

## МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В МАНГАНИТАХ, ЗАМЕЩЕННЫХ ИОНАМИ ХРОМА

*И. О. Троянчук\*, М. В. Бушинский, Д. В. Карпинский*

*Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси  
220072, Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 25 апреля 2006 г.

Проведены нейтронографические и магнитные исследования двух систем твердых растворов  $\text{NdMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . В  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  выявлена магнитная структура, состоящая из антиферромагнитной  $G$ -типа и ферромагнитной компонент, обусловленных  $3d$ -ионами. Магнитные моменты ионов неодима направлены параллельно ферромагнитной компоненте. В  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  выявлена магнитная структура преимущественно  $G$ -типа, причем магнитные моменты ионов неодима направлены перпендикулярно вектору антиферромагнетизма. Построены магнитные фазовые диаграммы обеих систем, которые интерпретируются исходя из того, что сверхобменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$  являются положительными, а  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$  — отрицательными, с учетом того, что ионы марганца и хрома не упорядочиваются в кристаллоструктурной подрешетке. Концентрационные магнитные фазовые превращения происходят через двухфазное состояние вследствие внутренней химической неоднородности твердых растворов.

PACS: 61.12.Ld, 75.47.Lx, 75.50.Dd, 75.50.Ee, 75.50.Lk

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучено большое количество систем манганитов, в которых ионы марганца замещены на другие  $3d$ - или диамагнитные ионы [1–7]. Установлено, что наиболее сильное воздействие на магнитные свойства оказывают ионы хрома, небольшие добавки которых иногда приводят к смене магнитного состояния. Из данных спектроскопических исследований следует, что ионы хрома в манганитах находятся в трехвалентном состоянии [8]. Замещение ионов марганца на хром в системах  $\text{LnMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) приводит к переходу из чисто антиферромагнитного состояния в состояние, очень близкое к ферромагнитному [6, 9–11], которое менее ярко выражено в  $\text{NdMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , по-видимому, вследствие уменьшения величины угла  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ , который характеризует гибридизацию  $3d$ -орбиталей и, следовательно, величину обменных взаимодействий. В работе [6] на основании измерений намагниченности предложена магнитная фазовая диаграмма си-

стемы  $\text{NdMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , в которой представлена последовательность переходов из антиферромагнитного состояния  $A$ -типа (в этом состоянии происходит ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов в кристаллоструктурных плоскостях, которые связаны между собой антиферромагнитно) в ферромагнитное, потом при концентрациях  $x \geq 0.4$  появляется ферримагнитное состояние и при  $x \geq 0.6$  оно постепенно вытесняется антиферромагнитным состоянием  $G$ -типа (в этом состоянии магнитные моменты ближайших соседей направлены противоположно), присущим  $\text{NdCrO}_3$ . Однако для подтверждения наличия ферримагнитного состояния необходимы нейтронографические исследования. Причины перехода из антиферромагнитного состояния  $A$ -типа в ферромагнитное являются предметом дискуссии. Существуют две точки зрения. Согласно работе [12], между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  магнитное взаимодействие реализуется через двойной обмен, как между ионами разновалентного марганца. Другая точка зрения предполагает, что ионы хрома приводят к снятию статических ян-теллеровских искажений, при этом сверхобменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$  становятся ферромагнитными [13].

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

Очень сильные изменения кристаллической и магнитной структур происходят при легировании ионами хрома зарядово-упорядоченных манганитов [14–16]. В этом случае при добавке 3–5 % ионов хрома антиферромагнитное диэлектрическое состояние SE-типа переходит в металлическое ферромагнитное. При легировании другими  $3d$ -ионами таких сильных изменений не наблюдалось [16]. В работе [7] предложена магнитная фазовая диаграмма твердых растворов  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . Интригующей особенностью этой фазовой диаграммы является наличие кардинального изменения магнитных свойств вблизи концентрации  $x = 0.5$ , которое, как было предположено, обусловлено упорядочением ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Для понимания свойств манганитов, легированных ионами хрома, необходимо провести детальные нейтронографические исследования кристаллической и магнитной структур. В настоящей работе определено магнитное состояние манганитов с 50 % замещением хрома в системах  $\text{NdMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  и с учетом этих данных модифицированы ранее предложенные магнитные фазовые диаграммы. По сравнению с работой [17] проведен более корректный анализ магнитной структуры состава  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ .

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы твердых растворов  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  и  $\text{NdMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  были приготовлены методом твердофазных реакций на воздухе. Чтобы гомогенизировать химический состав, температура синтеза была выбрана достаточно высокой —  $1500^\circ\text{C}$ . Скорость охлаждения составляла  $50^\circ\text{C}/\text{час}$ . Рентгенофазовый анализ был выполнен на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. В некоторых образцах были выявлены следы примесной фазы, содержание которой не превышало 2–3 %. Для нейтронографических исследований были выбраны два однофазных состава  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  и  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ , которые являются ключевыми для понимания свойств этих систем. Приготовленный на воздухе образец  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  характеризовался повышенным содержанием кислорода по сравнению со стехиометрическим значением, и поэтому образец был восстановлен в запаянной кварцевой ампуле до стехиометрического состава. Нейтронографические исследования состава  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  были выполнены на дифрактометре Е6 в BENSC в ин-

