

Модулированные квазидвумерные антиферромагнитные структуры в манганитах $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$

© Ф.Н. Буханько

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина

E-mail: buhanko@mail.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 16 июля 2013 г.)

В системе самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$; $\delta \sim 0.1$) исследованы структурные, электронные и магнитные фазовые превращения, индуцированные изовалентным замещением La^{3+} редкоземельным ионом Nd^{3+} с меньшим радиусом. При значениях среднего радиуса A -позиции решетки $\langle r_A \rangle < 1.19 \text{ \AA}$ ($y > 0.5$) происходит упорядочение e_g -орбиталей Mn, переход из псевдокубической O^* -фазы в орторомбическую O' -фазу, открытие диэлектрической ян-теллеровской щели, фрустрация коллинеарного ферромагнитного (ФМ) состояния, переход от низкотемпературного скошенного ФМ- к скошенному антиферромагнитному (АФМ) состоянию спинов Mn. Предполагается, что в образцах с $y = 0.9$ и 1.0 ($\langle r_A \rangle \approx 1.16 \text{ \AA}$) при температурах $T < 12 \text{ K}$ сосуществуют модулированные АФМ-состояния A - и E -типа, подобные синусоидальной и спиральной структурам спинов Mn, исследованным ранее в мультиферроиках $R\text{MnO}_3$. Магнитные T - H -фазовые диаграммы этих образцов характерны для квазидвумерного антиферромагнетика с очень малой (нулевой) магнитной анизотропией в ab -плоскостях. Это позволило осуществить фазовый переход из АФМ-фазы A -типа в спин-флоп-состояние относительно слабым магнитным полем. В магнитных полях с напряженностью $H \geq 3.5 \text{ kOe}$ индуцируется АФМ-упорядочение магнитных моментов Nd с критической температурой фазового перехода $T_{\text{Nd}} \cong 6 \text{ K}$. В образце $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ в поле $H = 10.7 \text{ kOe}$ обнаружены дополнительные очень узкие пики на кривых $M(T)$ вблизи температур $T_1 \cong 4.5 \text{ K}$ и $T_2 \cong 5 \text{ K}$. Предполагается, что найденные впервые дополнительные особенности намагниченности вблизи $T = 0$ вызваны квантованием спектра свободных дырок в ab -плоскостях сильным магнитным полем.

1. Введение

Недодированные манганиты-мультиферроики $R\text{MnO}_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) с орторомбической кристаллической решеткой типа перовскита представляют большой научный интерес, так как в области низких температур обладают свойствами ферроэлектриков (ФЭ) с большим магнетоэлектрическим эффектом в модулированных магнитных фазах [1–6]. Предполагается, что в манганитах $R\text{MnO}_3$ с большим искажением решетки GdFeO_3 -типа в ab -плоскостях сосуществуют ферромагнитный (ФМ) обмен между ближайшими соседями и антиферромагнитный (АФМ) обмен между следующими за ними (вторыми) соседями. Это приводит к синусоидальному или спиральному модулированным АФМ-состояниям спинов марганца в недодированных манганитах с малой величиной радиуса r_R редкоземельных ионов R . АФМ-тип упорядочения e_g -орбиталей марганца в LaMnO_3 и TbMnO_3 предполагает существование ферромагнитного ФМ-обмена J_{FM} между ближайшими соседями (NN). Однако в TbMnO_3 большое вращение октаэдров MnO_6 вокруг c -оси приводит к значительному перекрытию e_g -орбиталей между вторыми соседями (NNN) вдоль b -оси, что сопровождается появлением сильного АФМ-обмена J_{NNN} между спинами Mn [1]. Хорошо выраженный ферромагнитный порядок в ab -плоскостях становится сильно фрустрированным в TbMnO_3 , что приводит к сложному магнит-

ному упорядочению в этом соединении. При $T_N = 42 \text{ K}$ спины Mn в TbMnO_3 упорядочиваются в продольную волну спиновой плотности (ВСП) с волновым вектором $\mathbf{q} = (0, 0.28, 0)$ [6]. При дальнейшем охлаждении происходит небольшое изменение волнового вектора с последующим переходом в фазу со спиральным упорядочением при температуре $T_C = 28 \text{ K}$ [2.6]. Спиральное упорядочение соответствует эллиптической циклоиде, в которой существует модуляция вдоль b -оси, но спины вращаются вокруг a -оси [6]. Переход от ВСП к спирали сопровождается появлением спонтанной электрической поляризации, параллельной c -оси. В магнитоупорядоченной фазе методом дифракции рентгеновских лучей была обнаружена также модуляция кристаллической решетки с волновым вектором $(0, q_l, 0)$, где $q_l = 2q_s$ [1]. Переход в ФЭ-состояние обычно сопровождается аномалией в спектре фононов. Однако аномалия фононов в TbMnO_3 при переходе через T_C не была обнаружена при исследовании дисперсии фононов с энергией, меньшей 50 meV , методом неупругого рассеяния рентгеновских лучей [7]. Сделан вывод о том, что ФЭ-состояние в мультиферроиках $R\text{MnO}_3$ вызвано в основном спиральным упорядочением спинов марганца.

Цель настоящей работы — экспериментально исследовать структурные, электронные и магнитные фазовые превращения в системе самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, индуцированные замещением La^{3+} ($r_{\text{La}} \cong 1.22 \text{ \AA}$) редкоземельным ионом Nd^{3+}

($r_{\text{Nd}} \cong 1.16 \text{ \AA}$) с меньшим радиусом. Особое внимание уделено вопросу формирования модулированных квазидвумерных АФМ-структур *A*- и *E*-типа в системе $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ для значений $y = 0.9$ и 1.0 , очень чувствительных к изменениям состава, температуры и напряженности внешнего магнитного поля. Проведено экспериментальное исследование спин-флоп-переходов в этих образцах с необычно малой величиной критического поля H_{SF} перехода в спин-флоп-фазу вблизи би-критической точки T – H -магнитных фазовых диаграмм, характерных для квазидвумерных АФМ-структур.

2. Методика эксперимента

Серия из одиннадцати образцов манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$; $\delta \sim 0.1$) с интервалом по y , равным 0.1 , была получена из высокочистых окислов лантана, неодима и электролитического марганца, взятых в стехиометрических соотношениях. Синтезированный порошок прессовался под давлением 10 kbar в диски диаметром 6 mm , толщиной 1.2 mm и спекался на воздухе при температуре 1170°C в течение 20 h с последующим снижением температуры со скоростью 70°C/h . Полученные таблетки представляли собой по рентгеновским данным однофазную керамику. Рентгенографические исследования проводились при 300 K на дифрактометре ДРОН-1.5 в излучении $\text{NiK}_{\alpha 1+\alpha 2}$. Симметрия и параметры кристаллической решетки определялись по положению и характеру расщепления рефлексов псевдокубической решетки перовскита. Измерения температурных $M(T)$ и полевых $M(H)$ зависимостей намагниченности образцов проводились на вибрационном магнитометре PAR4500 в интервале температур 4.2 – 250 K в диапазоне постоянных магнитных полей $35 \text{ Oe} \leq H \leq 12 \text{ kOe}$. Критическая температура Кюри перехода образцов в ферромагнитное состояние T_C определялась по точке перегиба кривых $M(T)$, а критические температуры переходов в скошенное АФМ-состояние определялись по положению пиков на кривых $M(T)$. Температурные зависимости $M(T)$ были получены при нагреве образцов, предварительно охлажденных до 4.2 K в нулевом поле (ZFC-режим), а также во внешнем поле (FC-режим).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Переход от ФМ-состояния к модулированным АФМ-структурам. Было установлено, что кристаллическая структура исследованной при 300 K серии манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$; $\delta \sim 0.1$) изменялась с ростом концентрации y примеси Nd от $R3c$ ромбоэдрической фазы R ($0 \leq y \leq 0.1$) с постоянной решеткой $a_H = 5.528 \text{ \AA}$ и $c_H/\sqrt{6} = 5.515 \text{ \AA}$ для $y = 0$ к $Rm3m$ псевдокубической фазе O^* ($0.1 \leq y \leq 0.5$) с параметрами решетки $c/\sqrt{2} \approx a \approx b \equiv a^*$, где a^* — усредненный па-

раметр псевдокубической фазы. Отсутствие в исходном образце $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ сильного ромбического искажения элементарной ячейки, характерного для стехиометрического LaMnO_3 при 300 K , и довольно высокая температура перехода в ферромагнитное состояние $T_C \cong 160 \text{ K}$ свидетельствуют о наличии отклонения этого исходного образца и соответственно всей исследованной системы от стехиометрии. Нестехиометрия системы $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ связана с образованием вакансий La и Mn. При 300 K исходное соединение $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру $R3c$ и расположено вблизи границы между ромбоэдрической R - и орторомбической O^* -фазами, что является следствием самодопирования исследованной системы с уровнем $\delta \sim 0.1$. Эта оценочная величина уровня самодопирования δ была получена путем сравнения результатов настоящей работы с данными ранее проведенных исследований влияния уровня самодопирования в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ на структурные и магнитные свойства образцов [8]. Как было установлено в результате многочисленных исследований дефектной структуры $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, нестехиометрия вызвана образованием катионных вакансий в процессе синтеза образцов, что приводит к смешанному валентному состоянию $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ионов марганца. Поэтому уместна более общая химическая формула этого соединения $\text{LaMn}_{1-2\delta}^{3+}\text{Mn}_{2\delta}^{4+}\text{O}_{3+\delta}$ [9], из которой следует, что при уровне нестехиометрии $\delta \sim 0.1$ можно ожидать концентрацию ионов Mn^{4+} в образце $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ порядка 20% , а для ионов Mn^{3+} — порядка 80% . Поскольку все одиннадцать образцов системы $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ были получены в одинаковых условиях, можно считать, что величина отношения концентраций ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ остается постоянной во всех исследованных образцах. В манганитах с таким соотношением ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ожидается концентрация свободных дырок в e_g -зоне проводимости $x \sim 0.2$, что соответствует металлическому ФМ-основному состоянию исходного образца исследованной системы. Установленная в настоящей работе при 300 K эволюция кристаллической структуры в системе $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при уменьшении $\langle r_A \rangle$ вызвана конкуренцией GdFeO_3 -типа вращений и ян-теллеровских (ЯТ) искажений кислородных октаэдров MnO_6 . Для псевдокубической фазы O^* характерно неупорядоченное расположение локальных ЯТ-искажений кислородных октаэдров $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ и e_g -орбиталей. Взаимодействие между e_g -орбиталями усиливается по мере сжатия решетки, индуцированного GdFeO_3 -вращением октаэдров MnO_6 вокруг $[010]$ -оси по мере уменьшения $\langle r_A \rangle$. Предполагается, что для концентраций Nd выше критической величины $y \approx 0.5$ происходит появление и рост зигзагообразного упорядочения e_g -орбиталей и соответственно увеличение коллективных ЯТ-искажений решетки. Это приводит к структурному фазовому переходу типа беспорядок–порядок из псевдокубической O^* -фазы в орторомбическую O' -фазу, который сопровождается появлением статических ЯТ-искажений кри-

