Поведение намагниченности и метамагнитные переходы в легированных электронами манганитах под действием сильного магнитного поля

© С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук, 188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

тобобо гатчина, ленин радская бол., т осс

E-mail: dunaevsk@mail.pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2004 г.)

Исследовано поведение намагниченности M манганитов $R_xA_{1-x}MnO_3$ (R = La, Pr, Nd, Sm и др., A = Ca, Sr, Ba) в области электронного легирования (x < 0.4) в зависимости от внешнего магнитного поля H. На основе зонных расчетов в рамках модели двойного обмена получены зависимости M(H) для однородных магнитных структур. Обнаружены три различных типа поведения намагниченности, соответствующие трем диапазонам концентрации электронов: x < 0.14; 0.14 < x < 0.27; x > 0.27. Зависимости M(H) интерпретируются на основе фазовой диаграммы однородного основного состояния манганитов, рассчитанной для H = 0, и на качественном уровне согласуются с экспериментальными данными по намагниченности для $Sm_xCa_{1-x}MnO_3$.

1. В настоящее время одной из нерешенных проблем физики легированных манганитов $R_r A_{1-r} MnO_3$ (R = La, Pr, Nd, Sm и др., A = Ca, Sr, Ba и др.) является описание их магнитных свойств для значений *x* < 0.5. При таких больших концентрациях двухвалентных элементов свободными носителями являются eg-электроны марганца, которые в результате двойного обмена (DE) должны, казалось бы, способствовать возникновению в системе ферромагнитного (ФМ) упорядочения. Однако в эксперименте с ростом концентрации электронов х наблюдалось чередование лишь антиферромагнитных $(A\Phi M)$ структур G-C-A, а ΦM *F*-структура возникала только в области дырочного легирования: x > 0.5. В работах [1-3] было показано, что наблюдаемое в области электронного легирования при низких температурах чередование АФМ-фаз G-C-А является характерным свойством вырожденной модели двойного обмена манганитов с двумя и четырьмя неэквивалентными ионами марганца в элементарной ячейке. С ростом концентрации электронов намагниченность сначала монотонно возрастает, а при $x \cong 0.1 - 0.2$ спадает до нуля. Подобное поведение экспериментально наблюдалось в работах [4-6], где намагниченность М с ростом легирования сначала росла, а затем вблизи x = 0.2 обращалась в нуль. В [5,6] были выполнены исследования магнитных свойств манганита $\text{Sm}_x \text{Ca}_{1-x} \text{MnO}_3 \ (0 < x < 0.33)$ в сильных постоянных и импульсных магнитных полях до 50 Т. Полученные зависимости намагниченности образцов от внешнего поля M(H) интерпретировались авторами в терминах фазового разделения и метамагнитных переходов.

В данной работе выполнен численный расчет зависимости намагниченности легированных электронами манганитов от внешнего магнитного поля для T = 0 К. При этом использовалась та же самая модель кристаллической структуры манганитов с четырьмя неэквивалентными атомами Mn в элементарной ячейке *Pnma*, что и при построении фазовой диаграммы основного состояния [1]. Намагниченность определялась для однородной магнитной структуры, найденной в результате минимизации полной энергии системы в присутствии внешнего магнитного поля.

2. В качестве эффективного гамильтониана в настоящей работе использовался модельный гамильтониан вырожденной DE-модели [2], который в локальном атомном базисе имеет вид

$$H = H_{\rm DE} + H_{\Delta} + H_{M},$$

$$H_{\rm DE} = \sum_{i\alpha\sigma} \varepsilon_{i\alpha} d^{\dagger}_{i\alpha\sigma} d_{i\alpha\sigma}$$

$$- J_{H}S \sum_{i\alpha\sigma} \sigma d^{\dagger}_{i\alpha\sigma} d_{i\alpha\sigma} + \sum_{\langle ij \rangle \alpha\beta\sigma'\sigma} t^{\sigma\sigma'}_{ij\alpha\beta} d^{\dagger}_{i\alpha\beta} d_{j\beta\sigma'},$$

