^1-орторомбическими ($c/\sqrt{2} < a < b$) (таблица).

Таблица

Параметры элементарных ячеек $Ca_{1-x}Eu_xMnO_3$ ($0 \le x \le 0{,}5$)

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å^3
$CaMnO_3$	5,265	5,265	7,446	51,60
$Ca_{0,9}Eu_{0,1}MnO_3$	5,268	5,268	7,470	51,836
$Ca_{0,8}Eu_{0,2}MnO_3$	5,290	5,290	7,508	52,51
$Ca_{0,7}Eu_{0,3}MnO_3$	5,301	5,301	7,519	53,54
$Ca_{0,6}Eu_{0,4}MnO_3$	5,347	5,347	7,536	53,86
$Ca_{0,5}Eu_{0,5}MnO_3$	5,350	5,427	7,560	54,88

Измерения намагниченности выполнены на вибрационном магнитометре. Измерения в малых полях ($H < 1$ кЭ) проведены в поле обычного электромагнита. Для создания полей до 120 кЭ использовался сверхпроводящий соленоид.

Результаты и обсуждение

Намагниченность всех образцов при низких температурах зависит от магнитной предыстории. На рис. 1 представлены зависимости намагниченности от температуры различных составов, измеренные в режиме нагрева после охлаждения в поле $H = 0$ (ZFC) и после охлаждения в поле, при котором выполнены измерения (FC). Кривые ZFC и FC для образца $CaMnO_3$ расходятся при 122 К (рис. 1,*а*). Резкое изменение намагниченности при этой температуре указывает на фазовый переход. Состав $Ca_{0,9}Eu_{0,1}MnO_3$ характеризуется незначительным уменьшением температуры магнитного упорядочения до 110 К и резким увеличением намагниченности (рис. 1,*б*). Для обоих образцов ZFC намагниченность при 4,2 К в поле $H = 10$ Э на порядок меньше, чем FC-намагниченность. Кривые ZFC и FC для образца $Eu_{0,2}Ca_{0,8}MnO_3$ характеризуются размытым максимумом вблизи температуры магнитного упорядочения. Магнитное упорядочение происходит в интервале температур 125–140 К (рис. 1,*в*). Еще значительнее размывается переход в состояние со спонтанной намагниченностью в образце с $x = 0{,}3$. Хотя температура начала магнитного превращения практически остается прежней, намагниченность резко уменьшается. В составе с $x = 0{,}4$ резких аномалий магнитных свойств при температурах ниже 200 К не наблюдалось. Кривые ZFC и FC постепенно расходятся ниже 40 К. Ярко выраженные аномалии намагниченности наблюдались в составе $x = 0{,}5$ вблизи 40 К (рис. 1,*г*).

Для того чтобы оценить поведение намагниченности в парамагнитной области, были выполнены измерения намагниченности образцов при $x = 0{,}2$ и 0,3 в поле 300 Э (рис. 2). Намагниченность образца с $x = 0{,}3$ при $T > 150$ К увеличивается с ростом температуры.

Образец $CaMnO_3$ при 4,2 К характеризуется небольшой спонтанной намагниченностью ~ 1,4 Гс·см^3/г и слабой восприимчивостью в области парапроцесса (рис. 3). При замещении Ca^{2+} на Eu^{3+} до $x = 0{,}1$ спонтанная намагниченность резко возрастает (рис. 3). В составе с $x = 0{,}2$ спонтанная намагниченность при 4,2 К уменьшается до 2 Гс·см^3/г (рис. 4). В полях выше 40 кЭ происходит увеличение магнитной восприимчивости и при уменьшении поля возникает значительный гистерезис, что указывает на метамагнитное фазовое превращение I рода. С увеличением температуры до 88 К наблюдалось увеличение спонтанной намагниченности до 3,5 Гс·см^3/г. Поведение намагниченности при метамагнитном переходе такое же, как и при 4,2 К, хотя гистерезис выражен менее ярко.

