Намагниченность монокристаллов манганитов CaMnO₃, легированных ионами La и Ce, в сильном магнитном поле

© Н.Н. Лошкарева, Н.В. Мушников, А.В. Королев, А.М. Балбашов*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия * Московский энергетический институт, Москва, Россия E-mail: loshkareva@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2008 г.)

При исследовании кривых намагничивания монокристаллов манганитов с электронным легированием $Ca_{1-x}Ln_xMnO_3$ (Ln-La³⁺, Ce⁴⁺, $x \le 0.12$) в сильных импульсных магнитных полях до 350 kOe для состава $Ca_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$ обнаружен метамагнитный переход в области температур 77–190 K. Критические поля перехода возрастают до ~ 350 kOe при уменьшении температуры до 100 K. Степень поляризации спинов составляет ~ 50% от теоретического значения. Результаты объясняются "плавлением" орбитального/зарядового упорядочения ниже температуры $T_{OO/CO} = 185 \text{ K} = T_N$ (АФМ-фазы *С*-типа), при этом уменьшается объем упорядоченной фазы с локализованными носителями и растет объем ферромагнитной фазы с делокализованными носителями. На основе температурных и полевых зависимостей намагниченности проведено сравнение двух систем манганитов в области двухфазного магнитного состояния.

Работа выполнена по планам РАН, при поддержке гранта РФФИ (№ 05-02-16303-n) Программы ОФН и Президиума РАН "Новые материалы и структуры".

PACS: 75.47.Lx, 75.60.Ej

Свойства манганитов лантана с колоссальным магнетосопротивлением обусловлены сильной взаимосвязью спиновых, зарядовых и решеточных степеней свободы. Дальнодействующее зарядовое упорядочение наблюдается в манганитах с электронным легированием Ca_{1-r}Ln_rMnO₃ (Ln — редкоземельный ион) при концентрациях x = 1/2, 2/3, 3/4 (см. работу [1] и ссылки в ней). При указанных концентрациях или вблизи них приложение сильного магнитного поля приводит к "плавлению" зарядового упорядочения и переводу зарядовоупорядоченной (CO — charge ordering) антиферромагнитной (АФМ) фазы в ферромагнитное (ФМ) металлическое состояние, т.е. наблюдается метамагнитный переход, критическое поле которого зависит от x [1]. Другой, более распространенный вид упорядочения в манганитах — орбитальное упорядочение — также может быть относительно нестабильным и подвергаться влиянию внешних воздействий. "Плавлением" орбитального упорядочения (ОО — orbital ordering) был объяснен метамагнитный переход для состава Ca_{0.8}Sm_{0.2}MnO₃ [1]. Концентрация x = 0.2 особенна тем, что при этой концентрации и выше нее манганит становится АФМ С-типа с моноклинной кристаллической структурой, в которой наблюдается упорядочение $d_{3r^2-r^2}$ -орбиталей в цепочках вдоль псевдотетрагональной оси. При концентрациях ниже x = 0.2 магнитное состояние является двухфазным и представляет собой смесь АФМ-фаз Gи С-типа. В магнитно-двухфазной области при концентрациях Sm x = 0.14 и 0.15 индуцируемые полем переходы не являются полными, т.е. теоретическая величина намагниченности насыщения не достигается, и переходы наблюдаются в меньших полях, чем указанные выше переходы [1].

Результаты влияния легирования CaMnO₃ различными редкоземельными (P3) ионами (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho) на структурные и магнитные свойства в области концентраций x < 0.2 в целом подобны [2]. Исходное соединение для рассматриваемой системы манганитов с электронным легированием CaMnO₃ имеет псевдокубическую структуру со слабыми орторомбическими искажениями и является АФМ G-типа. Неизовалентное легирование CaMnO₃ приводит как к росту в антиферромагнетике G-типа ФМ-вклада, обусловленного двойным обменом, так и к появлению моноклинной фазы с АФМ-структурой С-типа, в которой ФМ-вклад отсутствует. В результате конкуренции двух тенденций спонтанный момент сначала возрастает, а затем уменьшается. Величина спонтанного момента, особенности его концентрационной зависимости определяются видом легирующего элемента, его концентрацией, ионным радиусом и валентностью [2].