ституте Ханн-Мейтнер (Берлин) с использованием излучения с длиной волны  $2.4422 \text{ \AA}$  от графитового монохроматора. Дифрактограммы были записаны в диапазоне 1.8–200 К в отсутствие магнитного поля. Ядерные и магнитные структуры были уточнены с помощью программы Fullprof. При  $T = 1.8 \text{ К}$  получены дифрактограммы в магнитных полях 1, 3 и 5 Тл. Нейтронографические исследования образца  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  были выполнены на дифрактометре FIREPOD ( $\lambda = 1.7971 \text{ \AA}$ ) в том же институте. Магнитные измерения были выполнены на MPMS SQUID-магнитометре.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рентгенографическим исследованиям, образец  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  является орторомбически искаженным перовскитом.

Измерения температурной зависимости намагниченности были проведены в режиме нагрева после охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC) (рис. 1). Из графика видно, что переход в парамагнитное состояние происходит вблизи температуры 90 К. Вблизи 65 К ZFC- и FC-кривые резко расходятся, что указывает на возрастание магнитной анизотропии с понижением температуры. Из полевой зависимости намагниченности при гелиевой температуре (рис. 2) следует, что этот состав обладает достаточно большой спонтанной намагниченностью. Точно оценить ее величину не представляется возможным вслед-

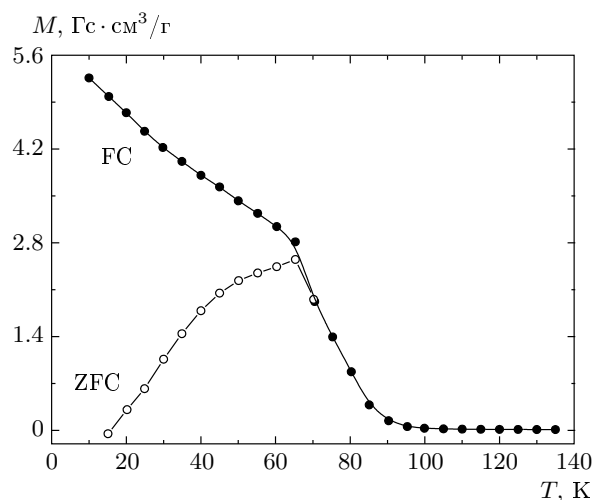


Рис. 1. ZFC- и FC-намагниченности в зависимости от температуры образца  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $H = 100 \text{ Э}$

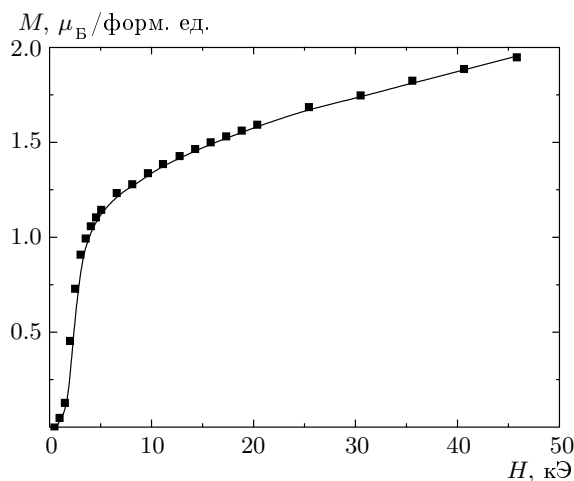


Рис. 2. Намагниченность в зависимости от поля образца  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $T = 5 \text{ K}$

ствие того, что насыщения намагниченности в полях до 4.5 Тл не наблюдалось. Однако можно оценить, что ее величина составляет около  $1.4\mu_B$  на формульную единицу.

Расчет кристаллической структуры этого состава был проведен в пространственных группах  $Pbnm$  и  $P2_1/n$ . Элементарная ячейка имеет искажения  $O'$ -типа, что указывает на наличие статических ян-теллеровских искажений [13]. Это обусловлено тем, что содержание ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в этом составе около 50%. В пространственной группе  $P2_1/n$  подрешетка ионов  $\text{Mn}/\text{Cr}$  разбивается на неэквивалентные сайты, что может быть в случае упорядочения ионов марганца и хрома. Однако расчет в этой группе не привел к существенному улучшению факторов достоверности по сравнению с пространственной группой  $Pbnm$ , что указывает на то, что ионы марганца и хрома не упорядочиваются. Согласно результатам спектроскопических исследований [8], ионы хрома в манганитах находятся в окислительном состоянии  $3+$ , тогда как ионное упорядочение происходит, как правило, в том случае, когда зарядовые состояния ионов сильно различаются. Рассчитанный и измеренный профили нейтронограммы представлены на рис. 3.

Кислородный октаэдр вокруг  $3d$ -ионов довольно вытянут вдоль одной из осей (см. табл. 1). Этого следует ожидать в случае стабилизации  $d_{z^2}$ -орбиталей ионов марганца. Углы  $\text{Mn}/\text{Cr}-\text{O}-\text{Mn}/\text{Cr}$  незначительно разнятся и близки к  $152^\circ$ , что значительно меньше, чем в щелочноземельных манганитах лантана.