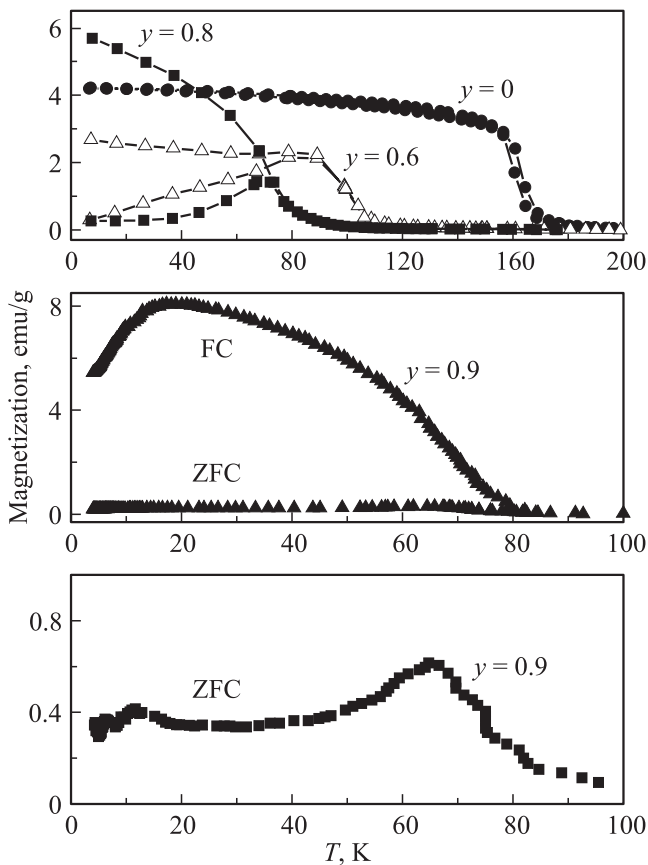


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образцов системы манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ для концентраций неодима $y = 0, 0.6, 0.8$ и 0.9 , полученные в измерительном поле 50 Oe при нагреве образца после охлаждения в нулевом поле (ZFC-режим измерений) и во внешнем поле (FC-режим измерений).

сталлической решетки вблизи $\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$. Обнаруженное сильное уширение рентгеновских рефлексов, полученных при 300 K в образцах со средним радиусом $\langle r_A \rangle \approx 1.16 \text{ \AA}$, свидетельствует о существенном разупорядочении e_g -орбиталей Mn в ab -плоскостях этих образцов. Было также найдено, что структурный переход O^*-O' в орторомбическую фазу сопровождается началом резкого роста электрического сопротивления образцов при 300 K по мере увеличения концентрации Nd, вызванного, по-видимому, появлением диэлектрической ЯТ-щели в спектре носителей заряда.

Температурные зависимости намагниченности образцов $M(T)$ в dc-магнитном поле были получены в различных полях ($H = 35, 50, 500 \text{ Oe}$ и $1, 12 \text{ kOe}$) в ZFC- и FC-режимах измерений. Как видно из рис. 1, фазовый переход в ФМ-состояние в исходном образце $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($y = 0$) происходит при критической температуре $T_C \approx 160 \text{ K}$. При этом температурные зависимости намагниченности, измеренные в ZFC- и FC-режимах, практически не различаются. В зависимостях $M(T)$ образца с $y = 0$ отсутствует характерный

признак скошенного ферромагнетизма в виде резкого падения намагниченности с понижением температуры вблизи температуры $T_{\text{CFM}} < T_C$ [10,11]. С ростом концентрации неодима в интервале $0 \leq y \leq 0.5$ форма температурных зависимостей сильно изменяется: 1) происходит немонокотное снижение температуры T_C перехода из парамагнитного (ПМ) состояния в коллинеарное ФМ-состояние от 160 до 115 K ; 2) появляется широкий размазанный по температуре пик кривых $M(T)$, полученных в ZFC- и FC-режимах измерения вблизи температуры $T_{\text{CFM}} < T_C$, линейно растущей с ростом y от нуля до 82 K . Таким образом, из анализа температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ следует, что в ромбоэдрической и псевдокубической фазах $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ существуют два фазовых перехода: переход в ФМ-состояние с критической температурой T_C , немонокотно уменьшающейся с ростом y вследствие фрустрации коллинеарного ФМ-состояния, и переход в состояние скошенного ферромагнетизма с критической температурой $T_{\text{CFM}} < T_C$, линейно растущей с увеличением концентрации неодима в образцах. Увеличение напряженности измерительного поля от 50 Oe до 12 kOe не привело к качественному изменению температурных зависимостей $M(T)$ намагниченности образцов. При концентрациях неодима $0.5 < y \leq 0.8$ в ZFC-режиме измерений наблюдается только относительно узкий пик $M(T)$ вблизи температуры перехода из ПМ в скошенное АФМ-состояние T_{CAF} (рис. 1). Температура T_{CAF} линейно уменьшается с ростом y в интервале $70 \leq T \leq 82 \text{ K}$. Таким образом, концентрационная зависимость критической температуры фазового перехода ансамбля спинов марганца в основное скошенное состояние имеет вид широкого пика с вершиной вблизи средней величины эффективного радиуса $\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$, соответствующего структурному $O'-O'$ и электронному фазовым переходам в системе $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. Существование низкотемпературного скошенного состояния спинов Mn в системе $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ подтверждается также результатами исследования дифракции нейтронов в этой системе [11].

Особый интерес представляют измерения намагниченности в образцах с $y = 0.9$ и 1.0 со средним ионным радиусом в A-узлах $\langle r_A \rangle \approx 1.16 \text{ \AA}$ (рис. 1, 2). На рис. 1, 2 показано, что при концентрациях неодима $y \geq 0.9$ кривые $M(T)$ по форме резко отличаются от кривых намагничивания с меньшей концентрацией неодима. Существует большая разница между температурными зависимостями намагниченности образцов, полученных в ZFC- и FC-режимах. В обоих режимах измерений кривые намагниченности $M(T)$ содержат особенности вблизи критических температур ~ 50 и $\sim 12 \text{ K}$, близких к температурам фазовых переходов в модулированное АФМ-состояние A- и E-типа в мультиферроиках RMnO_3 . Форма и расположение этих особенностей сильно зависят от состава, величины измерительного поля и режима измерений. Кривая температурной зависимости намагниченности образца с $y = 0.9$ при FC-режиме

измерений имеет вблизи температуры ~ 70 К форму, характерную для „размазанного“ фазового перехода в ФМ-состояние (рис. 1). Однако при температурах ниже 15 К происходит резкое падение намагниченности с понижением температуры, в результате которого формируется очень широкий пик $M(T)$ с вершиной вблизи 15 К. В ZFC-режиме измерений в слабых полях обнаружен высокотемпературный (ВТ) интенсивный пик вблизи $T_{CAF} \cong 65$ К. Форма кривой $M(T)$ и критическая температура T_{CAF} в образце существенно зависели от напряженности измерительного поля. В полях $H \geq 50$ Ое при температурах ниже 12 К появлялись признаки формирования АФМ-фазы в виде осцилляций намагниченности и низкотемпературного (НТ) пика кривых $M(T)$. Предполагается, что интенсивный пик $M(T)$ вблизи 65 К связан с фазовым переходом из ПМ-фазы в скошенную АФМ-фазу А-типа, тогда как слабый неразрешенный полностью пик намагниченности при $T < 12$ К соответствует переходу АФМ-фазы А-типа в неустойчивую АФМ-фазу Е-типа. При измерениях в слабых полях была обнаружена ступенчатая структура ВТ-пика в виде небольших скачков намагниченности вблизи 65 К типа чертовой лестницы, хорошо исследованной ранее в модулированных магнитных структурах теоретически и экспериментально [12–15]. Характерно, что несколько ступенек намагниченности проявляется также при температурах выше температуры $T_{CAF} \cong 65$ К перехода в модулированное АФМ-состояние, что, по-видимому, вызвано стабилизацией несоразмерных длинноволновых периодических структур с волновыми векторами $q_i \neq 0$ дефектами кристаллической решетки.