Концентрационная зависимость спонтанного магнитного момента при T = 5 К поликристаллов CaMnO₃, легированных ионами La³⁺, в диапазоне концентраций 0 < x < 0.2 [3] отличается от соответствующей зависимости для образцов CaMnO₃, легированных другими трехвалентными P3-ионами. Максимальный спонтанный момент M_s для Ca_{1-x}La_xMnO₃ достигается при меньшей концентрации (x = 0.08), чем, например, для Ca_{1-x}Sm_xMnO₃ (x = 0.12) [2], при этом величина момента ($M_s = 0.4 \mu$ B/Mn-ion) почти в 3 раза меньше [3]. При легировании поликристалла CaMnO₃ ионами Ce⁴⁺ и Th⁴⁺ максимальный момент $M_s = 1.1 \mu_B$ /Mn-ion наблюдается при концентрации $x \sim 0.06$, в 2 раза меньшей, чем при легировании трехвалентными P3-ионами (кроме Ca_{1-x}La_xMnO₃ [3]). В монокристаллах $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ концентрационная зависимость спонтанного момента сдвигается к меньшим концентрациям по сравнению со случаем поликристаллов, что обусловлено присутствием кислородных вакансий [4]. Свойства монокристаллов зависят от атмосферы роста, что связано с особенностями многофазного электронного и магнитного состояния манганитов с электронным легированием [4,5].

Цель настоящей работы состоит в изучении стабильности магнитного состояния монокристаллов $Ca_{1-x}Ln_xMnO_3$, где $Ln-La^{3+}$, Ce^{4+} ; $x \le 0.12$, в сильных магнитных полях до 350 kOe.

Монокристаллы манганитов были выращены методом бестигельной зонной плавки со световым нагревом на ростовой установке УРН-2-ЗП. Рост кристаллов $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ был проведен на воздухе со скоростью 10 mm/h, а кристаллов $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$ — в потоке кислорода со скоростью роста 8.5 mm/h. Составы кристаллов были выбраны из различных участков фазовой диаграммы. Данные рентгеновской дифракции для всех кристаллов $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ показывали псевдокубическую структуру при комнатной температуре. Для кристаллов $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$ с x = 0.08 структура была псевдокубической, а для $x \ge 0.10$ — моноклинной.

Измерения температурных зависимостей намагниченности в постоянном поле 50 kOe проводились на установке PPMS-9 (Quantum Design). Кривые намагничивания в импульсных полях до 350 kOe с длительностью импульса 8 ms измерялись индукционным методом в интервале температур 4.2–200 К. Чтобы избежать влияния кристаллографической текстуры на форму кривой намагничивания, монокристаллы были измельчены в порошок с размером частиц ~ 80 µm.

На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности монокристаллов $Ca_{1-x}La_x MnO_{3-\delta}$ из [4] и Ca_{1-x}Ce_xMnO₃. На вставке к рис. 1 приведены концентрационные зависимости намагниченности при $T = 4.2 \,\mathrm{K}$ в магнитном поле 50 kOe. Для удобства восприятия символы соединены линиями. Как видно из рис. 1, в намагниченности всех кристаллов $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ ниже $T \sim 110 \, K$ проявляется ФМ-вклад, который для состава с x = 0.05 максимален. Согласно нейтронным данным [6], ФМ-вклад в G-фазе Са_{1-х}Lа_хMnO₃ может быть связан с ферромагнитными нанокластерами ($\sim 10 \,\text{\AA}$) и со скошенной спиновой структурой. Появление ФМ-вклада совпадает с температурой Нееля фазы G-типа, которая составляет 115, 110 и 108 К для монокристаллов с x = 0.05, 0.10 и 0.12 соответственно [4]. Пики в температурной зависимости намагниченности при $\sim 150\,{
m K}$ для кристалла с x=0.10и при $\sim 200 \,\mathrm{K}$ для x = 0.12 (рис. 1) обусловлены АФМ-фазой С-типа, связанной с моноклинной орбитально упорядоченной фазой, которая появляется при той же температуре, что и С-фаза [7].

Для кристаллов $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$ ферромагнитный вклад максимален при x = 0.08 (рис. 1). Кристаллы с x = 0.10 и 0.12 в отличие от легированных La не



Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности монокристаллов $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ и $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$ в магнитном поле 50 kOe. На вставке — концентрационные зависимости намагниченности этих систем в магнитном поле 50 kOe при T = 4.2 K.