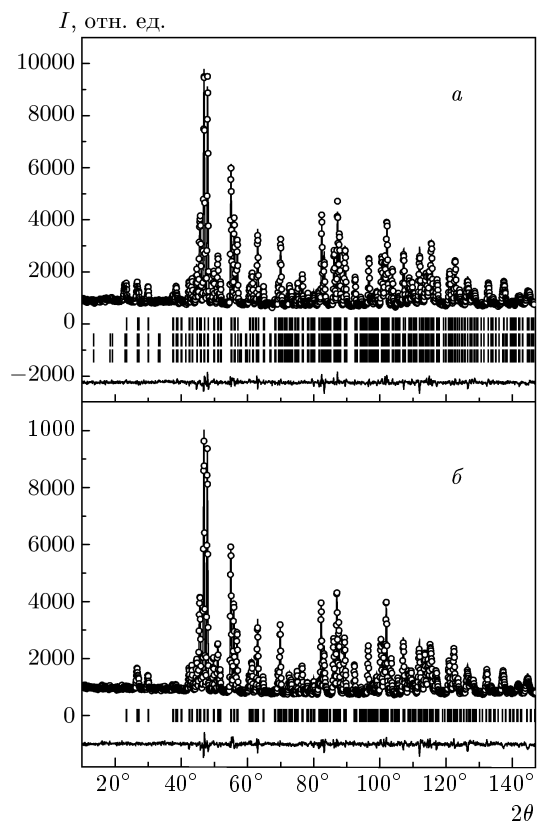


Рис. 3. Рассчитанный и измеренный профили нейтронограммы  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  при  $T = 4.2 \text{ K}$  (а) и  $300 \text{ K}$  (б). Штрихами отмечено расположение рефлексов

Магнитный вклад наблюдался в следующих рефлексах: (011), (101), (121), (110), (002), (020), (112) и (200). Рефлексы (110), (002), (020), (112) и (200) соответствуют ферромагнитной компоненте, тогда как рефлексы (011), (101) и (121) указывают на антиферромагнитную структуру  $G$ -типа. Сосуществование двух типов магнитного порядка довольно часто наблюдается в манганитах. Это явление можно интерпретировать в рамках образования однородной неколлинеарной структуры или как проявление магнитного фазового расслоения на пространственные области с разными типами магнитного порядка. Поэтому расчет магнитной структуры был проведен в различных моделях (см. табл. 1). Согласно двухфазной модели, образец состоит из антиферромагнитной  $G$ -типа и ферромагнитной фаз, содержание которых приблизительно одинаково. Средний магнитный момент в ферромагнитной и антиферромагнитной фазах составляет около  $2\mu_B$ , тогда как в ионной модели он должен быть больше  $3\mu_B$ . Мо-

Таблица 1. Параметры кристаллической и магнитной структур, полученные уточнением по методу Ритвелда для  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ 

Кристаллическая структура			
Температура	4.2 К		300 К
Пространственная группа	<i>Pbnm</i>		<i>Pbnm</i>
Параметры элементарной ячейки			
$a$ , Å	5.4116(6)		5.4233(8)
$b$ , Å	5.5909(5)		5.5916(7)
$c$ , Å	7.6495(9)		7.6707(1)
Координаты атомов			
Nd:			
$x$	−0.0104(3)		−0.0089(4)
$y$	0.0533(3)		0.0512(3)
O(1):			
$x$	0.0827(4)		0.0825(4)
$y$	0.4797(4)		0.4811(4)
O(2):			
$x$	0.7093(3)		0.7099(3)
$y$	0.3012(3)		0.3009(3)
$z$	0.0430(2)		0.0429(2)
Длины связей			
Mn/Cr–O(1), Å	1.9674		1.9720
Mn/Cr–O(2), Å	2.0561		2.0584
Mn/Cr–O(2), Å	1.9542		1.9548
Углы связей			
Mn/Cr–O(1)–Mn/Cr	152.84°		153.04°
Mn/Cr–O(2)–Mn/Cr	151.92°		152.10°
Факторы достоверности			
$R_p$ , [%]/ $R_{wp}$ , [%]	3.69/4.72		3.71/4.77
$\chi^2$	2.61		2.94
$R_{Bragg}$ , %	4.00		5.01
Магнитная структура			
	Двухфазная модель		Неколлинеарная модель
	1-я фаза	2-я фаза	
Процентное содержание	52 %	48 %	
Mn/Cr:			
$\mu_x$ , $\mu_B$	–	2.000	1.250
$\mu_z$ , $\mu_B$	2.100	–	–
Nd:			
$\mu_x$ , $\mu_B$	–	0.600	0.300
Магнитный $R$ -factor	8.98	15.9	13.5