Дальнейший рост концентрации неодима до конечного значения $y = 1.0$ привел к значительным изменениям температурных зависимостей намагниченности. Обнаружена также большая разница между температурными зависимостями намагниченности, полученными в ZFC- и FC-режимах (рис. 2). С ростом напряженности поля H эта разница исчезает. В обоих режимах кривые $M(T)$ содержат две характерные для магнитных фазовых переходов в А- и Е-фазы особенности вблизи высокой температуры (~ 50 К) и при более низкой температуре (~ 12 К), форма и расположение которых сильно зависят от величины измерительного поля и режима измерений. Температурная зависимость намагниченности, полученная в FC-режиме измерений в слабом измерительном поле 35 Ое (рис. 2), резко отличается от аналогичных кривых в образцах с меньшей концентрацией Nd. Отличительной чертой этой кривой являются четко выраженный переход в скошенное АФМ-состояние А-типа в виде интенсивного ВТ-пика намагниченности вблизи $T_{CAF} \cong 50$ К и сильное аномальное возрастание намагниченности в узком интервале температур 4.2–20 К с изломом кривой $M(T)$ вблизи 10 К. Относительно небольшое увеличение концентрации неодима привело также к исчезновению осцилляций намагниченности вблизи $T = 0$, обнаруженных в образце с $y = 0.9$ в поле $H = 70$ Ое в ZFC-режиме измерений, и появлению

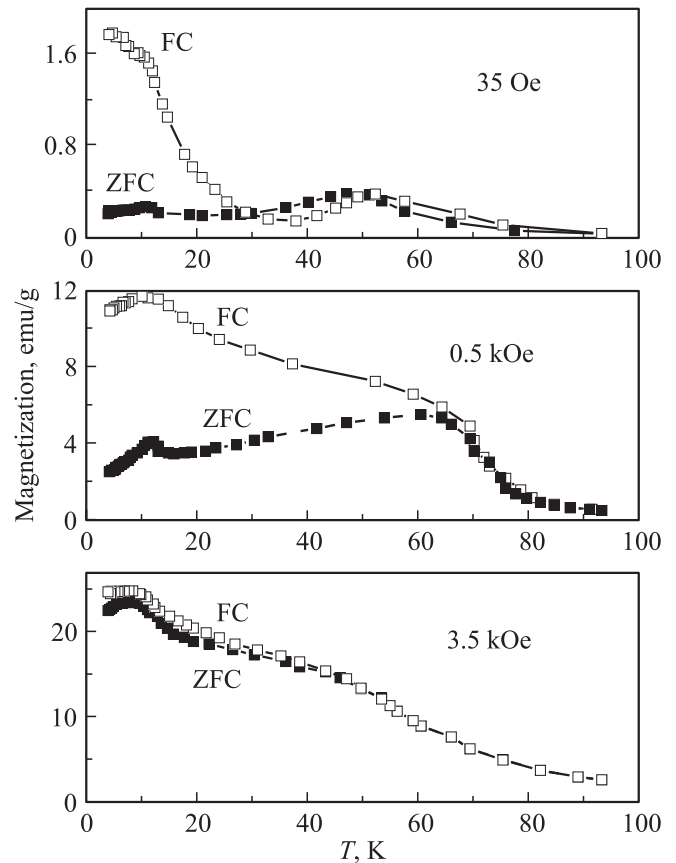


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$, измеренные в ZFC- и FC-режимах в образце с $y = 1.0$ в магнитных полях $H = 35$ Ое, 0.5 kОе и 3.5 kОе.

узкого серповидного пика $M(T)$ вблизи 12 К. В то же время более интенсивный колоколообразный ВТ-пик намагниченности сместился к более низкой температуре $T_{CAF} \cong 50$ К. Сравнение интенсивностей ВТ- и НТ-пиков намагниченности позволяет утверждать, что в образце с $y = 1.0$ устойчивая в слабых магнитных полях АФМ-фаза Е-типа занимает $\sim 20\%$ объема образца при температурах ниже $T_E \cong 12$ К. На основе измерений температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ в поле 50 Ое в ZFC-режиме измерений была построена $T-y-\langle r_A \rangle$ -магнитная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ (рис. 3). Характерной особенностью этой фазовой диаграммы является существование в системе $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ для $y = 0.9$ и 1.0 двух модулированных низкотемпературных фаз с АФМ-упорядочением спинов марганца А- и Е-типа. Критические температуры фазовых переходов T_{CAF} и T_E в модулированные АФМ-состояния А- и Е-типа в образце $\text{NdMn}_{3+\delta}$ очень близки к критическим температурам переходов в ВСП и спиральное состояние спинов марганца, обнаруженных ранее в мультиферроике TbMnO_3 .

Таким образом, в настоящей работе установлено, что уменьшение среднего радиуса редкоземельных ионов в А-узлах от исходной величины $\langle r_A \rangle = 1.22$ Å до крити-

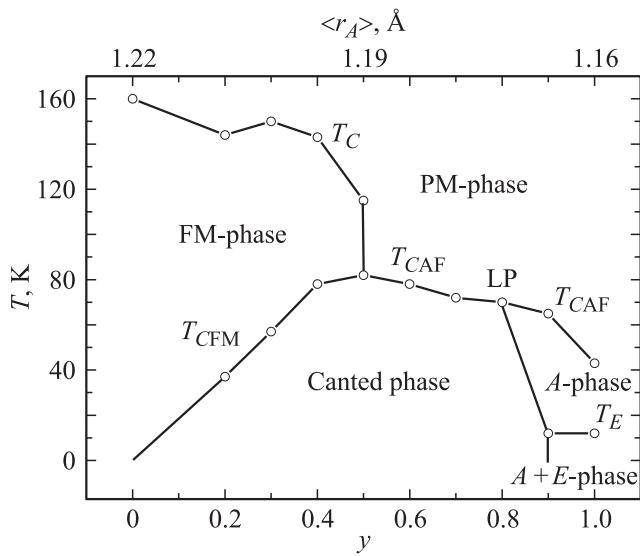


Рис. 3. Магнитная $T-y-\langle r_A \rangle$ -фазовая диаграмма системы $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$, построенная на основе результатов измерений температурных зависимостей намагниченности в магнитном поле $H = 50$ Ое. LP — предполагаемая точка Лифшица.

ческого значения $\langle r_A \rangle \approx 1.19$ Å приводит к снижению T_C и исчезновению металлического ФМ-состояния. Температура Кюри быстро уменьшается с ростом концентрации Nd от 160 до 115 К, что вызвано хорошо известной фрустрацией ФМ-состояния в манганитах вследствие ослабления двойного обмена (ДО) при уменьшении $\langle r_A \rangle$. При этом низкотемпературное скошенное АФМ-состояние спинов Mn сохраняется. Концентрационная зависимость критической температуры перехода в скошенное состояние спинов Mn в системе $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ с ростом y имеет вид широкого асимметричного пика с вершиной вблизи структурного фазового перехода $O^* - O'$. Подобный пик зависимости температуры перехода в скошенное состояние был получен ранее теоретически де Женом для допированного анизотропного антиферромагнетика в рамках модели двойного обмена [16]. Согласно де Жёну, в зависимости от величины параметра $\xi = b_c x / |J| S^2$ (где x — концентрация дырок, b_c — интеграл прыжков носителей заряда между ab -плоскостями вдоль c -оси, J — величина межплоскостного суперобменного АФМ-взаимодействия) в системе реализуются различные конфигурации спинов Mn. Для значений $2.5 < \xi < 4$ угол Θ_0 между намагниченностями соседних слоев в нулевом поле меньше 103° , что соответствует скошенному ФМ-основному состоянию. Уменьшение параметра ξ в этом случае приводит к линейному падению температуры T_C перехода в ФМ-состояние с близкой к коллинеарной ориентацией спинов Mn и соответственно почти линейному росту температуры T_{CFM} перехода в скошенное ФМ-состояние вплоть до их пересечения при критической величине $\xi = 2.5$. При значениях $\xi < 2.5$ предполагается существование скошенного АФМ-состояния с углом

$\Theta_0 > 103^\circ$ и критической температурой T_{CAF} , нелинейно уменьшающейся по мере уменьшения параметра ξ . Полученный в настоящей работе экспериментальный пик зависимости температуры перехода в скошенное состояние в системе $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ можно качественно объяснить как результат ослабления межплоскостного ДО и роста АФМ-суперобмена, индуцированных искажениями решетки $GdFeO_3$ - и ЯТ-типа.

Результаты измерений намагниченности в образцах $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ с $y = 0.9$ и 1.0 в поле 50 Ое свидетельствуют о существовании модулированного слабоскошенного АФМ-упорядочения спинов марганца А-типа с критической температурой упорядочения в слабом внешнем поле $T_{CAF} \approx 65$ и ≈ 50 К соответственно. Найденная температура перехода в АФМ-состояние в образце $NdMnO_{3+\delta}$ значительно меньше температуры $T_N \sim 85$ К для А-типа антиферромагнитного порядка, измеренной ранее в недопированных образцах $NdMnO_3$ с тем же значением ионного радиуса r_R в А-позиции [1]. В то же время она очень близка к температуре $T_N \sim 42$ К, соответствующей критической температуре перехода из парамагнитной фазы в антиферромагнитную в классическом мультиферроике $TbMnO_3$. Такое необычное поведение температуры перехода в АФМ-фазу А-типа связано, по-видимому, с рыхлостью кристаллической решетки самодопированных манганитов вследствие наличия вакансий в позиции La, что приводит к более сильному вращению MnO_6 -октаэдров по мере уменьшения $\langle r_A \rangle$, чем в недопированных манганитах $RMnO_3$. В обоих образцах были обнаружены небольшие скачки кривых $M(T)$, подобные ступенькам чертовой лестницы, исследованным ранее в пространственно-модулированных структурах различной природы [12–15]. В мультиферроиках типа $RMnO_3$ такие особенности $M(T)$ были объяснены скачкообразным изменением волнового числа q_s при переходе из одной несоразмерной модулированной фазы в другую [1–6]. Аномально низкая температура перехода в скошенное АФМ-состояние (~ 50 К), а также наличие скачков кривых намагниченности $M(T)$ типа чертовой лестницы свидетельствуют в пользу появления продольной синусоидальной модуляции спинов Mn при температурах ниже ~ 50 К. Обнаруженные при понижении температуры образца ступеньки намагниченности соответствуют скачкообразному изменению величины волнового вектора ВСП, несоразмерной с кристаллической решеткой. Механизм появления синусоидальной модуляции слабоскошенной структуры спинов Mn типа ВСП при температурах ниже ~ 50 К, по-видимому, аналогичен исследованному ранее в $TbMnO_3$.