показывают заметного ФМ-вклада ниже $T \sim 110$ К. Пики в зависимости M(T) при 185 К (x = 0.10) и 222 К (x = 0.12) связаны с орбитальным/зарядовым упорядочением в фазе с моноклинной структурой [8]. Согласно нейтронным и магнитным данным для поликристаллов $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$ [8], температура $T_{CO/OO}$ и температура Нееля фазы С-типа при x > 0.10 в общем случае не равны друг другу. В отличие от систем Ca_{1-x}La_xMnO₃ и $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$ ($x \ge 0.10$) с орторомбической структурой при комнатной температуре [1,6,7] в поликристаллах цериевой системы [8], как и в случае Се-монокристаллов, наблюдается моноклинная структура. Появление моноклинной структуры у Се-образцов при комнатной температуре обусловлено малым размером ионного радиуса иона Ce⁴⁺ по сравнению с ионным радиусом La³⁺ или Sm³⁺: $r(Ce^{4+}) = 1.14$ Å, $r(La^{3+}) = 1.36$ Å, $r(\text{Sm}^{3+}) = 1.24 \text{ Å}$ в двенадцатикратной координации [9].

В целом зависимости M(T) для наших монокристаллов подобны данным для поликристаллических образцов [2,3], но температуры фазовых переходов моно- и поликристаллов при одинаковой концентрации различают-



Рис. 2. Кривые намагничивания монокристаллов $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ и $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$ в импульсных магнитных полях при температурах T = 4.2 К (светлые символы) и 77 К (темные символы).

ся; не совпадают также и концентрацонные зависимости магнитного момента. Причины указанных различий для монокристаллов $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ обусловлены существенным дефицитом по кислороду [4]. Для кристаллов $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$ исходя из условий роста более вероятны дефицит по катионным подрешеткам и небольшое отклонение средней валентности Се от +4. Известно, что валентность Се в манганитах сильно зависит от условий приготовления [10]. Основное различие между двумя системами монокристаллов состоит в большей величине ФМ-вклада в Са–Се-манганитах и более резком переходе от *G*-фазы к АФМ-фазе *C*-типа (вставки на рис. 1). Это обусловлено в основном вдвое большим числом электронов при легировании Ce⁴⁺, участвующих в двойном обмене.

На рис. 2 представлены кривые намагничивания кристаллов Са_{1-x}La_xMnO_{3- $\delta}$} и Са_{1-x}Ce_xMnO₃ в сильных импульсных магнитных полях при температурах 4.2 и 77 К. Для всех кристаллов, содержащих La, не наблюдался заметный гистерезис в режиме ростуменьшение магнитного поля. Вначале рассмотрим составы x(La) = 0.05 и x(Ce) = 0.08, в которых преобладает АФМ-фаза G-типа с ФМ-вкладом. При 4.2 К намагниченность этих кристаллов максимальна и соответственно максимален объем G-типа фазы. Кривые намагничивания M(H) для кристалла с x(La) = 0.05 и

кристалла с x(Ce) = 0.08 при двух температурах 4.2 и 77 К подобны. Вид зависимостей указывает на совокупность двух вкладов — ферромагнитного с величиной спонтанного момента, которую можно оценить путем экстраполяции намагниченности из области высоких полей на нулевое внутреннее поле, и антиферромагнитного вклада с характерной линейной зависимостью от поля. Спонтанный момент для состава с x(La) = 0.05 составил $0.45 \mu_B/Mn$ -ion, а для $x(Ce) = 0.08 M_s = 1.15 \mu_B/Mn$ -ion. Значения намагниченности при 350 кОе для x(Ce) = 0.08 оказались в 2 раза выше, чем для x(La) = 0.05.

Для кристаллов с x(La) = 0.10 и x(Ce) = 0.10 зависимости M(H) сильно различаются. Для x(La) = 0.10при 4.2 К вследствие сильного ФМ-вклада (рис. 1) характер зависимости M(H) аналогичен полевой зависимости намагничивания для состава с максимальным ФМ-вкладом (x = 0.05). При температуре 77 К для x(La) = 0.10 (рис. 2) наблюдается сильный линейный рост высокополевой зависимости M(H), обусловленный значительным ФМ-вкладом и высокой восприимчивостью АФМ-фазы С-типа с температурой Нееля $T_N = 150 \, \text{K}$, близкой к температуре измерений 77 K (рис. 1). Экстраполяция M(H) на нулевое значение внутреннего поля дает при 77 К величину ФМ-компоненты 0.22 µ_B/Mn-ion. В отличие от соединения с лантаном состав x(Ce) = 0.10 при T = 4.2 K показывает практически линейную зависимость M(H) во всей области приложенных магнитных полей (на рис. 2 не показано), характерную для АФМ. При T = 77 К в области полей *H* > 300 kOe наблюдается заметный полевой гистерезис (различие в ходе кривых M(H) при увеличении и уменьшении магнитного поля), который обсуждается далее.