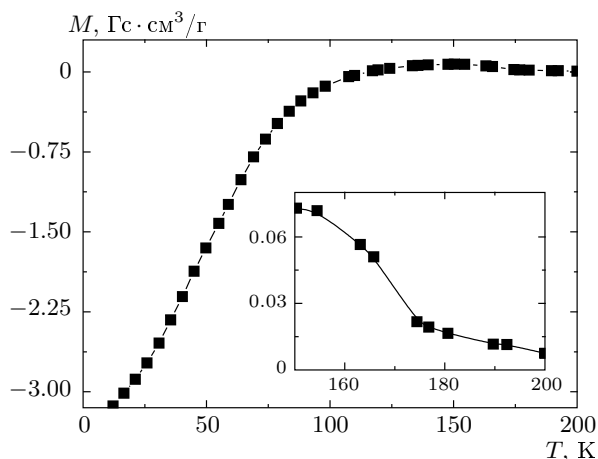


Рис. 4. FC-намагниченность в зависимости от температуры состава  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  в поле  $H = 200$  Э

менты ионов неодима упорядочиваются в ферромагнитной фазе параллельно моментам  $3d$ -ионов, однако их магнитный момент также значительно меньше ожидаемого. В неколлинеарной модели средний магнитный момент немного больше, ферромагнитная компонента направлена перпендикулярно вектору антиферромагнетизма. Поскольку магнитные факторы достоверности сильно не различаются, трудно отдать предпочтение какой-либо модели. Величина ферромагнитной компоненты, полученная из нейтронографических измерений, довольно хорошо согласуется с результатами измерений намагниченности, согласно которым оценочная величина спонтанного магнитного момента составляет  $1.2\mu_B$  на формульную единицу.

В образце  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  выявлено весьма необычное поведение температурных зависимостей ZFC- и FC-намагниченностей, что указывает на сложную магнитную структуру этого соединения. FC-намагниченность, измеренная в магнитном поле 200 Э, отрицательна в интервале температур ниже 100 К (рис. 4). Резкий спад намагниченности в интервале 160–172 К обусловлен, по-видимому, переходом магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное. Однако в поле 1 кЭ поведение FC-намагниченности радикально изменилось (рис. 5). Она стала положительной во всем интервале температур. Вблизи температуры 100 К наблюдался минимум, а при 150 К — максимум. Весьма своеобразно поведение ZFC-намагниченности, которая резко увеличивается с ростом температуры до 25 К, а затем плавно уменьшается; при

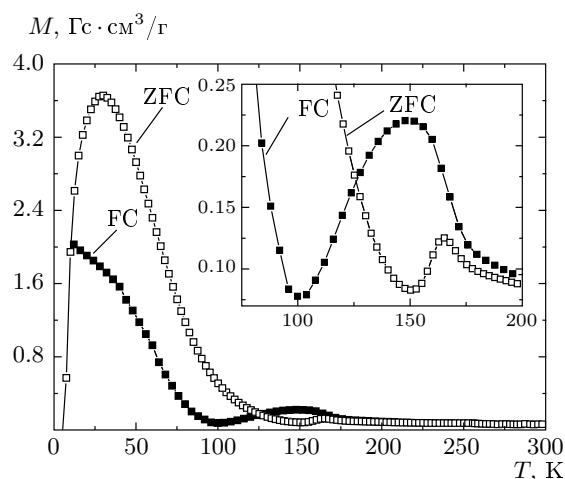


Рис. 5. ZFC- и FC-намагниченности в зависимости от температуры состава  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  в поле  $H = 1$  кЭ

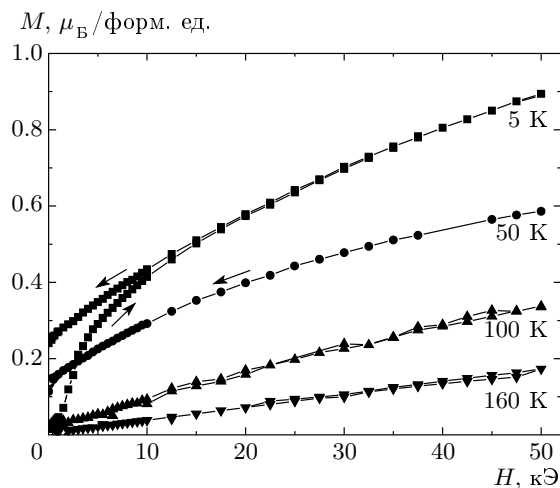
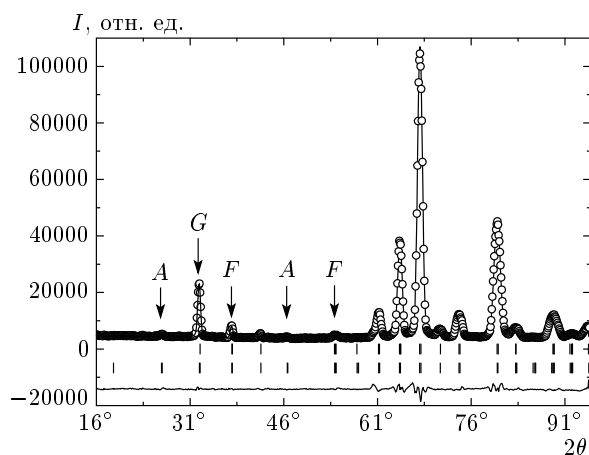


Рис. 6. Зависимости намагниченности состава  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  от поля

температуре 160 К наблюдался максимум. ZFC- и FC-намагниченности начинают расходиться при температуре около 200 К, а при 165 К резкое расхождение кривых указывает на кооперативное изменение магнитного состояния. Возможно, это связано с некоторой неоднородностью химического состава, так как известно, что температура Нееля состава с 60 % хрома равна 220 К [7].