Причина появления модулированных АФМ-фаз в недопированных манганитах $RMnO_3$, несоразмерных и соразмерных с кристаллической решеткой, была исследована в работах [1,17,18]. Было предложено несколько механизмов формирования синусоидальной и спиральной структур спинов Mn в манганитах-мультиферроиках. В работе [1] было показано, что в манганитах

$R\text{MnO}_3$ для редкоземельных ионов R с большим радиусом реализуется несоразмерная АФМ-структура A -типа, сосуществующая с $(\pi, \pi, 0)$ -орбитальным упорядочением, тогда как для малых r_R в области низких температур возникает антиферромагнитный модулированный порядок E -типа с волновым вектором, соразмерным с кристаллической решеткой. Модулированные АФМ-структуры спинов марганца возникают в результате появления в ab -плоскостях анизотропного суперобменного АФМ-взаимодействия между вторыми соседями (следующими за ближайшими), индуцированного сильными искажениями кристаллической решетки GdFeO_3 -типа. Для величин r_R , близких к критическому значению, при котором при температурах ниже T_E магнитный порядок изменяется от A - к E -типу, в манганитах $R\text{MnO}_3$ в интервале температур $T_E < T < T_N$ существуют модулированные АФМ-спиновые структуры с волновыми векторами, несоразмерными с кристаллической решеткой. Эта модель позволила феноменологически объяснить полученные в работе экспериментальные результаты.

В недопированных манганитах появление модулированной E -фазы с волновым вектором $\mathbf{q} = (\pi/2, \pi/2)$ было объяснено в рамках модели двойного обмена с орбитальным вырождением, тесно связанного с ЯТ-искажениями решетки [17]. Вдоль зигзагообразных цепочек $(3x^2 - r^2)$ - и $(3y^2 - r^2)$ -орбиталей в ab -плоскостях t_{2g} -спины упорядочены ферромагнитно, но они имеют АФМ-ориентацию в направлении, перпендикулярном цепочкам. В 3D-случае эта структура имеет вид стопки из ab -плоскостей вдоль z -оси, причем направление спинов в соседних плоскостях противоположно. Было установлено, что E -фаза устойчива в широком интервале значений АФМ-обмена J_{AF} при малой и средней величине постоянной λ электрон-фононной связи, тогда как для $\lambda > 1.5$ этот интервал существенно уменьшается. Было также найдено, что E -тип АФМ-упорядочения спинов всегда соответствует диэлектрику с таким же орбитальным порядком, как и АФМ-фаза A -типа, которая возникает при сильной связи электронов с кристаллической решеткой. Согласно полученной $\lambda - J_{AF}$ -фазовой диаграмме, антиферромагнитные A - и E -фазы наиболее близки при значениях $\lambda \sim 1.6$, что соответствует ситуации, наблюдаемой экспериментально в манганитах $R\text{MnO}_3$. Другими словами, модулированная АФМ-фаза E -типа устойчива благодаря образованию зигзагообразной структуры e_g -орбиталей в ab -плоскостях, характерной для зонного диэлектрика. Предсказано, что критическая температура T_E перехода из ПМ- в АФМ-состояние E -типа остается постоянной в широком интервале значений параметра J_{AF} , что хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Согласно [18], при промежуточных значениях параметра АФМ-обмена J_{AF} система спинов в НТ-фазе недопированных манганитов $R\text{MnO}_3$ упорядочивается в АФМ-структуру E -типа, которая состоит из ферромагнитных зигзагообразных цепочек, связанных антиферромагнитно. Горизонтальные и вертикальные ступеньки

цепочек состоят из двух ионов марганца. Для достаточно больших величин ЯТ-связи АФМ-магнитный порядок E -типа сосуществует с орбитальным порядком, похожим на упорядочение орбиталей в A -фазе, который открывает ЯТ-щель вблизи энергии Ферми. Минимизируя и сравнивая свободные энергии АФМ-фаз A - E -типа и ПМ-фазы, авторы построили $T - J_{AF}$ -фазовые диаграммы для различных величин параметра λ ЯТ-связи. Было получено, что при высоких температурах система спинов всегда парамагнитна; для малых величин J_{AF} система проявляет ФМ-упорядочение при низких температурах, тогда как при средних значениях параметра J_{AF} появляется АФМ-порядок E -типа. Температура Кюри, соответствующая переходу из ПМ- в упорядоченную A -фазу, уменьшается линейно с ростом J_{AF} до тех пор, пока не достигнет критической величины, соответствующей переходу из ПМ- в упорядоченную E -фазу, при котором температура перехода T_N практически не зависит от величины параметра J_{AF} . Переход из ПМ- в упорядоченную A -фазу носит характер фазового перехода второго рода, тогда как АФМ-порядок E -типа возникает в результате фазового перехода первого рода. Фазовая диаграмма, представленная в [18], содержит точку Лифшица, в которой встречаются однородная ферромагнитная A -фаза, модулированная упорядоченная АФМ-фаза E -типа и разупорядоченная ПМ-фаза. Вблизи точки Лифшица имеется широкий интервал значений J_{AF} , при которых с ростом температуры система спинов Мп подвергается переходу $E - A$ с последующим переходом в ПМ-состояние при температуре $T_N > T_E$. Полученные в [18] магнитные $T - J_{AF}$ -фазовые диаграммы позволяют качественно оценить роль конкуренции антиферромагнитного обменного взаимодействия и ферромагнитного ДО в появлении модулированных фаз A - и E -типа в исследуемой системе манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$.

Механизм появления особенностей намагниченности в низкотемпературных фазах образцов $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ с $y = 0.9$ и 1.0 в виде супенек на кривых $M(T)$ можно объяснить на основе теоретического и экспериментального исследования подобных сингулярностей типа чертовой лестницы, найденных ранее в различного рода модулированных структурах [12–15]. Так, например, в работе [12] было исследовано изменение периодичности синусоидально-модулированных структур в зависимости от температуры на основе модели среднего поля, в которой учитывалось обменное взаимодействие между ближайшими и дальними спинами, не зависящее от температуры. Было установлено, что 1) периодичность меняется ступенчато в зависимости от температуры в полном соответствии с экспериментальными данными; 2) в широком интервале температур периодичность „захватывается“ при нескольких значениях волнового вектора, соразмерных с постоянной кристаллической решетки; 3) существует большое число соразмерных фаз, устойчивых в очень узком интервале температур. Элементарными возбуждениями магнитных структур являются фазоны с очень малой энергией активации, которые

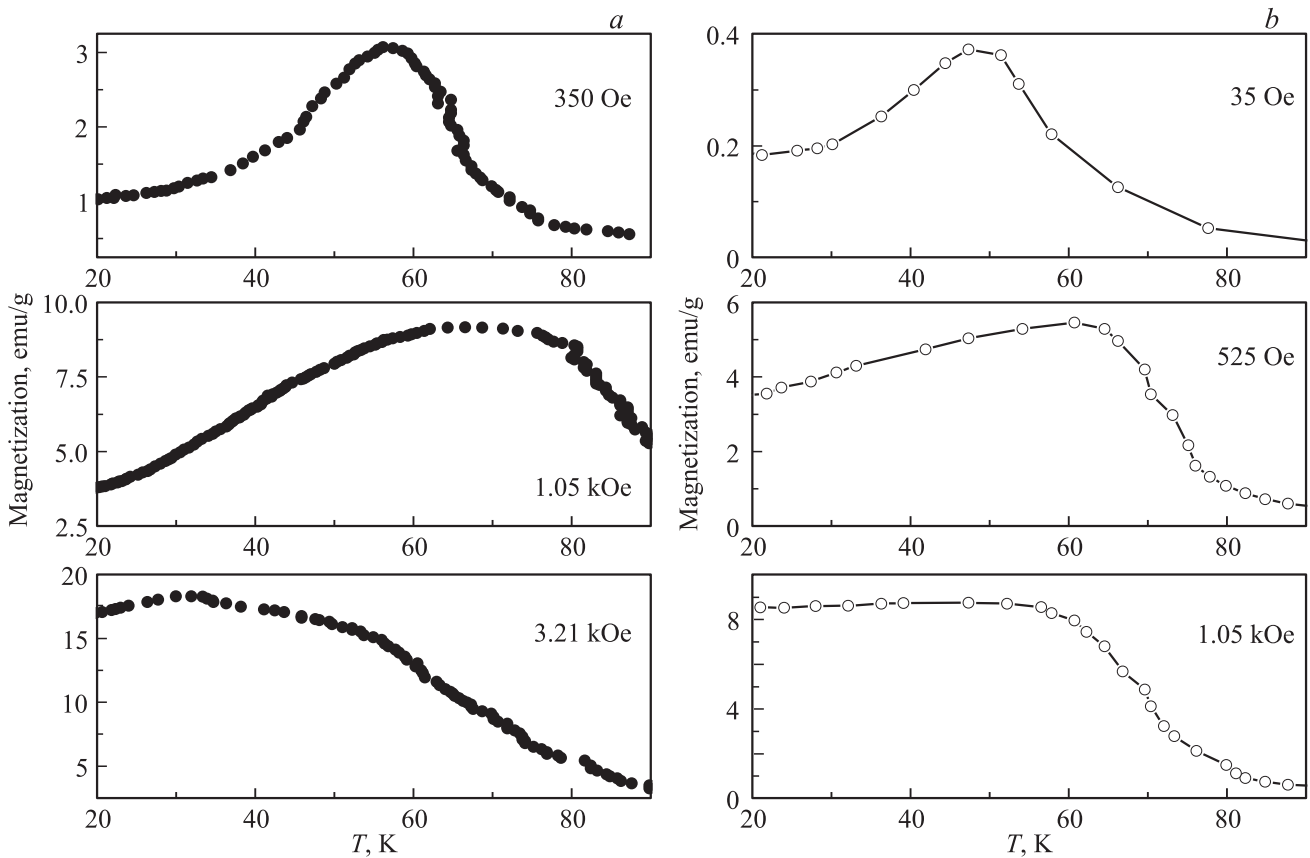


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ в интервале температур 20–90 К, измеренной в ZFC-режиме в образце с $y = 0.9$ (a) и 1.0 (b) в различных магнитных полях.

соответствуют образованию периодических построений из доменных стенок. Полученная в ряде работ температурная зависимость изменений периодичности исследованных синусоидальных структур имеет необычный ступенчатый характер в виде так называемой чертовой лестницы. В то время как температурный интервал существования соразмерных фаз ограничен низкими температурами; индуцированные температурой флуктуации модулированных структур в виде фазовых возмущений возникают при значительно более высоких температурах. Известно, что период соразмерных модулированных структур равен произведению целого числа на постоянную кристаллической решетки. Другими словами, волновой вектор, характеризующий соразмерную фазу, составляет рациональную часть вектора обратной решетки. Для несоизмерных структур это условие не выполняется. Периодичность модулированной структуры можно изменять внешним воздействием, например магнитным полем, давлением, изменением температуры образца. При этом волновой вектор модулированной структуры является непрерывной, но не аналитической функцией внешнего воздействия и имеет необычную ступенчатую форму в виде чертовой лестницы, проявляющуюся в эксперименте в виде сингулярностей температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости и

намагниченности. В ряде работ была построена теория доменных стенок (солитонов) для объяснения фазового перехода модулированной структуры из несоизмерного в соразмерное состояние вблизи точки Лифшица [19,20].