Для состава с x(La) = 0.12, как видно из рис. 1, имеется небольшой ФМ-вклад при низких температурах, поэтому линейная зависимость M(H) (рис. 2) для этого образца не экстраполируется в нуль ни при 4.2, ни при 77 К. Для образца с x(Ce) = 0.12 ФМ-вклад мал, зависимости M(H) практически линейны и экстраполируются в нуль как при 4.2 К (рис. 2), так и при 77 К (на рис. 2 не показано); при 4.2 К наблюдается слабый гистерезис (рис. 2).

Кристалл Ca_{0.9}Ce_{0.1}MnO₃ находится на границе раздела фаз (вставка на рис. 1), поэтому можно было ожидать, что приложение сильного магнитного поля вызовет в нем переход из АФМ-фазы *C*-типа без ФМ-компоненты в фазу с ФМ-компонентой. Гистерезис при T = 77 K в области полей H > 300 kOe (рис. 2) указывает на высокое критическое поле такого перехода при низких температурах. На рис. 3, *а* приведены кривые намагничивания этого кристалла в магнитных полях до 350 kOe, измеренные в области температур 77–190 К. При этих температурах под действием поля наблюдается метамагнитный переход из АФМ-состояния в состояние с большой намагниченностью. Переход сопровождается значительным полевым гистерезисом, характерным для фазовых переходов первого рода. Подобный гистерезис



Рис. 3. *а*) кривые намагничивания монокристалла $Ca_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$ в режимах роста-уменьшения поля в области температур 77–190 К. *b*) Температурная зависимость критических полей H_c^+ (1), H_c^- (2) и термодинамического среднего поля перехода $H_c = (H_c^+ + H_c^-)/2$ (3)

наблюдался ранее в [1] для $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$. Поскольку длительность импульса поля в [1] составляла 0.6 s, т. е. на два порядка больше, чем в наших экспериментах, гистерезис не может быть обусловлен эффектами магнитной вязкости. По-видимому, он связан с задержкой смещения доменных границ между АФМ и индуцированной полем ФМ фазами. Действительно, в работе [1], в которой были исследованы поликристаллические образцы, величина гистерезиса была значительно больше, чем в случае наших менее дефектных монокристаллических образцов.

Величина намагниченности образца Ca_{0.9}Ce_{0.1}MnO₃ при T = 120 K в поле H = 350 kOe составляет ~ 55 emu/g ($1.5 \mu_{\rm B}$ /Mn-ion, если считать, что четырехвалентный Се не несет магнитного момента) или 50% от теоретического значения намагниченности насыщения (рис. 3). Величина 55 emu/g равна максимальной величине намагниченности, достигаемой в АФМ-фазе *G*-типа при 4.2 K и 350 kOe для состава с x = 0.08(рис. 2). Температура, при которой появляются петли гистерезиса, практически совпадает с температурой максимума в температурной зависимости намагниченности $T_{\rm max}(M) = 185$ K (рис. 1), а также с температурой перехода металл–изолятор $T_{\rm min}(d \lg \rho/T) = 187$ K и максимумом магнетосопротивления $T_{\text{max}}(\text{MR}) = 187 \text{ K}.$ (Данные транспортных свойств будут подробно рассмотрены в отдельной работе). Совпадение указанных температур означает, что для состава x(Ce) = 0.10 температура Тоо/со равна температуре Нееля фазы С-типа. Приложение магнитного поля вызывает "плавление" ОО/СО, при этом ранее локализованные в упорядоченной фазе носители делокализуются, что приводит к усилению двойного обмена и росту ФМ-вклада. Вблизи перехода металл-изолятор появляется магнетосопротивление. При уменьшении температуры ниже 185 К критические поля H_c^+ и H_c^- , определенные как экстремумы производных dM/dH в режиме роста и уменьшения поля, соответственно, возрастают (рис. 3, b). Это связано с усилением стабилизации АФМ-фазы С-типа при охлаждении, что обусловлено преобладанием сверхобмена над индуцированным полем двойным обменом. Петли гистерезиса в области температур 210-240 К в магнитных полях до 250 kOe наблюдались ранее в манганите с электронным легированием La_{0.2}Sr_{0.8}MnO₃ [11].