Изотермы намагниченности в зависимости от поля приведены на рис. 6. При 160 К зависимость почти линейная, остаточная намагниченность очень мала. При 100 К поведение существенно не изменя-



**Рис. 7.** Рассчитанный и измеренный профили нейтронограммы состава  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  при  $T = 1.8$  К. Штрихами отмечено расположение рефлексов. Буквами обозначены: *F* — рефлексы, соответствующие ферромагнитной компоненте, *G* — рефлексы, соответствующие антиферромагнитной компоненте *G*-типа, *A* — рефлексы, соответствующие антиферромагнитной компоненте *A*-типа

ется, однако при 50 и 5 К зависимость становится нелинейной, спонтанная намагниченность резко увеличивается и составляет не менее  $0.35\mu_B$  на формульную единицу при 5 К.

Кристаллическая структура этого соединения также уточнялась в двух пространственных группах,  $Pbnm$  и  $P2_1/n$ , чтобы учесть возможное упорядочение ионов марганца и хрома. Однако уточнение в группе  $P2_1/n$  не улучшило результаты. Это свидетельствует о том, что если упорядочение ионов и существует, то в очень малой степени и не существенно для понимания магнитных свойств. Расчетный и измеренный профили нейтронограмм представлены на рис. 7.

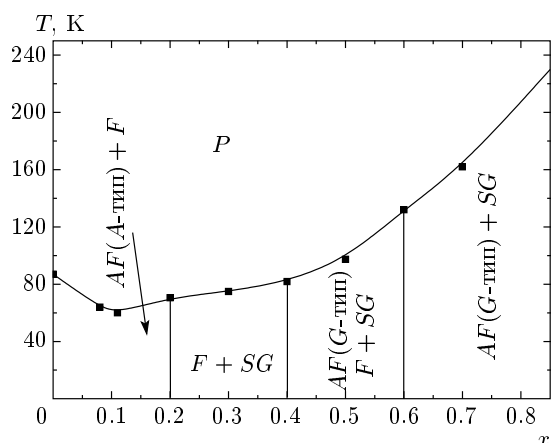
Результаты расчета кристаллической структуры в пространственной группе  $Pbnm$  приведены в табл. 2. Кислородный октаэдр  $\text{Mn/Cr}-\text{O}_6$  несколько искажен вдоль разных осей. Так как количество ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  очень мало, искажение скорее всего обусловлено несоответствием ионных радиусов различных ионов, т. е. размерным эффектом. Углы  $\text{Mn/Cr}-\text{O}-\text{Mn/Cr}$  увеличиваются до  $157^\circ$  по отношению к  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ , в котором этот угол равен  $152^\circ$ , что привело к довольно высокой температуре Нееля, 165 К, вследствие увеличения ковалентной составляющей химической связи.

Магнитная структура этого соединения также уточнялась в двухфазной и неколлинеарной моде-

лях. Так как магнитные факторы достоверности и в этом случае оказались близки, обсудим результаты уточнения в неколлинеарной модели. Основной магнитный вклад наблюдался в рефлексы (011) и (101). Это указывает на образование антиферромагнитной структуры *G*-типа, как и в случае  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . Вклад в рефлексы (110), (020), (002), (112) и (200) был учтен в предположении ферромагнитной компоненты за счет Nd-подрешетки. При температуре ниже 50 К возникают слабые рефлексы (010), (100), (012) и (102), которые указывают на появление антиферромагнитной компоненты *A*-типа. Величины рассчитанных магнитных моментов представлены в табл. 2. Средняя величина магнитного момента в  $\text{Mn/Cr}$ -подрешетке близка к значению  $2\mu_B$  на формульную единицу, что немного больше, чем в  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . Магнитный момент ионов Nd также близок к ожидаемому значению в манганитах [18], он составляет  $1.1\mu_B$  и направлен перпендикулярно антиферромагнитным компонентам. Наложение внешнего магнитного поля приводит к изменению интенсивности магнитных рефлексов. Магнитные рефлексы, соответствующие *G*-типу магнитного порядка, уменьшаются по интенсивности, тогда как рефлексы (020), (112) и (200), отвечающие ферромагнитной компоненте, увеличиваются. Согласно расчетам в  $\text{Mn/Cr}$ -подрешетке появляется ферромагнитная компонента, направленная так же, как и магнитные моменты ионов неодима (вдоль оси *z*) за счет уменьшения компоненты *G*-типа. Намагниченность, измеренная с помощью магнитометра в поле 5 Тл (рис. 6), значительно меньше значения, рассчитанного из нейтронограмм. Возможно, это обусловлено большой величиной магнитной анизотропии (коэрцитивная сила при 5 К равна 2 кЭ) и спецификой *f-d*-обмена между ионами  $\text{Mn/Cr}$  и неодима, который, судя по измерению магнитных свойств (рис. 4, 5), в этом соединении необычно велик. Действительно, ход намагниченности в зависимости от температуры в малых полях (рис. 4) можно объяснить наличием в этом соединении двух магнитных подрешеток, магнитные моменты которых направлены в противоположные стороны, причем обменное поле на одной подрешетке меньше, чем на другой. Естественно связать с сильной подрешеткой ионы марганца и хрома, а слабой подрешеткой является подсистема ионов неодима. Поэтому внешнее поле должно переориентировать одну из подрешеток по направлению к другой. Очень малая ферромагнитная компонента от *3d*-ионов скорее всего возникает вследствие взаимодействия Дзялошинского–Мория, что характерно для магнитной