$$H_{\Delta} = -\Delta \sum_{i\alpha\beta\sigma} (d^{\dagger}_{i\alpha\sigma} d^{\dagger}_{i\beta\sigma}) \begin{pmatrix} \cos\theta^{o}_{i} & \sin\theta^{o}_{i} \\ \sin\theta^{o}_{i} & -\cos\theta^{o}_{i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{i\alpha\sigma} \\ d_{i\beta\sigma} \end{pmatrix},$$

$$H_{M} = J_{AF} \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_{i} \mathbf{S}_{j} - g\mu_{\rm B}H \sum_{i\alpha\sigma} \left(S^{z}_{i} + \frac{1}{2} d^{\dagger}_{i\alpha\sigma} d_{i\alpha\sigma} \right). \quad (1)$$

Индексы α и β нумеруют вырожденные атомные e_g -орбитали, а индексы *i* и *j* — атомы. Операторы $d_{i\alpha\sigma}^{\dagger}$ и *d*_{*ib*\sigma'} представляют собой операторы рождения и уничтожения электронов на узле і со спином, направленным вдоль или против спина локализованных t_{2g} -электронов \mathbf{S}_i (S = 3/2, $\sigma = \uparrow, \downarrow$). Кроме того, здесь $\varepsilon_{i\alpha}$ — энергия атомной орбитали типа α ; J_H — внутриатомный хундовский интеграл; ЈАF — межатомный обменный интеграл модели Гейзенберга для соседних локальных спинов; Δ — расщепление e_g -уровня типа Яна-Теллера; θ_i^o — углы внутриатомного орбитального смешивания е_g-электронов; t_{i iαβ} — эффективные интегралы перескока между локальными компонентами спинорных состояний ближайших ионов марганца. В модели двойного обмена перескок е , электронов осуществляется без переворота его спина, поэтому интеграл перескока t_{i iab}

зависит от взаимной ориентации (угла θ_{ij}^s) соседних спинов S_i и S_j , которые мы полагаем классическими. Роль ионов кислорода, которые в структуре перовскита расположены между ионами марганца, сводится к тому, что эффективный интеграл перескока t_{i і ав} выражается через интеграл перескока между e_g -орбиталью марганца и р-орбиталью ближайшего иона кислорода (параметр Костера-Слэтера V_{pd}) во втором порядке теории возмущений. Интеграл перескока t_{і јаβ} зависит также от орбитальных состояний eg-электронов на ионах Mn и анизотропен в реальном пространстве (его явный вид приведен в [2]). В силу этой зависимости расщепление е_g-уровня снимает орбитальное вырождение, подобно тому как хундовское взаимодействие снимает спиновое вырождение в механизме двойного обмена, и в системе устанавливается дальний орбитальный порядок, определенный для каждой магнитной структуры [3].

Формализм расчета и явный вид матрицы гамильтониана приведены в работе [7].

Новым слагаемым в гамильтониане (1) по сравнению с [1] является учет взаимодействия локальных спинов и е_g-электронов с магнитным полем. Как и ранее, мы предполагаем, что магнитные свойства манганитов определяются только марганцевой подсистемой. Таким образом, модель дает возможность выявить лишь общие закономерности поведения в магнитном поле. Минимум полной энергии находился в пространстве переменных, включающих сферические координаты локальных спинов и орбитальные углы для четырех атомов Mn (аналогично [1]). Гамильтониан (1) аксиально-симметричен в спиновом пространстве с осью симметрии вдоль магнитного поля независимо от направления кристаллографических осей. Именно такая ситуация характерна для сильных магнитных полей, превосходящих поле магнитной анизотропии. В работе [8] показано, что намагниченность монокристаллов манганитов перестает зависет от направления приложенного поля относительно кристаллографических осей при $\mu_0 H > 1$ T. Минимуму энергии соответствует ориентация спиновой структуры, при которой ее полный ФМ-момент направлен вдоль магнитного поля. Выбирая полярную ось вдоль ФМ-момента структуры параллельно магнитному полю, а азимутальную в плоскости любых двух спинов, можно сократить количество переменных и таким образом учесть вырождение, связанное с симметрией спиновой части гамильтониана. Поскольку все магнитные структуры основного состояния коллинеарны или компланарны [1], количество варьируемых переменных в результате можно уменьшить до семи. Расчеты показали, что при возрастании поля орбитальные углы в пределах одной и той же фазы не меняются. Таким образом, реально действие магнитного поля в пределах той или иной фазы сводится лишь к изменению трех углов между спиновыми подрешетками θ_{ij}^s , т.е. к компланарному скашиванию спиновой структуры в направлении поля.