3.2. Спин-флоп-фазовый переход. В настоящей работе было детально исследовано необычное поведение намагниченности АФМ-структуры А-типа вблизи T_{CAF} с ростом поля для относительно слабых полей $H < 10$ kOe. На рис. 4, a и b четко показано, что рост измерительного поля H приводит к сильному изменению формы кривой $M(T)$ вблизи T_{CAF} , а также критической температуры перехода из ПМ-фазы в слабоскошенное АФМ-состояние А-типа в обоих образцах. Аномальное поведение магнитных свойств образцов $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ с $y = 0.9$ и 1.0 с ростом напряженности измерительного поля можно объяснить в рамках существующих представлений о фазовом переходе квазидвумерных гейзенберговских антиферромагнетиков в спин-флоп-состояние. Для двухподрешеточного антиферромагнетика с исчезающе малой магнитной анизотропией механизм спин-флоп-перехода предельно прост [21]. Если магнитное поле направлено параллельно оси легкого намагничивания, антипараллельные намагниченности двух подрешеток стремятся повернуться так, чтобы их ориентация была перпендикулярна направ-

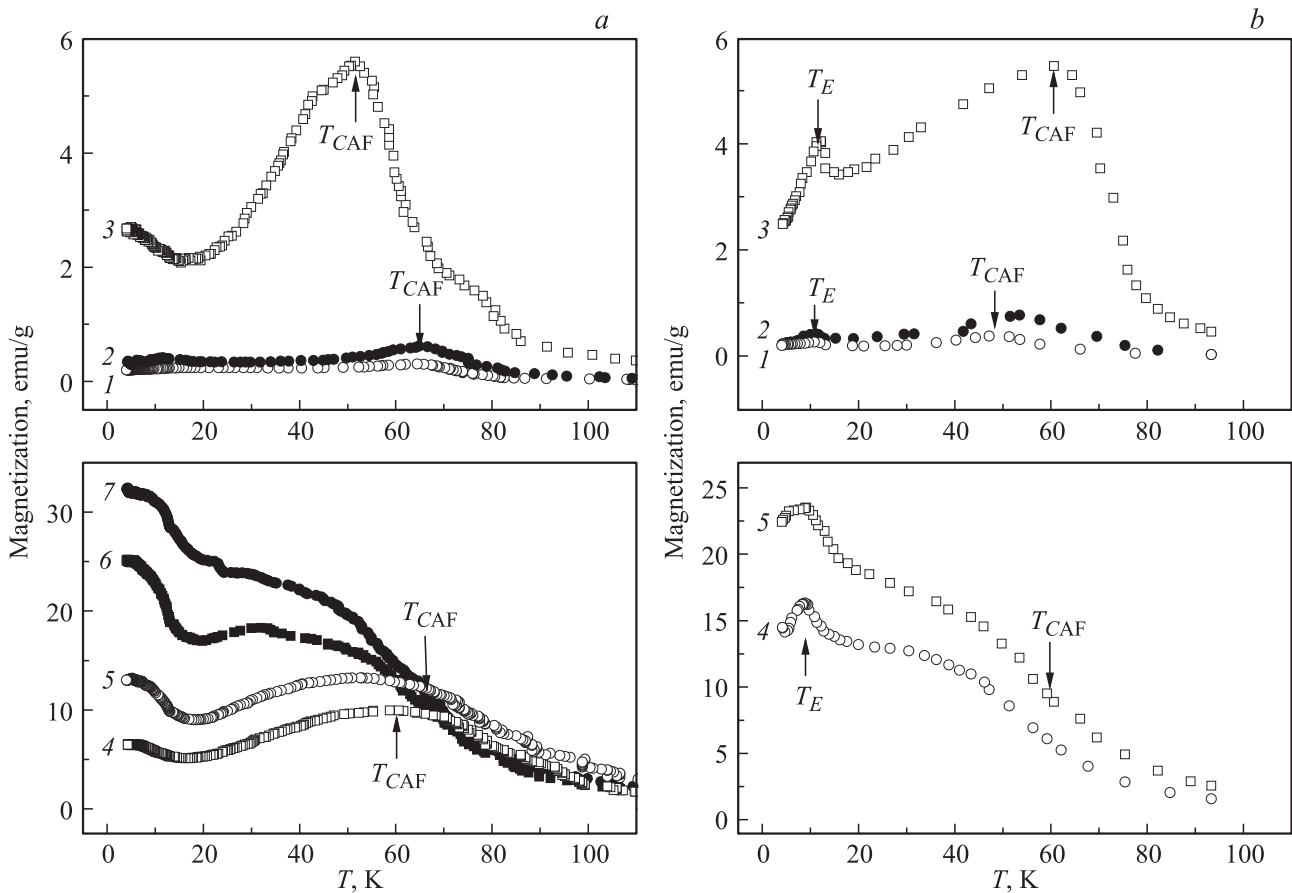


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$, измеренные в ZFC-режиме в образце с $y = 0.9$ (a) и 1.0 (b) в различных магнитных полях. Стрелками указаны критические температуры перехода из парамагнитного в скошенное АФМ-состояние А-типа. H , kOe: а) 1 — 0.035, 2 — 0.075, 3 — 0.7, 4 — 1.4, 5 — 2.1, 6 — 3.21, 7 — 5.35; б) 1 — 0.035, 2 — 0.07, 3 — 0.525, 4 — 1.75, 5 — 3.5.

лению поля \mathbf{H} . В очень слабых полях наличие анизотропии препятствует изменению исходной ориентации намагниченностей. Однако при достижении критического значения поля H_{SF} магнитные моменты подрешеток резко разворачиваются так, что вектор их разности ориентируется перпендикулярно вектору \mathbf{H} . При дальнейшем росте поля намагниченности подрешеток будут постепенно поворачиваться к направлению, параллельному оси легкого намагничивания, с последующим переходом в ПМ-состояние для полей $H > H_c$. Таким образом, в достаточно сильных полях намагниченности двух подрешеток гейзенберговского антиферромагнетика с малой анизотропией становятся параллельными и направлены вдоль магнитного поля. Изменение ориентации намагниченностей подрешеток в полях, больших критического значения H_{SF} , сопровождается резким изменением полевых и температурных зависимостей намагниченности, а также поведения критических линий фазового перехода (ФП) вблизи бикритической точки магнитных H - T -фазовых диаграмм.

Измерения намагниченности проводились в керамических образцах, что значительно усложняет наблюдение

спин-флоп-перехода. В этом случае реализуется ситуация со случайной ориентацией внешнего поля относительно направлений кристаллографических осей отдельных гранул. Однако, как показали полученные экспериментальные результаты, это не исключает возможности наблюдать характерные для спин-флоп-перехода особенности магнитных свойств в случае антиферромагнетиков с исчезающе малой (нулевой) магнитной анизотропией. Как показано на рис. 5, а, в образце с $y = 0.9$ четко проявляется смещение узкого пика намагниченности в сторону более низких температур с ростом поля от значения $H = 35$ Oe до критической величины $H_{SF} \sim 2.1$ kOe. Смещение пика сопровождается его уширением и расщеплением результирующей кривой намагниченности $M(T)$ на две составляющие $M_{\parallel}(T)$ и $M_{\perp}(T)$, соответствующие двум вкладам в намагниченность, вызванными компонентами H_{\parallel} и H_{\perp} внешнего магнитного поля. Асимметричная форма усредненной по температуре кривой $M(T)$ в поле 700 Oe на рис. 5, а аналогична хорошо известной асимметричной форме неоднородно уширенного по магнитному полю спектра ЭПР с анизотропным g -фактором при измерениях в

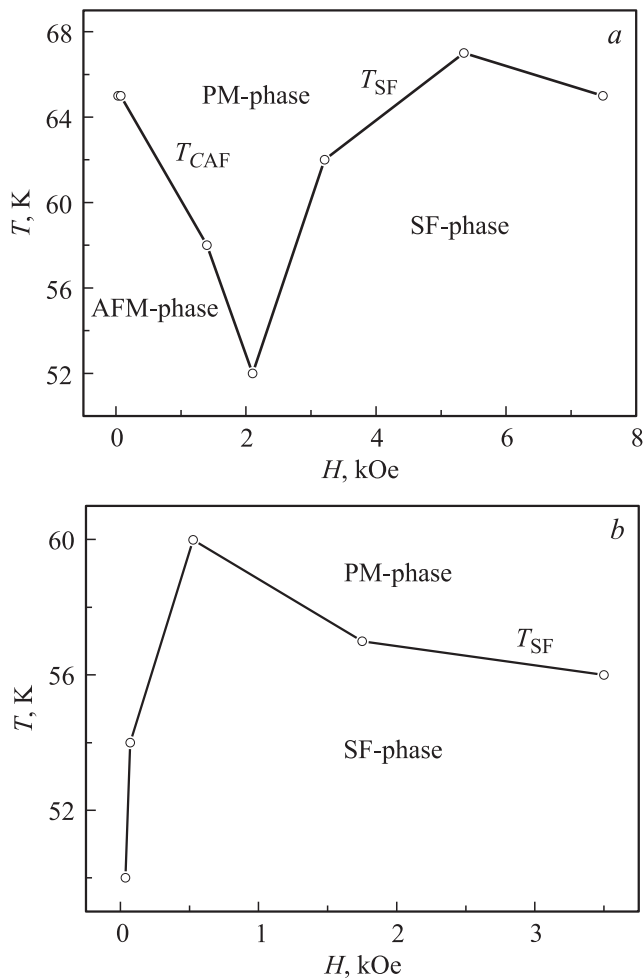


Рис. 6. Магнитные H – T -фазовые диаграммы образцов с концентрацией неодима $y = 0.9$ (a) и 1.0 (b), построенные по данным измерений температурных зависимостей намагниченности в постоянных магнитных полях от 35 Ое до 7.5 кОе (a) и от 35 Ое до 3.5 кОе (b).

