

PACS numbers: 75.30.Cr, 75.30.Kz, 75.30.Wx, 75.40.Cx, 75.50.Ee, 75.60.Ej, 75.75.Cd

Магнитные свойства $\text{NdMnO}_{3.1}$ при низких температурах

А. И. Рыкова, А. С. Черный, Е. Н. Хацько, Ф. Н. Буханько*

*Фізико-технічний інститут низких температур НАН України,
просп. Леніна, 47,*

61103 Харків, Україна

**Донецький фізико-технічний інститут ім. А. А. Галкіна НАН України,*

ул. Р. Люксембург, 72,

83114 Донецьк, Україна

Измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости манганита $\text{NdMnO}_{3.1}$ и разбавленного $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{3.1}$ при различных режимах охлаждения (ZFC- и FC-режимы) в интервале температур 300–0,5 К и в магнитных полях до 3,5 кЭ. Существование в оксидах ионов марганца с различной валентностью приводит к сосуществованию наноразмерных ферромагнитных и антиферромагнитных фаз. Это приводит к существованию четких различий между кривыми $\chi_{\text{ZFC}}(T)$ и $\chi_{\text{FC}}(T)$ при всех экспериментальных полях. Для обоих образцов зависимости $\chi(T)$ демонстрируют две четкие аномалии около 11 К и 60 К. Вблизи 60 К кривые $\chi(T)$ проявляют аномалию, типичную для фазового перехода в ферромагнитное упорядоченное состояние. Около 11 К происходит упорядочение подрешетки Nd^{3+} . Были исследованы полевые зависимости намагниченности манганитов в интервале температур от 0,5 К до 100 К и в магнитных полях до 20 кЭ. Кривые $M(H)$ для обоих соединений демонстрируют гистерезис. В образце $\text{NdMnO}_{3.1}$ наблюдается переход, подобный метамагнитному, когда под действием приложенного магнитного поля часть антиферромагнитных кластеров опрокидывается в ферромагнитное состояние. В данном процессе важную роль играет упорядоченная подсистема Nd^{3+} .

Поміряні температурні залежності магнетної сприйнятливості манганіту $\text{NdMnO}_{3.1}$ і розведеного $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{3.1}$ за різних режимів охолодження (ZFC- і FC-режими) в інтервалі температур 300–0,5 К і в магнетних полях до 3,5 кЕ. Існування в оксидах йонів мангану з різною валентністю призводить до співіснування нанорозмірних феромагнетних і антиферомагнетних фаз. Це призводить до чітких відмінностей між кривими $\chi_{\text{ZFC}}(T)$ і $\chi_{\text{FC}}(T)$ за всіх експериментальних полів. Для обох зразків залежності $\chi(T)$ демонструють дві чіткі аномалії близько 11 К і 60 К. Поблизу 60 К криві $\chi(T)$ показують аномалію, типову для фазового переходу у феромагнетний упорядкований стан. Близько 11 К відбувається впорядкування підґрат-

ниці Nd^{3+} . Були досліджені польові залежності магнетованости манганітів в інтервалі температур від 0,5 К до 100 К та у магнетних полях до 20 кЕ. Криві $M(H)$ для обох сполук демонструють гістерезу. У зразку $\text{NdMnO}_{3,1}$ спостерігається перехід, подібний метамагнетному, коли під дією прикладеного магнетного поля частина антиферромагнетних кластерів перекидається у ферромагнетний стан. У цьому процесі важливу роль відіграє впорядкована підсистема Nd^{3+} .

The temperature dependences of magnetic susceptibility of $\text{NdMnO}_{3,1}$ manganite and diluted $\text{La}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{MnO}_{3,1}$ are measured within the temperature range from 300 to 0.5 K and magnetic fields up to 3.5 kOe using different regimes of cooling (ZFC and FC regimes). The existence of manganese ions with different valence in oxides results in coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic nanoscale phases. This leads to clear distinguishes between the $\chi_{\text{ZFC}}(T)$ and $\chi_{\text{FC}}(T)$ curves for all experimental magnetic fields. The $\chi(T)$ dependences of both samples demonstrate two pronounced anomalies close to 11 K and 60 K. Near 60 K, $\chi(T)$ curves exhibit anomaly, which is typical for the phase transition to a ferromagnetically ordered state. Near 11 K, the Nd^{3+} sublattice ordering takes place. The field dependences of magnetization M of manganites are investigated in the temperature range from 0.5 K to 100 K for magnetic field up to 20 kOe. The $M(H)$ curves for both compounds demonstrate hysteresis loops. In $\text{NdMnO}_{3,1}$ sample, a metamagnetic-like transition is observed, when some of antiferromagnetic clusters overturn into ferromagnetic state under influence of the applied field. In this process, a role of the ordered Nd^{3+} subsystem seems to be important.