Магнитные параметры образца $CaMnO_{3-\gamma}$, полученного нами по ранее описанной методике, неплохо согласуются с результатами магнитных измерений $CaMnO_{2,98}$, полученного отжигом в течение 154 ч при 400 °С в автоклаве под высоким давлением кислорода [8]. Температуры Кюри обоих составов образцов равнялись 123 К. По-видимому, близки и спонтанные намагниченности (точное значение σ_0 в работе [8] не дано, не приводятся и зависимости $\sigma(H)$). В работе [8] происхождение небольшого спонтанного магнитного момента $CaMnO_3$ связывается со слабым ферромагнетизмом по аналогии с ортоферритами и ортохромами. Небольшая восприимчивость парапроцесса (рис. 2) находится в соответствии с этим предположением. Однако в ортоферритах и ортохромитах при замещении редкоземельных ионов ионами щелочноземельных металлов (при этом появляются четырехвалентные ионы железа и хрома) спонтанная намагниченность исчезает. При замещении ионов Ca^{2+} на ионы Eu^{3+} намагниченность резко возрастает (рис. 1 и 2). Незначительный парапроцесс в диапазоне больших полей более характерен для довольно крупных областей ферромагнитной фазы, чем для кластеров с размерами порядка нано-

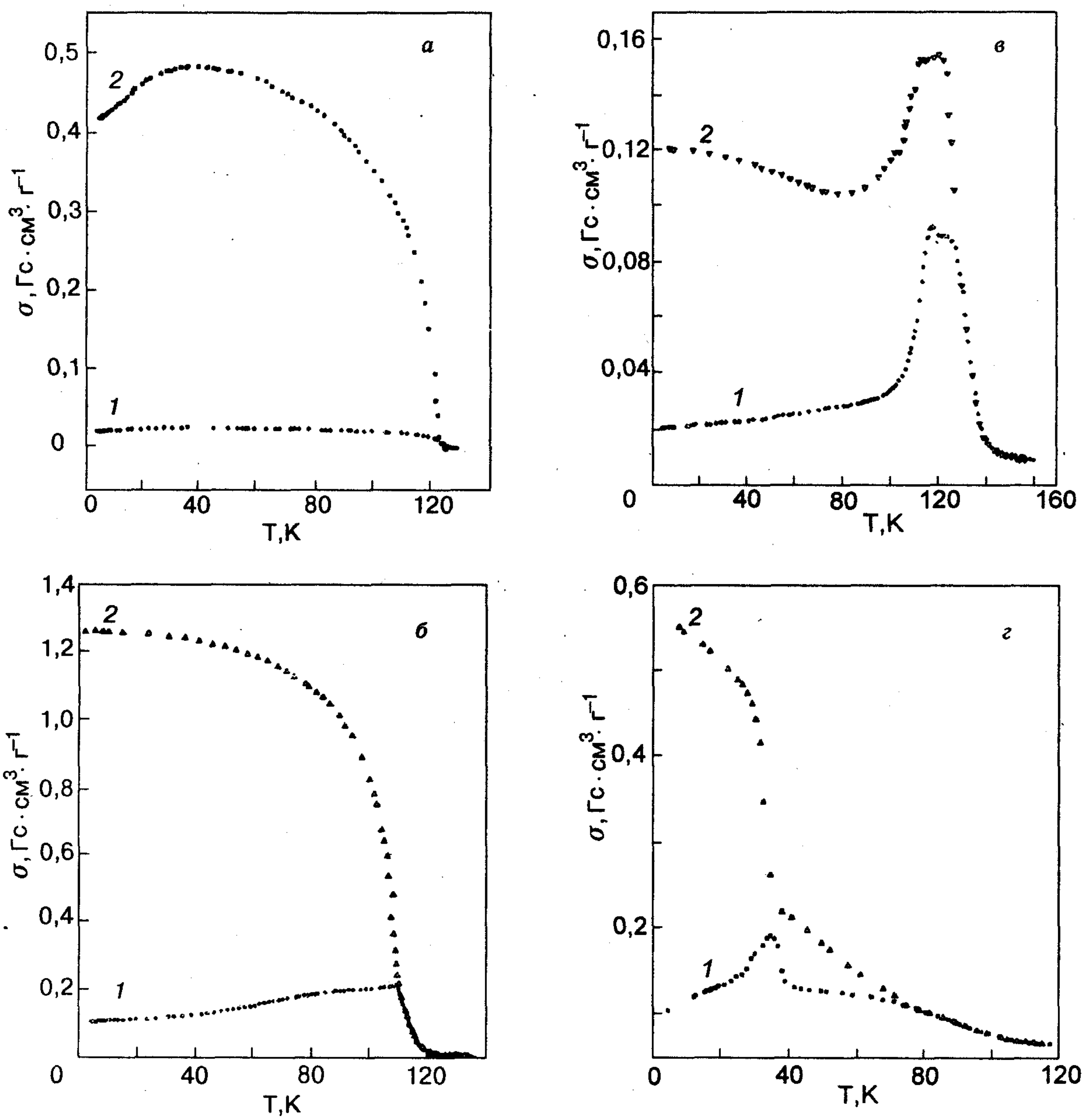

Рис. 1. ZFC (*1*) и FC (*2*) зависимости намагниченности от температуры составов $Ca_{1-x}Eu_xMnO_3$: $x = 0$, $H = 10$ Э (*а*); $x = 0,1$, $H = 10$ Э (*б*); $x = 0,2$, $H = 20$ Э (*в*); $x = 0,5$, $H = 40$ Э (*г*).