порошках. В магнитном поле $H > H_{SF}$ происходит рост критической температуры перехода для компоненты H_{\parallel} и соответственно сближение пиков $M_{\parallel}(T)$ и $M_{\perp}(T)$. Это приводит к формированию широкого, но симметричного пика усредненной по температуре намагниченности $M(T)$ вблизи критической температуры перехода из ПМ- в спин-флоп-состояние спинов Mn. Дальнейший рост поля сопровождается выстраиванием спинов вдоль направления магнитного поля. Ансамбль поляризованных внешним полем спинов Mn ведет себя при переходе из ПМ-фазы в спин-флоп-фазу как ансамбль спинов в обычном ферромагнетике вблизи ФП. Этим можно объяснить резкий рост намагниченности вблизи критической температуры ФП, экспериментально наблюдаемый в настоящей работе. Подобные рассуждения применимы и к аномальным изменениям формы кривой $M(T)$ в образце с $y = 1.0$ (рис. 5, b), в котором предполагается нулевая магнитная анизотропия в ab -плоскостях.

Представленные на рис. 6, a и b экспериментальные магнитные H – T -фазовые диаграммы образцов с $y = 0.9$ и 1.0 также свидетельствуют о существовании спин-флоп-фазы в этих образцах. Критическая линия перехода из неупорядоченного ПМ-состояния в упорядоченное АФМ-состояние в образце с $y = 0.9$ имеет четко выраженную сингулярность в виде узкого провала на температурной зависимости ФП вблизи поля $H_{SF} \sim 2.1$ кОе (рис. 6, a). Предполагается, что в полях $H > H_{SF}$ в образце реализуется спин-флоп-состояние. В то же время магнитная H – T -фазовая диаграмма образца с $y = 1.0$, представленная на рис. 6, b, демонстрирует резкий рост критической температуры ФП с ростом поля от нуля, что характерно для перехода из ПМ-фазы в спин-флоп-состояние в 2D-антиферромагнетиках с нулевой магнитной анизотропией.

Подобное поведение критических линий фазовых переходов вблизи бикритических точек магнитных H – T -фазовых диаграмм в антиферромагнетиках с различной размерностью и анизотропией исследовано ранее теоретически [22–27] и экспериментально [28]. В работе [22] рассмотрен простейший случай одноосного антиферромагнетика с изотропным обменом J и малой энергией анизотропии D . Авторы построили фазовую

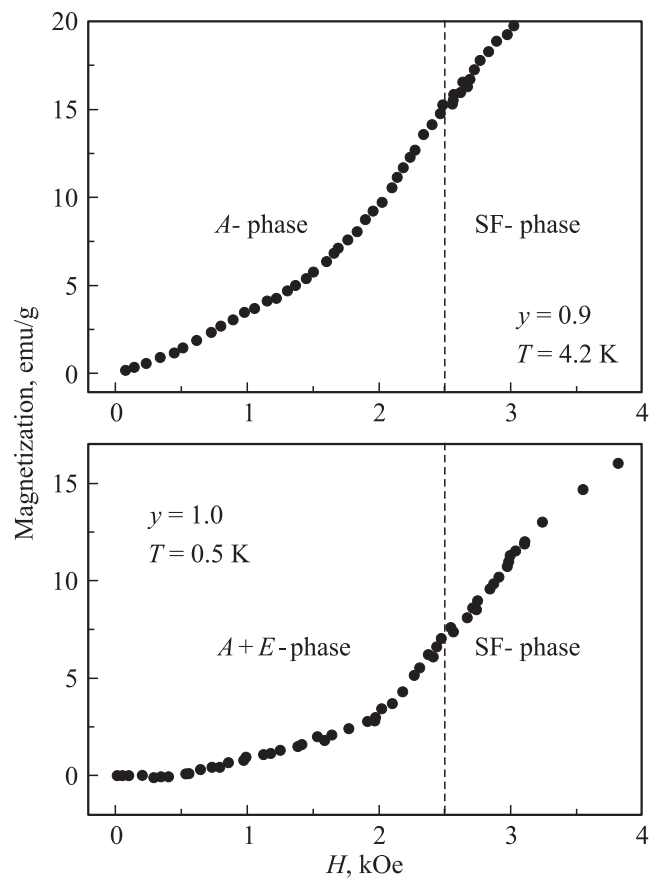


Рис. 7. Признаки спин-флоп-фазового перехода первого рода в слабых полях в образцах с $y = 0.9$ и 1.0 в изотермах намагниченности при температурах вблизи $T = 0$.

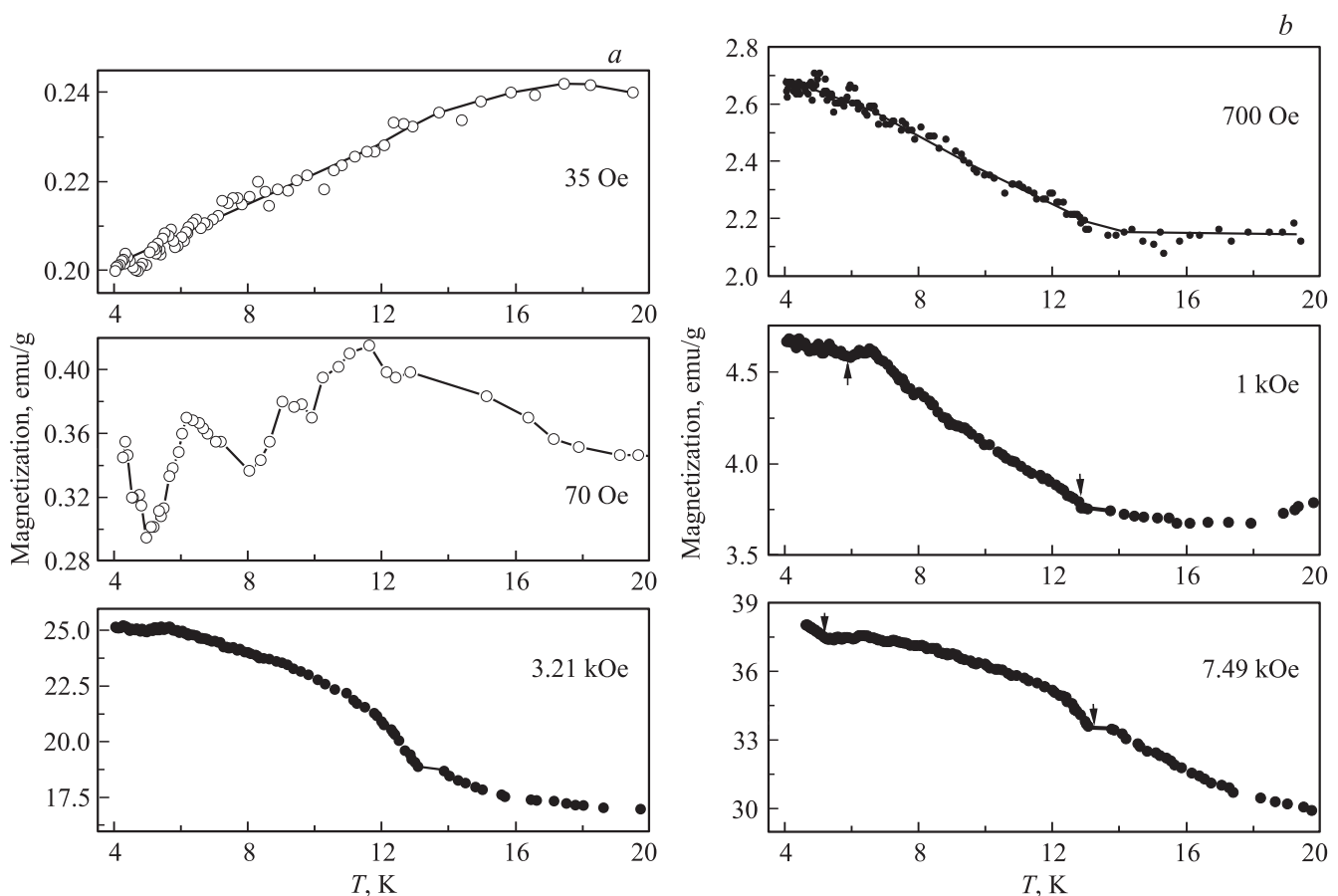


Рис. 8. а) Признаки зарождения неустойчивой АФМ-фазы E -типа в образце с $y = 0.9$ вблизи нулевой температуры при измерениях намагниченности в слабых полях. б) Вытягивание „скрытого“ АФМ-состояния E -типа сильным магнитным полем в область положительных температур в образце с $y = 0.9$.

диаграмму в плоскости $H_{\parallel}-T$, на которой существует „спин-флоп-точка“ (H_b, T_b). При значениях поля $H < H_b$ критическая температура перехода в АФМ-состояние уменьшается с ростом поля, что характерно для изинговского антиферромагнетика. В то же время для $H > H_b$ ожидается увеличение критической температуры перехода в спин-флоп-фазу с ростом H , что характерно для изотропного гейзенберговского или XU -подобного критического поведения. Две критические линии $T_c(H)$, соответствующие фазовым переходам с различной ориентацией спинов, встречаются на магнитной $H-T$ -фазовой диаграмме в бикритической точке (H_b, T_b). В 2D-антиферромагнетике поведение критических линий вблизи бикритической точки определяется в основном величиной и знаком параметра анизотропии A [27]. Для $A < 0$ реализуется XU -переход Костерлитца–Таулесса (КТ) при любой величине H , тогда как в случае $A > 0$ ожидается встреча в бикритической точке изинговской линии (малые поля) и линии КТ-перехода. Фазовая диаграмма на рис. 6, а, по-видимому, соответствует случаю $A > 0$. При отсутствии анизотропии, т.е. когда постоянная анизотропии $A = 0$, магнитная $T-H$ -фазовая диаграмма состоит из одной критической линии $T_{KT}(H)$,

заканчивающейся в бикритической точке при $H = 0$. Диаграмма на рис. 6, б хорошо согласуется с моделью изотропного 2D-антиферромагнетика. В работе [24] было предсказано существование в спин-флоп-фазе изотропного 2D-антиферромагнетика сильных флуктуаций АФМ-порядка в виде пар вихрь–антивихрь, индуцированных магнитным полем. Рост магнитного поля должен приводить к диссоциации этих пар на одиночные вихри. По-видимому, диссоциация пар 2D-вихревых флуктуаций в образце с $y = 1.0$ в полях $H > H^* \sim 0.5$ kOe на одиночные вихри (магнитные диполи) может объяснить резкое изменение формы $M(T)$ вблизи T_{SF} и появление острого пика $T_{SF}(H)$ вблизи H^* (рис. 6, б). Скачок концентрации одиночных магнитных 2D-вихрей в ab -плоскостях в образце с $y = 1.0$ для $H > H^*$ аналогичен спонтанной диссоциации вихревых пар с ростом температуры вблизи T_c при хорошо известном топологическом фазовом переходе КТ в 2D-сверхпроводниках.