Ключевые слова: магнитная восприимчивость, намагничивание, фазовый переход, магнитное упорядочение.

(Получено 1 ноября 2008 г.)

Оксиды марганца с общей химической формулой RMnO_3 (где $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} \dots$), так называемые манганиты, активно исследуются благодаря наличию необычных магнитных, структурных, электронных свойств, таких, как например, богатая фазовая диаграмма, где представлены переходы в магнитоупорядоченное состояние, фазовые переходы типа металл–изолятор. Помимо этого следует брать во внимание и возможность практического применения данного класса соединений в электронной технике.

Известно, что магнитные свойства оксидов марганца сильно зависят от стехиометрии по кислороду. Изменение состава кислорода влияет на соотношение $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ [1]. Целью наших исследований было изучение влияния нестехиометрии по кислороду на магнитные свойства NdMnO_3 . Так же представляет интерес исследование влияния лантановой добавки на свойства соединения $\text{NdMnO}_{3+\delta}$.

Стехиометрическое соединение NdMnO_3 является достаточно хорошо изученным. Это изолятор с температурой антиферромагнит-

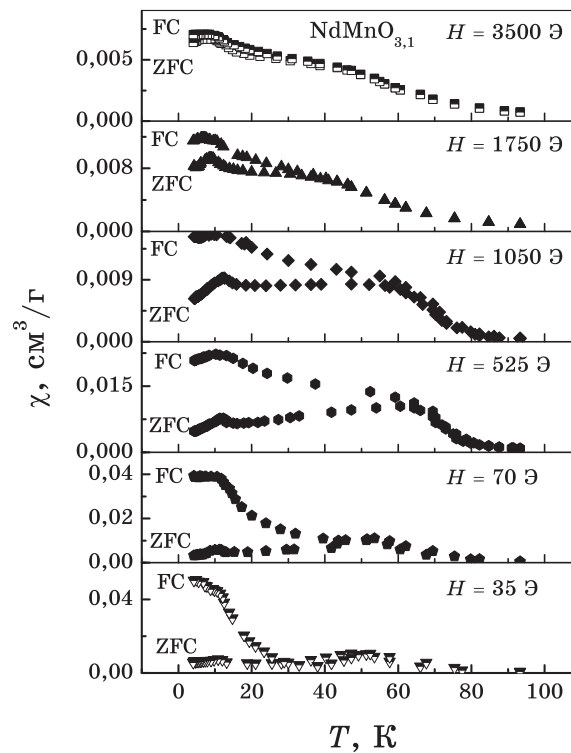


Рис. 1. Температурная зависимость восприимчивости магнита $\text{NdMnO}_{3,1}$ в интервале температур 4,2–100 К.

ного упорядочения $T_N \approx 78$ К, где ферромагнитные MnO_2 слои упорядочены антиферромагнитно вдоль кристаллографической оси c при низких температурах [2].

Соединения $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ были приготовлены из высоко чистого лантана, неодима и оксида марганца, взятые в стехиометрическом соотношении. Данная смесь была разбавлена азотной кислотой в соотношении (1:1). Затем при температурах 500–700°C производили полное выпаривание воды за счет распада азотной кислоты. Для того чтобы удалить продукты распада соли, полученный продукт был измельчен, а затем нагрет до 900–950°C. Из полученных порошков были изготовлены брикеты диаметром 15 мм, которые затем поэтапно нагревались при 1000, 1100 и 1150°C в течение 15 часов, в промежутках между стадиями производили дробление. После этого порошки были спрессованы в таблетки 6 мм в диаметре и толщиной 1,2 мм при давлении 1 ГПа. Затем они были спечены в воздухе при температуре 1170°C в течение 20 часов с последующим понижением температуры до комнатной со скоростью понижения температуры 70°C в час.