метров. Мы полагаем, что есть альтернативная гипотеза, объясняющая спонтанную намагниченность манганита кальция. При нейтронографическом исследовании образца $Pr_{0,1}Ca_{0,9}MnO_3$ при 4,2 K было обнаружено наличие двух различных кристаллографических фаз [7]. Одна фаза псевдотетрагональная, и ее содержание составляло около 2/3 образца. Вторая фаза псевдокубическая. Псевдотетрагональная фаза образуется вследствие упорядочения разновалентных ионов марганца в отношении $1Mn^{3+} : 3Mn^{4+}$. Этой фазе соответствует антиферромагнитное упорядочение *C*-типа. Псевдокубической фазе было приписано магнитное упорядочение *G*-типа, как и в манганите кальция. К сожалению, результаты магнитных измерений в работе [7] не приведены. Мы полагаем, что магнитные свойства образца $Ca_{0,9}Eu_{0,1}MnO_3$ можно объяснить, предположив, что образец состоит из ~ 60% фазы с *G*-типом антиферромагнитного упорядочения и 40% ферромагнитной фазы. При этом соотношении фаз намагниченность соответствует магнитному моменту иона Mn^{4+} — $2,6\,\mu_B$. Сильная зависимость магнитных свойств от магнитной предыстории (рис. 1) характерна для спиновых

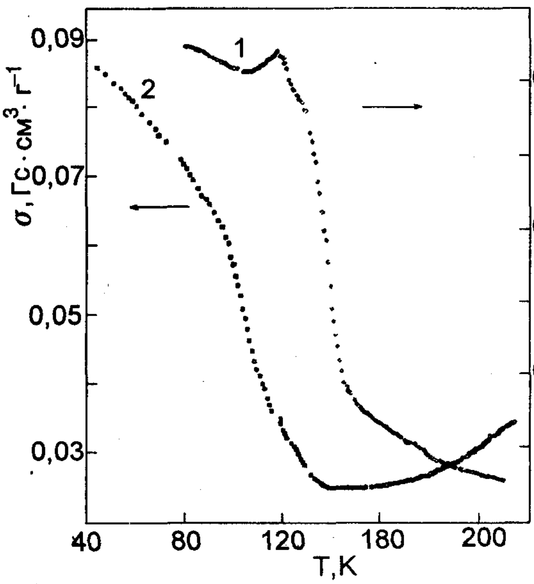

Рис. 2. Зависимости намагниченности от температуры в поле $H = 300$ Э составов $Ca_{1-x}Eu_xMnO_3$: $x = 0{,}2$ (*1*); 0,3 (*2*).