Еще одним свидетельством существования спин-флоп-переходов, индуцированных слабыми магнитными полями в модулированной АФМ-фазе A -типа, является аномалия изотерм $M(H)$ при температурах, близких к $T = 0$, в образцах с $y = 0.9$ и 1.0. Как видно из рис. 7,

вблизи критической напряженности внешнего поля $H_{SF} \sim 2.5$ kOe в обоих образцах при очень низких температурах наблюдается резкий рост намагниченности, характерный для спин-флоп-перехода. С понижением температуры до 0.5 K переход приобретает форму скачка намагниченности, характерного для индуцированного слабым полем спин-флоп-перехода первого рода. Подобное поведение полевых зависимостей $M(H)$ хорошо исследовано в гейзенберговских 2D-антиферромагнетиках вблизи критических полей H_{SF} спин-флоп-переходов [24,28]. Необычно малые величины критических полей спин-флоп-переходов, полученные в настоящей работе при температурах вблизи $T = 0$, являются дополнительным доказательством исчезающе малой (нулевой) магнитной анизотропии A -фазы в ab -плоскостях образцов с $y = 0.9$ и 1.0 системы $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$.

3.3. Влияние поля на низкотемпературные магнитные состояния. Исследование зависимостей $M(T)$ в интервале температур 4.2–20 K в различных режимах измерений в магнитных полях с напряженностью от 35 Oe до 10.7 kOe позволило определить интересные особенности формирования и поведения АФМ-фазы E -типа в образцах с $y = 0.9$ и 1.0 вблизи абсолютного нуля температур. Как видно из рис. 8, a , в слабом измерительном поле 35 Oe отсутствуют признаки формирования упорядоченной структуры спинов марганца E -типа в образце с $y = 0.9$ при понижении температуры. В поле 70 Oe при температурах ниже ~ 12 K были обнаружены квазипериодические осцилляции кривой $M(T)$ с периодом ~ 3 K. С понижением температуры амплитуда колебаний намагниченности растет, что указывает на существование сильных флуктуаций намагниченности образца в нулевом поле вблизи температуры $T = 0$. Предполагается, что эти колебания намагниченности соответствуют флуктуациям параметра порядка АФМ-фазы E -типа, зарождающейся вблизи абсолютного нуля температур. С ростом напряженности измерительного поля флуктуации намагниченности исчезают, но появляется новая интересная особенность намагниченности образца вблизи $T = 0$ в виде частично разрешенного пика кривой $M(T)$, индуцированного полем $H > 0.5$ kOe. На рис. 8, b показана эволюция температурной зависимости намагниченности вблизи абсолютного нуля температур с ростом напряженности измерительного поля. Из рисунка видно, что в магнитном поле 0.7 kOe наблюдается практически линейный рост намагниченности с понижением температуры ниже 12 K вместо ожидаемого пика кривой $M(T)$. Этот результат можно интерпретировать как начало перехода в виртуальную АФМ-фазу E -типа, существующую в образце при температурах ниже $T = 0$. Это далеко не новое проявление существования „скрытых“ упорядоченных АФМ-состояний при отрицательных температурах, индуцированное внешним воздействием (магнитное поле, давление). Как видно из рисунка, магнитное поле лишь частично „вытягивает“ это виртуальное состояние в область положительных температур. Однако окончательного формирования пика

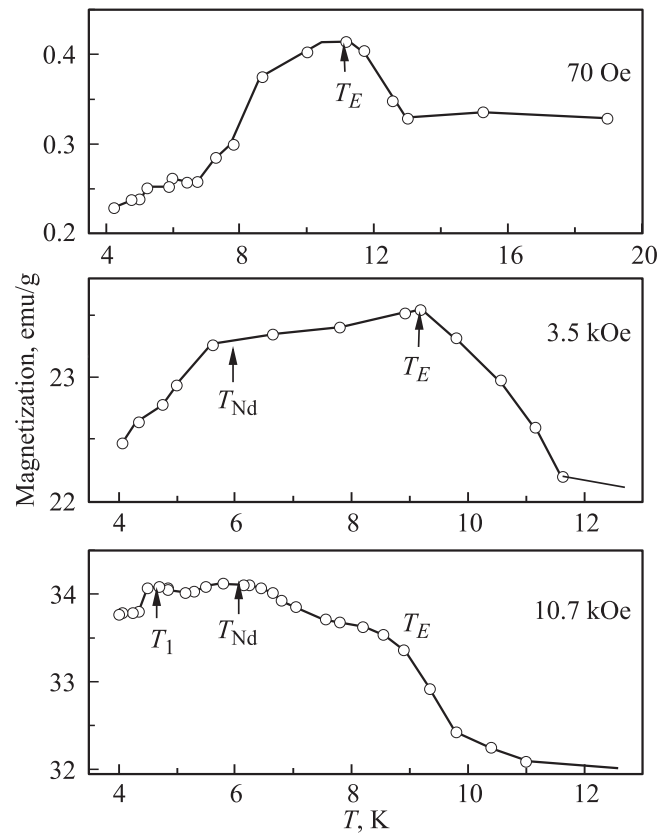


Рис. 9. Индуцированное полем $H > 3.5$ kOe упорядочение магнитных моментов неодима в образце с $y = 1.0$ вблизи критической температуры $T_{Nd} \cong 6$ K.

кривой $M(T)$ в образце с $y = 0.9$ не происходит с понижением температуры до 4.2 K даже в магнитном поле ~ 7.5 kOe. Таким образом, АФМ-фаза E -типа в этом образце неустойчива.

Как видно из рис. 9 и 10, в образце с $y = 1.0$ в интервале температур 4–12 K наблюдались совершенно другие особенности кривых $M(T)$, полученных в ZFC- и FC-режимах измерений в полях с различной напряженностью. В слабых полях при температурах ниже 12 K формируется более устойчивая АФМ-фаза E -типа, которой соответствует слабый узкий пик намагниченности. Как было показано в подразделе 3.1, АФМ-фаза E -типа занимает лишь $\sim 20\%$ объема образца. Переход части образца из скошенной АФМ-фазы A -типа в АФМ-фазу E -типа при температурах ниже $T_E \cong 12$ K в поле 70 Oe проявляется в виде относительно узкого пика кривой $M(T)$ (рис. 9). С ростом напряженности измерительного поля до 2 kOe пик уширяется и смещается к ~ 9 K, что можно объяснить фрустрацией АФМ-состояния E -типа вследствие роста ДО с ростом поля. Это предположение подтверждается линейным ростом намагниченности образца при 0.5 K по мере роста H до 2 kOe (рис. 7). Этот результат свидетельствует о метастабильности низкотемпературной АФМ-фазы E -типа в $NdMn_{3+\delta}$. В магнитном по-

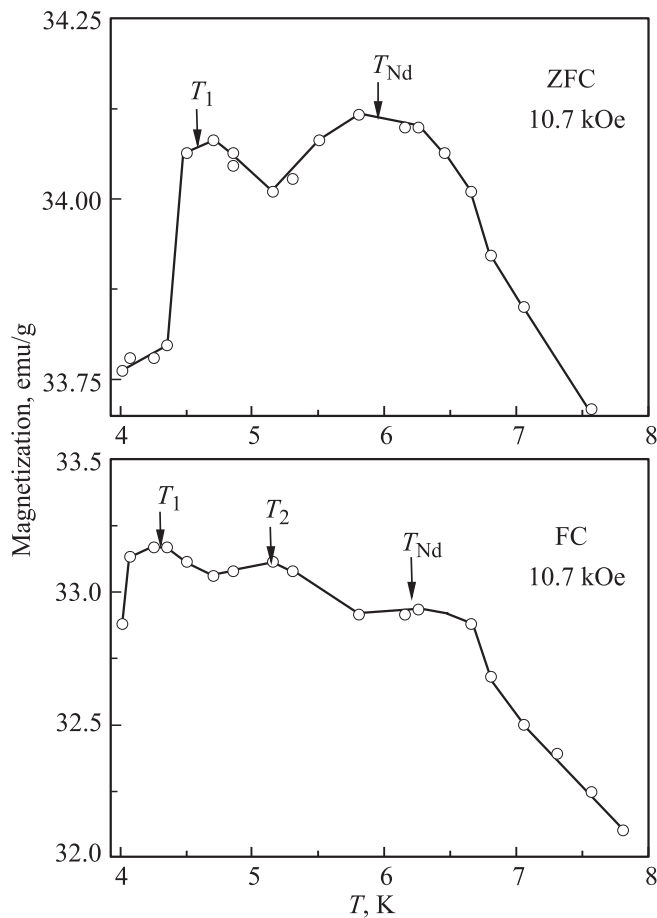


Рис. 10. Признаки квантования движения свободных дырок в ab -плоскостях $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ сильным магнитным полем вблизи абсолютного нуля температуры.