Таблица 2. Параметры кристаллической и магнитной структур, полученные уточнением по методу Ритвелда для  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $F$  — ферромагнитная компонента,  $A$  — антиферромагнитная компонента  $A$ -типа,  $G$  — антиферромагнитная компонента  $G$ -типа)

Кристаллическая структура		
Поле	0 Тл	5 Тл
Пространственная группа	$Pbnm$	$Pbnm$
Параметры элементарной ячейки		
$a, \text{Å}$	5.3669(9)	5.3623(1)
$b, \text{Å}$	5.3808(1)	5.3794(1)
$c, \text{Å}$	7.5909(1)	7.5753(1)
Координаты атомов		
Nd, Ca:		
$x$	0.0120(4)	-0.0035(3)
$y$	0.0337(2)	0.0380(1)
O(1):		
$x$	0.0746(5)	0.0737(3)
$y$	0.4821(2)	0.4877(1)
O(2):		
$x$	-0.2845(2)	-0.2881(2)
$y$	0.2918(2)	0.2830(2)
$z$	0.0382(2)	0.0370(1)
Длины связей		
Mn/Cr-O(1), Å	1.9419	1.9358
Mn/Cr-O(2), Å	1.9718	1.9201
Mn/Cr-O(2), Å	1.9155	1.9566
Углы связей		
Mn/Cr-O(1)-Mn/Cr	155.519°	156.101°
Mn/Cr-O(2)-Mn/Cr	155.653°	156.829°
Факторы достоверности		
$R_p$ [%]/ $R_{wp}$ [%]	4.54/6.51	4.96/6.65
$\chi^2$	7.20	7.38
$R_{Bragg}$ , %	3.22	2.20
Магнитная структура		
Поле	0 Тл	5 Тл
Nd:		
$\mu_z, \mu_B$	$F: 1.147$	$F: 1.439$
Mn/Cr:		
$\mu_x, \mu_B$	$A: 0.488$	$A: 0.462$
$\mu_y, \mu_B$	$G: 2.054$	$G: 1.860$
$\mu_z, \mu_B$	$F: -$	$F: 1.070$
Магнитный $R$ -factor	6.24	6.21



**Рис. 8.** Магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{NdMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $P$  — парамагнитная фаза,  $AF$  ( $A$ -тип) — антиферромагнитная фаза  $A$ -типа,  $AF$  ( $G$ -тип) — антиферромагнитная фаза  $G$ -типа,  $F$  — ферромагнитная фаза,  $SG$  — спиновое стекло)

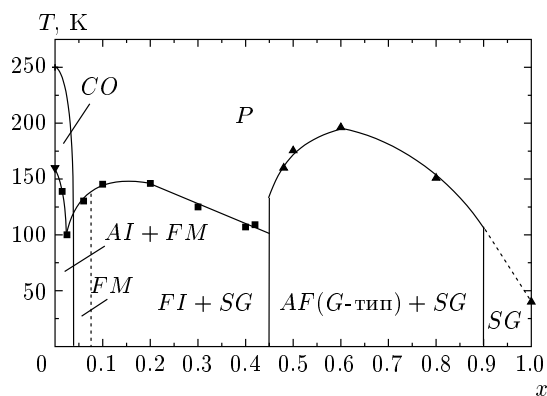
$G$ -структуры в орторомбически искаженных перовскитах. Эта компонента не выявляется в нейтронографическом эксперименте, так как она очень мала и направлена перпендикулярно вектору антиферромагнетизма. Антипараллельно этой компоненте вследствие  $f$ - $d$ -обмена упорядочиваются магнитные моменты ионов неодима, магнитный момент которых значительно больше. При температуре меньше 100 К вклад от ионов неодима начинает преобладать над вкладом от  $3d$ -ионов и намагниченность в слабых полях становится направленной противоположно внешнему полю. Это обусловлено тем, что анизотропия этого соединения достаточно высока, и в малых полях переориентации магнитных моментов не происходит. Однако приложение больших магнитных полей ведет к переориентации неодимовых моментов по направлению поля. Так как переориентации препятствует  $f$ - $d$ -обмен, намагниченность не насыщается в больших полях.

Как мы уже отмечали, магнитные моменты  $3d$ -ионов, вычисленные из нейтронографических измерений, значительно меньше ожидаемых значений в ионной модели, где магнитные моменты должны быть строго локализованы. Можно предположить, что существенная доля магнитных моментов  $3d$ -ионов находится в состоянии спинового стекла и поэтому не дает вклада в когерентное магнитное рассеяние нейтронов. На основании полученных результатов нейтронографических исследований с учетом результатов работы [6] мы построили магнитную фазовую диаграмму твердых рас-

творов  $\text{NdMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  (рис. 8). Эту фазовую диаграмму мы будем интерпретировать, исходя из связи между типом магнитного упорядочения и эффектом Яна–Теллера [13] с учетом результатов работы [19], в которой показано, что твердые растворы манганитов являются химически неоднородными объектами, в которых ионы замещаемого компонента не распределены статистически в масштабах 10–30 Å. Такая химическая неоднородность является внутренним свойством твердых растворов манганитов.