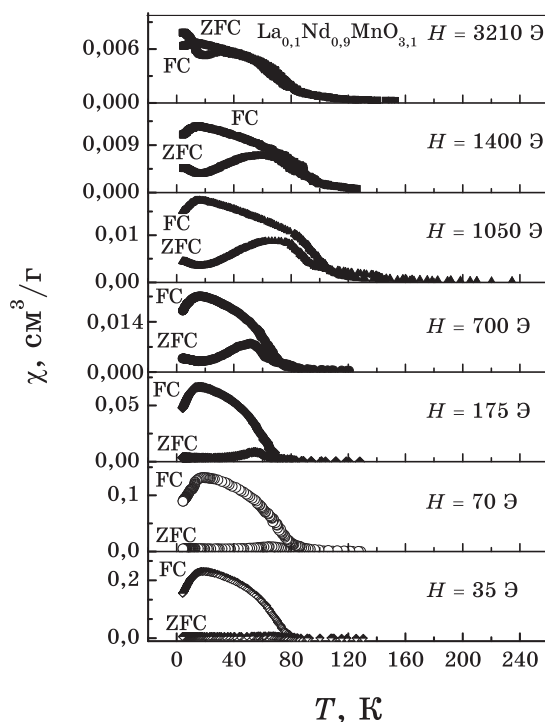


Рис. 2. Температурная зависимость восприимчивости магнита $\text{La}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{MnO}_{3,1}$ в интервале температур 4,2–250 К.

Рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования образцов осуществлялись на дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного медного излучения (CuK_α -излучение).

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы показали, что созданные в условиях 1 ГПа давления манганиты — однофазные и имеют хорошо сформированную $Pbnt$ орторомбическую структуру при 300 К.

Исследование магнитных свойств соединений $\text{NdMnO}_{3+0,1}$ и $\text{La}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{MnO}_{3+0,1}$ проводилось в интервале температур 0,5–300 К во внешних магнитных полях до 20 кЭ при помощи вибрационного магнитометра. Исследования температурных зависимостей восприимчивости манганитов проводились в диапазоне температур от комнатных до гелиевых (4,2–300 К) в полях от 35 до 3500 Э в двух режимах охлаждения ZFC и FC. Результаты данных исследований для $\text{NdMnO}_{3+0,1}$ и $\text{La}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{MnO}_{3+0,1}$ представлены на рис. 1, 2.

Следует отметить, что все температурные зависимости восприимчивости соединений демонстрируют две аномалии вблизи 60 К и 11 К. Для $\text{La}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{MnO}_{3+0,1}$ первая аномалия несколько сдвигается в область более высоких температур. Высокотемпературные аномалии

типичны для перехода в ферромагнитно-упорядоченное состояние.

Выше температуры 60 К манганит $\text{NdMnO}_{3+0,1}$ демонстрирует парамагнитное поведение и подчиняется закону Кюри–Вейсса $\chi = C/(T - \theta)$ с положительной постоянной Кюри–Вейсса: $\theta \approx 50\text{--}60$ К (рис. 3). Аналогичное поведение наблюдается и для разбавленного образца (рис. 4). Но если для $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ полевая зависимость θ практически отсутствует, то для $\text{La}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{MnO}_{3+0,1}$ (рис. 4) поле уменьшает значение постоянной Кюри–Вейсса почти в два раза. Для поля 70 Э величина θ составляет 120 К, а в поле 3210 Э значение константы Кюри–Вейсса уменьшается до 70 К. Объяснение этого

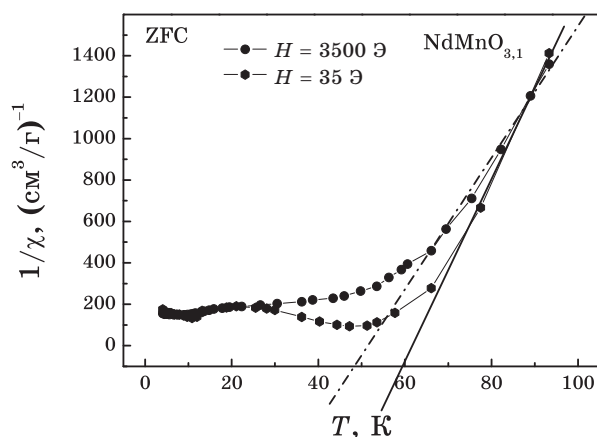


Рис. 3. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости манганита $\text{NdMnO}_{3,1}$.