ле 3.5 кОе появляется дополнительный пик на кривой $M(T)$ вблизи критической температуры $T_{\text{Nd}} \cong 6$ К, соответствующий хорошо известному из литературы фазовому переходу магнитных f -моментов редкоземельных ионов R в недопированных манганитах RMnO_3 в модулированное АФМ-состояние [1–6]. В результате сближения с ростом поля критических температур T_E и T_{Nd} фазовых переходов в подрешетках Mn и Nd формируется усредненный широкий пик намагниченности с четко выраженными особенностями вблизи ~ 6 и ~ 9 К (рис. 9). Таким образом, в образце с $y = 1.0$ в полях $H \geq 3.5$ кОе при $T < 12$ К возникает сильно связанное $f-d$ -взаимодействием модулированное состояние магнитных моментов подрешеток Mn и Nd. При дальнейшем росте напряженности измерительного поля до ~ 11 кОе происходит еще большее сближение критических температур двух АФМ-фазовых переходов и перераспределение их вкладов в суммарную намагниченность.

Представляют также интерес необычные особенности температурных зависимостей намагниченности манганита $\text{NdMnO}_{3+\delta}$, обнаруженные впервые в настоящей

работе, в виде очень узких пиков кривых $M(T)$ в магнитном поле $H = 10.7$ кОе вблизи нулевой температуры (рис. 9, 10). Характерно, что эти особенности отсутствуют при измерениях намагниченности в более слабых полях. Как хорошо видно из рис. 10, в ZFC-режиме измерений с ростом температуры происходит скачок намагниченности вблизи температуры $T_1 \cong 4.5$ К с последующим плавным спадом. Это приводит к формированию вблизи температуры T_1 очень узкого пика намагниченности необычной формы. Интенсивность индуцированного ростом температуры пика сравнима с вкладом в намагниченность магнитных моментов N_d вблизи критической температуры T_{Nd} . В FC-режиме измерений вместо одиночного дополнительного пика намагниченности с ростом температуры возникает хорошо разрешенный дублет тепловых возбуждений в очень узком интервале температур вблизи $T_1 \cong 4.5$ К и $T_2 \cong 5$ К. Интенсивности пиков намагниченности вблизи этих температур приблизительно равны и сравнимы по величине с интенсивностью пика $M(T)$ вблизи T_{Nd} . Появление пиков намагниченности со столь низкой энергией возбуждения нельзя объяснить в рамках существующих в настоящее время представлений о магнитных свойствах манганитов. Можно предположить, что обнаруженные в манганите $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ вблизи $T = 0$ узкие пики намагниченности вызваны появлением хорошо известных пиков плотности состояний свободных носителей заряда $\nu_B(E)$ на уровнях Ландау в квантующем магнитном поле [29]. Имеется несколько причин для этого предположения: 1) найденная в данной работе квазидвумерность электронных и магнитных свойств $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ в ab -плоскостях; 2) особенности намагниченности возникают только в сильном квантующем поле, при котором возможно появление дискретных уровней Ландау; 3) пики намагниченности вблизи температур T_1 и T_2 имеют форму, характерную для плотности состояний свободных носителей заряда $\nu_B(E)$ на уровнях Ландау; 4) появление второго пика намагниченности в FC-режиме измерений вблизи температуры T_2 можно объяснить дополнительным спиновым расщеплением уровней Ландау спектра дырок, вызванным поляризацией намагниченности внешним магнитным полем в процессе охлаждения образца; 5) пики наблюдаются только при очень низких температурах вблизи $T = 0$. Для подтверждения предложенного объяснения обнаруженных аномалий кривых $M(T)$ потребуются дополнительные измерения намагниченности и сопротивления образцов $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ в полях $H > 11$ кОе вблизи нулевой температуры.

4. Заключение

В настоящей работе показано, что в системе $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\delta \sim 0.1$) наряду с искажением кристаллической решетки GdFeO₃-типа, вызванным ионо-валентным замещением La^{3+} редкоземельным ионом

Nd^{3+} с меньшим радиусом, происходит рост длины корреляций локальных ЯТ-искажений, который приводит к зигзагообразному упорядочению e_g -орбиталей Mn в ab -плоскостях и появлению коллективных статических ЯТ-искажений. Появление и рост коллективных ЯТ-искажений при уменьшении среднего ионного радиуса $\langle r_A \rangle$ в А-узлах перовскитоподобной матрицы сопровождаются понижением симметрии кристаллической решетки вследствие фазового перехода от псевдокубической O^* -фазы к орторомбической O' -фазе при значениях $\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$. Структурный фазовый переход приводит к появлению ЯТ-щели в спектре носителей заряда, что соответствует индуцированным искажениями решетки электронному фазовому переходу металл–диэлектрик. Обнаружена тесная связь между структурными превращениями и эволюцией скошенных ФМ-, АФМ-состояний спинов Mn в $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ с ростом концентрации неодима.

Результаты измерений намагниченности $M(T)$ в образцах с $y = 0.9$ и 1.0 для значений $\langle r_A \rangle \approx 1.16 \text{ \AA}$ свидетельствуют о существовании в этих образцах в области низких температур двух пространственно-модулированных АФМ-фаз А- и Е-типа с критическими температурами фазовых переходов T_{CAF} и T_E соответственно. В этих образцах обнаружены характерные признаки спин-флоп-фазового перехода, индуцированного слабыми магнитными полями. Магнитные T – H -фазовые диаграммы образцов с $y = 0.9$ и 1.0 характерны для квазидвумерного антиферромагнетика с малой (нулевой) магнитной анизотропией в ab -плоскостях. В образце $NdMnO_{3+\delta}$ при температурах ниже $T_E \cong 12 \text{ K}$ в слабых измерительных полях существует двухфазное АФМ-состояние, в котором доминирует А-тип упорядочения спинов марганца. С ростом напряженности измерительного поля в магнитных полях $H > 3.5 \text{ kOe}$ возникает дополнительное АФМ-упорядочение магнитных моментов Nd с критической температурой $T_{Nd} \cong 6 \text{ K}$. Впервые обнаружены признаки квантования спектра свободных дырок в ab -плоскостях в полях $\sim 11 \text{ kOe}$ при температурах, близких к $T = 0$.

Автор благодарен сотрудникам Донецкого физико-технического института НАН Украины В.И. Каменеву, В.П. Дьяконову, А.Ф. Буханько, а также сотрудникам Физико-технического института низких температур НАН Украины Е.Н. Хацько, А.С. Чёрному и А.И. Рыковой за оказанную помощь.

Список литературы

- [1] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K.T. Takahashi, K. Ishizaka, Y. Tokura. Phys. Rev. B **68**, 060 403 (2003).
- [2] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **92**, 257 201 (2004).
- [3] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Shintani, T. Kimura, Y. Tokura. Phys. Rev. B **70**, 012 401 (2004).
- [4] T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki, S. Miyasaka, K. Ishii, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakami, Y. Tokura. Phys. Rev. B **72**, 100 102 (2005).
- [5] T. Goto, Y. Yamasaki, H. Watanabe, T. Kimura, Y. Tokura. Phys. Rev. B **72**, 220 403 (2005).
- [6] M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.-W. Cheong, O.P. Vajk, J.W. Lynn. Phys. Rev. Lett. **95**, 087 206 (2005).
- [7] R. Kajimoto, H. Sagayama, K. Sasai, T. Fukuda, S. Tsutsui, T. Arima, K. Hirota, Y. Mitsui, H. Yoshizawa, A.Q.R. Baron, Y. Yamasaki, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **102**, 247 602 (2009).
- [8] F. Prado, R.D. Sanchez, A. Caneiro, M.T. Causa, M. Tovar. J. Solid State Chem. **146**, 418 (1999).
- [9] J. Topfer, J.B. Goodenough. J. Solid State Chem. **130**, 117 (1997).
- [10] V. Dyakonov, F. Bukhanko, V. Kamenev, E. Zubov, S. Baran, T. Jaworska-Golab, A. Szytula, E. Wawrzynska, B. Penc, R. Duraj, N. Stusser, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, K. Dyakonov, J. Pientosa, O. Manus, A. Nabialek, P. Aleshkevych, R. Puzniak, A. Wisniewski, R. Zuberek, H. Szymczak. Phys. Rev. B **74**, 024 418 (2006).
- [11] V. Dyakonov, F.N. Bukhanko, V.I. Kamenev, E.E. Zubov, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, V. Mikhaylov, R. Puzniak, A. Wisniewski, K. Piotrowski, V. Varyukhin, H. Szymczak, A. Szytula, R. Duraj, N. Stusser, A. Arulraj, S. Baran, B. Penc, T. Jaworska-Golab. Phys. Rev. B **77**, 214 428 (2008).
- [12] Per Bak, J. von Boehm. Phys. Rev. B **21**, 5297 (1980).
- [13] Ю.А. Изюмов. Дифракция нейтронов на длинно-периодических структурах. Энергоатомиздат, М. (1987). 199 с.
- [14] H. Bartholin, D. Florence, Wang Tcheng-si, O. Vogt. Phys. Status Solidi A **29**, 275 (1975).
- [15] R. Rossat-Mignod, P. Burlet, J. Villain, H. Bartholin, Wang Tcheng-Si, D. Florence, O. Vogt. Phys. Rev. B **16**, 440 (1977).
- [16] P.-G. de Gennes. Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [17] T. Hotta, M. Moragheby, A. Feiguin, A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto. Phys. Rev. Lett. **90**, 247 203 (2003).
- [18] T. Salafranca, L. Brey. Phys. Rev. B **73**, 024 422 (2006).
- [19] R.J. Elliott. Phys. Rev. **124**, 346 (1961).
- [20] W.L. McMillan. Phys. Rev. B **16**, 4655 (1977).
- [21] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [22] M.E. Fisher, D.R. Nelson. Phys. Rev. Lett. **32**, 1350 (1974).
- [23] J.M. Kosterlitz, D.R. Nelson, M.E. Fisher. Phys. Rev. B **13**, 412 (1976).
- [24] D.P. Landau, K. Binder. Phys. Rev. B **24**, 1391 (1981).
- [25] M. Holschneider, W. Selke, R. Leidl. Phys. Rev. B **72**, 064 443 (2005).
- [26] C. Zhou, D.P. Landau, T.C. Schulthess. Phys. Rev. B **74**, 064 407 (2006).
- [27] A. Pelissetto, E. Vicari. Phys. Rev. B **76**, 024 436 (2007).
- [28] L.J. de Jongh, A.R. Miedema. Adv. Phys. **23**, 1 (1974).
- [29] Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. Физматлит, М. (2007). 631 с.