стекол и двухфазных (антиферро- и ферромагнитная фазы) систем. Образец с $x = 0{,}2$ в основном состоит из фазы с *C*-типом антиферромагнитного упорядочения. Содержание ферромагнитной фазы незначительно. Ферромагнитная фаза обусловливает наличие небольшой спонтанной намагниченности этого образца. Наиболее вероятно, что метамагнитное поведение обусловлено переходом части *C*-типа антиферромагнитной фазы в сильном магнитном поле в ферромагнитное состояние. Скорее всего подвергаются переходу наиболее мелкомасштабные области этой фазы с наличием большого количества дефектов. Переход фазы с упорядочением разновалентного марганца в отношении 1:1 из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное в сильных магнитных полях наблюдался в образце $Pr_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$ [3].

На наш взгляд, индуцирование сильным магнитным полем переходов антиферромагнетик–

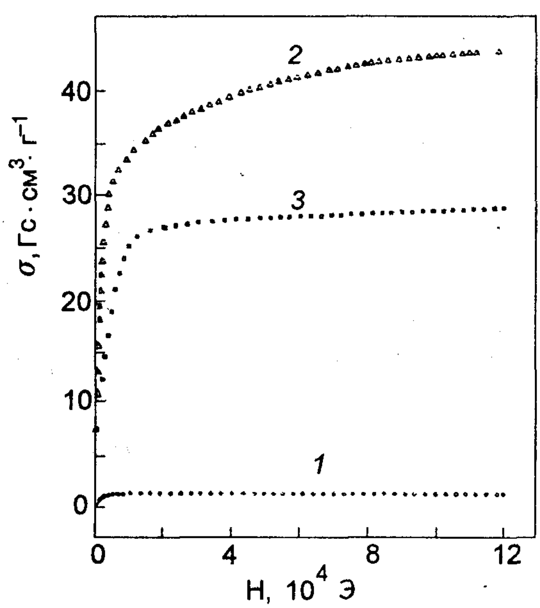

Рис. 3. Зависимости намагниченности от поля составов $Ca_{1-x}Eu_xMnO_3$: $x = 0$, $T = 4{,}2$ K (*1*); $x = 0{,}1$, $T = 4{,}2$ K (*2*); $x = 0{,}1$, $T = 89$ K (*3*).