Вследствие наномасштабной неоднородности химического состава в манганитах наблюдается кристаллоструктурное и магнитное фазовое расслоение даже в составах, расположенных достаточно далеко от границы фазовых превращений. Было предпринято множество попыток приписать явление магнитного фазового расслоения процессам неоднородного распределения носителей заряда. Однако до сих пор веских аргументов в пользу электронного фазового расслоения при однородном распределении ионов по кристаллической решетке не обнаружено. Твердые растворы  $\text{NdMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  являются диэлектриками во всем концентрационном интервале содержания хрома, поэтому электронное фазовое расслоение не может являться причиной магнитной неоднородности. Соединение  $\text{NdMnO}_3$  является орбитально-упорядоченным антиферромагнетиком  $A$ -типа с точкой Нееля  $T = 85$  К [18]. При замещении ионов марганца ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  появляется ярко выраженная ферромагнитная компонента, которая достигает максимума в концентрационном интервале 10–20%. Этот процесс аналогичен замещению ионов  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{4+}$  в твердых растворах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , при котором также возникает ферромагнетизм без изменения основного диэлектрического состояния [18]. Твердые растворы  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  являются орбитально-упорядоченными вплоть до концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , равной 25%, где орбитально-упорядоченная фаза начинает вытесняться зарядово-упорядоченной. Согласно нашим нейтронографическим исследованиям, твердые растворы  $\text{NdMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  являются орбитально-упорядоченными вплоть до концентрации ионов хрома  $x = 0.5$ . Это означает, что ферромагнитная компонента и кооперативный орбитальный порядок совместимы. Поэтому понять природу ферромагнетизма в манганитах можно только при учете динамической природы эффекта Яна–Теллера. В орбитально-упорядоченных  $\text{LnMnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La–Dy}$ ) обменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}\text{–O–Mn}^{3+}$  анизотропны [13].





**Рис. 9.** Магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $P$  — парамагнитная фаза,  $CO$  — зарядовоупорядоченная фаза,  $AI$  — антиферромагнитный диэлектрик,  $FI$  — ферромагнитный диэлектрик,  $AF$  ( $G$ -тип) — антиферромагнитная фаза  $G$ -типа,  $SG$  — спиновое стекло)

В плоскостях, в которых антиферродисторсионно упорядочиваются заполненные  $d_{z^2}$ -орбитали, это взаимодействие ферромагнитно, а между плоскостями оно антиферромагнитно, как и предсказывают правила Гуденафа–Канамори. При замещении ионов  $\text{Mn}^{3+}$  на не ян-теллеровские ионы  $\text{Mn}^{4+}$  или  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и т. д. статические искажения в ближайших октаэдрах могут не сниматься, однако частота переходов типа  $d_{z^2}$  в  $d_{x^2}$  или  $d_{y^2}$  резко возрастает, что приводит к изотропному ферромагнитному обменно-взаимодействию вблизи этих ионов. При увеличении концентрации не ян-теллеровских ионов наступает перколяционный переход, приводящий к появлению дальнего ферромагнитного порядка на фоне сохранения кооперативного орбитального упорядочения. При значительных концентрациях ионов хрома ионы марганца и хрома начинают объединяться в кластеры с избытком одной из компонент. Кластеры, обогащенные ионами хрома, перколируют, и на их основе возникает дальний антиферромагнитный порядок  $G$ -типа, присущий хромиту  $\text{NdCrO}_3$ . В областях, обогащенных ионами марганца, сохраняются орбитальное упорядочение и дальний ферромагнитный порядок. Скорее всего, подобного рода фазовое расслоение имеет двумерный характер распределения в пространстве [20, 21].

Магнитные свойства твердых растворов  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  существенно различаются. На рис. 9 представлена магнитная фазовая диаграмма этих растворов с учетом результатов

нейтронографического исследования для состава  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ , представленных ранее в данной статье, и измерений намагниченности [7]. Соединение  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  является антиферромагнитным зарядово-упорядоченным диэлектриком  $SE$ -типа с точкой Нееля  $T = 230$  К [7]. Замещение марганца ( $\text{Mn}^{3+}$ ) на ионы  $\text{Cr}^{3+}$  приводит к появлению ферромагнитного металлического состояния, реализующегося в довольно узком концентрационном интервале. Магнитные моменты ионов  $\text{Cr}^{3+}$  направлены противоположно магнитным моментам ионов марганца [8]. Переход протекает через двухфазное состояние, включающее зарядово-упорядоченные и металлические кластеры. Мы полагаем, что природа магнитного фазового расслоения такая же, как и в диэлектрических твердых растворах  $\text{NdMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  — это внутренняя химическая неоднородность твердых растворов. С увеличением содержания ионов хрома ( $x > 0.1$ ) наблюдается обратный переход в диэлектрическое состояние. Это свидетельствует о том, что ионы  $\text{Cr}^{3+}$  не участвуют в образовании металлического состояния, а наоборот, препятствуют ему. Металлическое состояние обусловлено снятием зарядового упорядочения, вследствие того что ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , скорее всего, статистически распределены по  $3d$ -подрешетке и отрицательно обменно взаимодействуют с ионами марганца, приводя к ферромагнитному порядку в расположении магнитных моментов в ближайшем окружении. С увеличением концентрации ионов хрома они начинают конгломерироваться в кластеры, внутри которых обменные взаимодействия отрицательны, что приводит к резкому возрастанию относительного количества фрустрированных связей по границе кластеров.