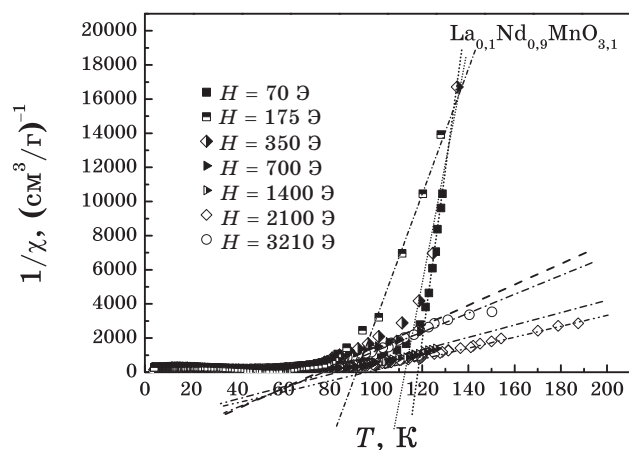


Рис. 4. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости манганита $\text{La}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{MnO}_{3,1}$.

явления требует дальнейшего изучения.

Отметим существование значительной разницы в поведении температурных зависимостей восприимчивости данных образцов, снятых в ZFC- и FC-режимах. Такое поведение является типичным для манганитов и объясняется наличием сосуществования ферро-, антиферромагнитных фаз [3, 4].

То есть, несмотря на то, что данное соединение в целом является ферромагнетиком, оно остается существенно магнитно-неоднородным (подобие спин-стекольного состояния) с наличием как ферромагнитных, так и антиферромагнитных областей. Обращает на себя внимание существенное влияние режима измерений (охлаждение образца в магнитном поле FC или без магнитного поля ZFC) на форму и величину температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Приложение магнитного поля существенно уменьшает различие кривых $\chi(T)$. В поле больше 3 кЭ различие практически исчезает, т.е. образец становится однородным. Возможно, что приложение поля уменьшает количество антиферромагнитной фазы. Разбавление лантаном заметно увеличивает различие кривых восприимчивости в ZFC- и FC-режимах.

Низкотемпературная аномалия вблизи 11 К, по нашему мнению, обусловлена переходом в магнитоупорядоченное (ферромагнитное) состояние подрешетки редкоземельного иона Nd^{3+} . Внутреннее обменное поле способствует магнитному упорядочению подсистемы неодима [5]. Отметим, что с уменьшением концентрации неодима температура ферромагнитного упорядочения подрешетки неодима сдвигается в область более низких температур. Упорядочение подсистемы неодима ранее наблюдалось в системе $NdMnO_3$ авторами работ [6, 7, 8].

Полевая зависимость намагниченности $NdMnO_{3+0,1}$ и $La_{0,1}Nd_{0,9}MnO_{3+0,1}$ была измерена в интервале температур 0,5–56 К и в магнитных полях до 20 кЭ. Результаты для различных температур представлены на рис. 5, 6.

Для обоих соединений наблюдается заметный гистерезис, который исчезает только при температурах выше 60 К, это соответствует выводу о переходе в ферромагнитное состояние, сделанном на основании измерений восприимчивости и подтверждает температурную область перехода.