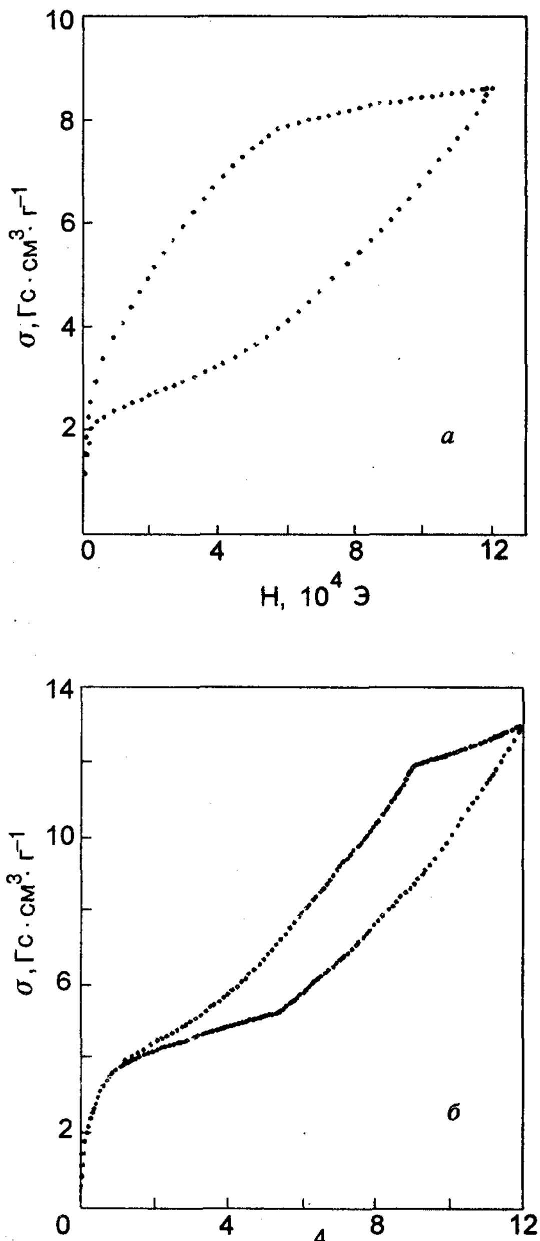

Рис. 4. Зависимость намагниченности $Ca_{0,8}Eu_{0,2}MnO_3$ от поля при $T = 4{,}2$ (*а*) и 88 (*б*) K.

ферромагнетик в зарядово-упорядоченных фазах ортоманганитов обусловлено близостью величин ферромагнитного и антиферромагнитного сверхобменного взаимодействий между ионами Mn^{4+}–O–Mn^{4+}, Mn^{4+}–O–Mn^{3+} и Mn^{3+}–O–Mn^{3+}. С уменьшением угла связи Mn–O–Mn обменное взаимодействие между ионами четырехвалентного марганца становится ферромагнитным. Например, температура ферромагнитного упорядочения в $In_2^{3+}Mn_2^{4+}O_7$ равна 133 К [9].

С увеличением содержания ионов Eu^{3+} в системе $Ca_{1-x}Eu_xMnO_3$ при $x \ge 0,2$, по всей видимости, происходит смена типа упорядочения зарядов. В образце с $x = 0,3$ появляются области фазы с упорядочением $Mn^{3+} : Mn^{4+}$ как 1:1. Упорядочение происходит при температурах выше 200 К, что проявляется в аномальном увеличении парамагнитной восприимчивости. Из имеющихся данных трудно установить температуру магнитного упорядочения в этой фазе. В образце с $x = 0,5$ при $T = 40$ К наблюдались ярко выраженные аномалии магнитных свойств. Возможно, они обусловлены антиферромагнитным упорядочением в основной матрице. Следует отметить, что антиферромагнитное упорядочение в аналогичной фазе в $Pr_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ наблюдалось при более высокой температуре (170 К) [3,7].

1. Э. Л. Нагаев, *Магнитные полупроводники*, Наука, Москва (1979).
2. B. Raveaux, A. Haignan, and V. Caignoert, *J. Solid State Chem.* **117**, 424 (1995).
3. M. R. Lees, J. Barra, G. Balakrishnan, and P. Mck Paul, *Phys. Rev.* **B52**, R1 (1995).
4. M. R. Ibarra, P. A. Alagarabel, C. Marquina, J. Blasco, and J. Garsia, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3541 (1995).
5. И. О. Троянчук, *ЖЭТФ* **102**, 251 (1992).
6. А. Т. Старовойтов, В. И. Ожогин, В. А. Боков, *ФТТ* **11**, 2153 (1969).
7. Z. Jirak, S. Krupička, Z. Simsa, M. Dlouha, and S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
8. J. B. MacChesney, H. J. Williams, J. F. Potter, and R. C. Sherwood, *Phys. Rev.* **164**, 779 (1967).
9. I. O. Troyanchuk, V. N. Derkachenko and E. F. Shapovalova, *Phys. Status Solidi* **A113**, 249 (1989).

Investigation of magnetic properties of $Ca_{1-x}Eu_xMnO_3$ manganites ($0 \le x \le 0.5$)

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

Magnetic properties of $Ca_{1-x}Eu_xMnO_3$ perovskites have been studied . The magnetization was observed to increase with the Eu^{3+} ions substituting for those of Ca^{2+} up to $x = 0.1$ and then to decrease. The magnetic ordering temperature increases from 122 K ($x = 0$) to 140 K ($x = 0.2$) and then decreases down to 40 K ($x = 0.5$).The charge ordering takes place at $x = 0.2$ The charge-ordered phase is supposed to transform from the antiferromagnetic state to the ferromagnetic one when high magnetic field is applied.