Метамагнитный переход для кристалла $Ca_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$ происходит ниже $T_N(C) \gg T_N(G)$. Эта ситуация отличается от метамагнитного перехода в поликристалле Ca_{0.85}Sm_{0.15}MnO₃ из [1], для которого температуры Нееля С-фазы и С-фазы с ФМ-вкладом близки. Так же как наш кристалл, Ca_{0.85}Sm_{0.15}MnO₃ находится на границе раздела двух фаз (см. рис. 5 в [2]), и наблюдаемый в нем при T = 4.2 К метамагнитный переход является неполным [1]. Метамагнитный переход в Ca_{0.85}Sm_{0.15}MnO₃ имел место в области температур ниже 120 К, критические поля при 100 К были в 3 раза меньше [1], чем для нашего образца с x(Ce) = 0.10(рис. 3). Авторы работы [1] сообщают, что эксперименты по дифракции нейтронов на образце с x(Sm) = 0.15показали рост объема орторомбической фазы до 56% в магнитном поле 60 kOe при T = 100 K за счет уменьшения объема моноклинной фазы от 94 до 44%. Вероятно, в нашем случае также при приложении магнитного поля происходит изменение соотношения объемов двух структурных фаз. В моноклинной фазе магнитное состояние является антиферромагнитным С-типа, а магнитное состояние в объеме орторомбической фазы, вероятно, соответствует АФМ-фазе G-типа с ферромагнитным вкладом.

Отсутствие выраженного метамагнитного перехода в кристаллах $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ в полях до 350 kOe связано с существенно меньшей, чем в кристаллах $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$, максимальной величиной магнитного момента (рис. 1) и, вероятно, с бо́льшими значениями критических полей (> 350 kOe).

Таким образом, при исследовании магнитных свойств двух систем монокристаллов $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ и $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$ ($x \le 0.12$) показано, что в системе $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$ максимальный ФМ-вклад в АФМ-фазе *G*-типа в 2 раза больше, чем в системе $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ и переход от *G*-типа фазы к фазе *C*-типа при легировании происходит более резко. При измерении кривых

намагничивания в импульсных полях до 350 kOe для кристалла $Ca_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$ обнаружен метамагнитный переход в области температур ниже $T_N = 185$ K, обусловленный "плавлением" орбитально/зарядового упорядоченного состояния, т. е. делокализацией электронов и усилением вклада двойного обмена.

Авторы благодарят Л.Н. Рыбину за выращивание кристаллов.

Список литературы

- M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, J. Vanacken, P. Wagner, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau. Phys. Rev. B 63, 144 426 (2001).
- [2] A. Maignan, C. Martin, F. Damay, B. Raveau. Chem. Mater. 10, 950 (1998).
- [3] J.J. Naumeier, J.L. Cohn. Phys. Rev. B 61, 14319 (2000).
- [4] Н.Н. Лошкарева, А.В. Королев, Н.И. Солин, Е.В. Мостовщикова, С.В. Наумов, А.М. Балбашов. ЖЭТФ 129, 283 (2006); N.N. Loshkareva, A.V. Korolev, N.I. Solin, E.V. Mostovshchikova, Yu.P. Sukhorukov, S.V. Naumov, A.M. Balbashov. J. Magn. Magn. Mater. 300, el40 (2006).
- [5] Н.Н. Лошкарева, А.В. Королев, Т.И. Арбузова, Н.И. Солин, А.М. Балбашов, Н.В. Костромитина. ФММ 103, 261 (2007).
- [6] E. Granado, C.D. Ling, J.J. Neumeier, D.N. Argyriou, J.W. Lynn, P.L. Lee. Phys. Rev. B 68, 134 440 (2003).
- [7] C.D. Ling, E. Granado, J.J. Neumeier, J.W. Lynn, D.N. Argyriou. Phys. Rev. B 68, 134 439 (2003).
- [8] El'ad N. Caspi, M. Avdeev, S. Short, J.D. Jorgensen, M.V. Lobanov, Z.X. Zeng, M. Greenblatt, P. Thiyagarajan, C.E. Botez, P.W. Stephens. Phys. Rev. B 69, 104 402 (2004).
- [9] R.D. Shanon. Acta Cryst. A 32, 751 (1976).
- [10] Б.Т. Мелех, Ю.Н. Филин, Н.Ф. Картенко, В.И. Базарев, В.В. Попов, Ю.М. Байков, В.А. Шабуров, А.Е. Совестнов, Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис. Тр. 5-й Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". ВНИИСИМС, Александров (2001). Т. 1 С. 351.
- [11] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, К.И. Камилов, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Балбашов. ФТТ 48, 2014 (2006).