Процесс возрастания количества ионов хрома сопровождается переходом ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{Mn}^{4+}$  вследствие сохранения электронейтральности. Обменные взаимодействия между ионами  $\text{Mn}^{4+}$  также антиферромагнитны, что благоприятствует образованию структуры  $G$ -типа. Вблизи  $x = 0.5$  образуется бесконечный магнитный кластер с дальним антиферромагнитным порядком  $G$ -типа. При этом магнитные свойства меняются скачкообразно. Температура антиферромагнитного упорядочения достигает 220 К, возрастая более чем в три раза. При  $x \approx 0.4$  вклад ионов неодима в поведение температурной зависимости намагниченности был практически незаметен [7], что, возможно, связано с флуктуациями обменных полей на этих ионах. При  $x \geq 0.5$  неодимовая подрешетка ферромагнитно

упорядочивается противоположно вектору слабого ферромагнетизма Mn/Cr-подрешетки. Магнитное состояние ионов неодима в  $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  коренным образом отличается от магнитного состояния в  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ , несмотря на наличие в этом соединении ярко выраженной  $G$ -компоненты. Скорее всего, это обусловлено тем, что магнитное двухфазное состояние нельзя рассматривать как простую суперпозицию фаз. Обе магнитные фазы, скорее всего, имеют преимущественно двумерный характер реализации в пространстве, что приводит к существенному изменению параметров обменного поля на ионе неодима. Действительно, в составе  $\text{NdMn}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3$  обнаружена сильная отрицательная магнитная связь между  $3d$ -подрешеткой и подрешеткой ионов неодима, как и в случае Ca-содержащих твердых растворов для состава  $x = 0.5$ .

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф06МС-021), ГКПНИ «Наноматериалы и нанотехнологии» (задание № 3.03) и European Research Area, Research Infrastructures, контракт № RII3-СТ-2003-505925 (NMI3).

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **54**, 15299 (1966).
2. Y. Sun, X. Xu, and Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **63**, 054404 (2001).
3. Y. Sun, X. Xu, L. Zheng, and Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **63**, 12317 (1999).
4. N. Gayathri, A. K. Raychaudhuri, S. K. Tiwary, R. Gundakaram, A. Arulraj, and C. N. Rao, *Phys. Rev. B* **56**, 1345 (1997).
5. J. Blasco, J. Garcia, J. M. de Teresa, M. R. Ibarra, J. Perez, P. A. Algarabel, C. Marquina, and C. Ritter, *Phys. Rev. B* **55**, 8905 (1997).
6. И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, Н. В. Пушкарев, Н. Ю. Беспалая, *ФТТ* **46**, 1816 (2004).
7. И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, В. В. Еременко, В. А. Сиренко, Г. Шимчак, *ФНТ* **28**, 61 (2002).
8. O. Toulemonde, F. Studera, A. Barnabe, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau, *Eur. Phys. J. B* **4**, 159 (1998).
9. J. Deisenhofer, M. Paraskevopoulos, H.-A. K. von Nidda, and A. Loidl, E-print archives, cond-mat/0207708.
10. M. B. Phillips, N. M. Sammes, and O. Yamamoto, *J. Mater. Sci.* **31**, 1689 (1996).
11. Zh. Yang, L. Ye, and X. Xie, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 2737 (2000).
12. Y. Sun, W. Tong, X. Xu, and Yu. Zhang, *Phys. Rev. B* **63**, 174438 (2001).
13. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
14. L. Pi, S. Hebert, C. Yaicle, C. Martin, A. Maignan, and B. Raveau, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 2701 (2003).
15. И. О. Троянчук, Д. А. Ефимов, H. Szymczak, R. Szymczak, and B. Krzymanska, *J. Magn. Magn. Mater.* **202**, 95 (1999).
16. F. Damay, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **82**, 1485 (1997).
17. И. О. Троянчук, Н. В. Пушкарев, М. В. Бушинский, Е. Гамари-Силе, *ФТТ* **48**, 1244 (2006).
18. V. A. Khomchenko, I. O. Troyanchuk, A. I. Kurbakov, H. Gamari-Seale, V. V. Eremenko, H. Szymczak, and R. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mater.* **288**, 224 (2005).
19. T. Shibata, B. Bunker, J. F. Mitchell, and P. Schiffer, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207205 (2002).
20. Ch. Simon, S. Mercone, N. Guiblin, C. Martin, A. Brulet, and G. Andre, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 207202 (2002).
21. S. Mercone, V. Hardy, C. Martin, Ch. Simon, D. Saurel, and A. Brulet, *Phys. Rev. B* **68**, 094422 (2003).