При низких температурах кривые гистерезиса для $NdMnO_{3+0,1}$ демонстрируют необычную особенность. В магнитном поле около 13 кЭ наблюдается скачок намагниченности при увеличении поля. Этот скачок несколько сглаживается при увеличении температуры, но исчезает только при температуре выше 15 К. Возможным объяснением этого эффекта может быть своеобразный метамагнитный переход антиферромагнитных областей марганца в ферромагнитное состояние под воздействием внешнего поля. Ранее спин-ориентационный переход антиферромагнитной фазы марганца наблюдался в

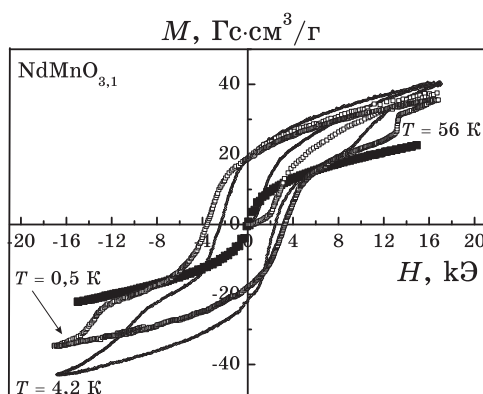


Рис. 5. Полевая зависимость намагниченности манганита $\text{NdMnO}_{3,1}$ при температурах 56 К, 4,2 К и 0,5 К.

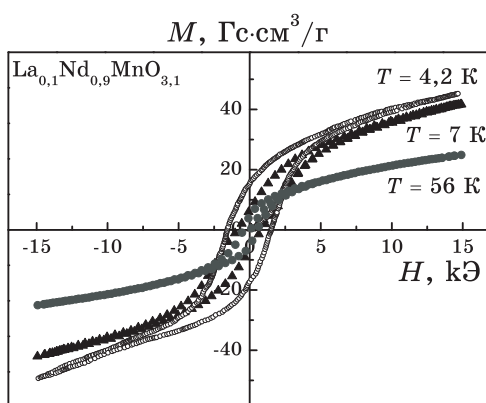


Рис. 6. Полевая зависимость намагниченности манганита $\text{La}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{MnO}_{3,1}$ при температурах 56 К, 7 К и 4,2 К.

NdMnO_3 авторами работы [7], а также в системе $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_{6+\delta}$ [9] и в соединении $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_{3-\gamma}$ [10].

Интересно, что для разбавленного образца этот эффект не наблюдается. Это может быть связано с существенной ролью локального поля неодима, так как эффект наблюдается при температурах ниже температуры упорядочения неодима.

ВЫВОДЫ

Исследованы температурные зависимости восприимчивости манганитов $\text{NdMnO}_{3+0,1}$ и $\text{La}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{MnO}_{3+0,1}$ в ZFC- и FC-режимах в интервале температур 4,2–250 К и магнитных полях до 3,5 кЭ.

Обнаружено, что ниже 60 К оба образца переходят в магнитоупорядоченное ферромагнитное состояние.

Ниже 11 К происходит ферромагнитное упорядочение подсистемы неодима для $\text{NdMnO}_{3+0.1}$. В соединении $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{3+0.1}$ неодим упорядочивается при более низкой температуре, что обуславливается уменьшением концентрации неодима.

В соединении $\text{NdMnO}_{3+0.1}$ наблюдается ориентационный переход типа метамагнитного, когда антиферромагнитные кластеры марганца под воздействием приложенного поля переходят в ферромагнитное состояние. Важной оказывается роль упорядоченной подсистемы неодима.

Манганит $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_{3+0.1}$ характеризуется изменением ферромагнитного обменного взаимодействия.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пирогов, А. Е. Теплых, В. И. Воронин и др., *ФТТ*, **41**, № 1: 103 (1999).
2. R. Pauthenet and C. Veyret, *J. Phys.*, **31**: 65 (1970).
3. E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.*, **100**: 545 (1955).
4. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.*, **344**: 1 (2001).
5. J. G. Cheng, Y. Sui, Z. N. Qian, Z. G. Liu, J. P. Miao, X. Q. Huang, Z. Lu, Y. Li, X. J. Wang, and W. H. Su, *Solid State Communications*, **134**: 381 (2005).
6. A. Munoz et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**: 1361 (2000).
7. J. Hemberger et al., *Phys. Rev.*, **69**: 064418 (2004).
8. A. A. Mukhin et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **226–230**: 1139 (2001).
9. A. P. Sazonov et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**: 046218 (2007).
10. И. О. Троянчук, С. В. Труханов, Д. Д. Халявин, Н. В. Пушкарев, Г. Шимчак, *ФТТ*, **42**: 297 (2000).