Параметрами модели являются безразмерные величины J_{AF}/t , J_H/t и Δ/t .



Рис. 1. Фазовая диаграмма основного состояния манганитов с четырьмя атомами марганца в элементарной ячейке для значений параметров $J_H = 2.5t$, $\Delta = 1.5tx$. Обозначения фаз приведены в тексте.

3. В основе рассмотрения зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля лежит магнитная фазовая диаграмма основного состояния манганитов, полученная нами ранее в [1] для H = 0. На рис. 1 в координатах $J_{AF}/t-x$ приведена часть этой диаграммы, вычисленной для модели манганитов с четырьмя атомами марганца в элементарной ячейке Рпта структуры при значениях модельных параметров $J_H = 2.5t$ и $\Delta = 1.5tx$. На диаграмме G' — скошенная компланарная, а С и А — коллинеарные АФМ-структуры; F и Fa — ФМ-структуры с различными типами орбитального упорядочения. Фаза Н — коллинеарная ферримагнитная структура, в которой один из четырех локальных спинов антипараллелен остальным трем. Средний по ячейке локальный момент для нее $\langle m_z \rangle / m = 1.5 \mu_{\rm B}$ составляет половину насыщенного ФМ-момента. Наличие этой фазы является уникальной особенностью четырехподрешеточной модели; в более простой и общепринятой модели с двумя атомами марганца в элементарной ячейке она отсутствует. Фазу Н можно представить в виде коллинеарной суперпозиции базисных векторов F, A, C и G неприводимых представлений группы симметрии Рпта

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \left(\mathbf{F} - \mathbf{A} - \mathbf{C} - \mathbf{G} \right).$$
(2)

Граница между G' и H не резкая, между этими фазами существует переходная область, в которой с ростом x спиновая структура G' за счет скашивания плавно переходит в фазу H. Более подробное описание всех магнитных и орбитальных структур приведено в [1].

В качестве отправного момента при расчете зависимости намагниченности M от магнитного поля для различных значений концентрации электронов x нами было выбрано сечение фазовой диаграммы, соответствующее параметру межатомного обмена $J_{AF} = 0.019t$ из той области реальных значений, в которой с ростом x фазовая диаграмма предсказывает чередование фаз G', C, а затем Действие внешнего магнитного поля, способствующего ФМ-упорядочению локальных спинов, эффективно соответствует сдвигу по фазовой диаграмме при фиксированном x в сторону уменьшения параметра J_{AF}/t . Поэтому на диаграмме сразу можно выделить три области электронных концентраций, в которых поведение намагниченности при возрастании внешнего магнитного поля будет различным. В первой области (x < 0.14) исходная фаза G' сохраняется вплоть до очень больших полей. Во второй области (0.14 < x < 0.27) с ростом поля система из фазы C сначала переходит в фазу H, а затем в максимально намагниченную фазу F. В третьем случае (при x > 0.27) система из фазы C переходит непосредственно в насыщенную ФМ-фазу.

Результаты численных расчетов, выполненных с использованием гамильтониана (1), подтверждают качественную картину поведения М с ростом Н. На рис. 2 показано поведение намагниченности (в магнетонах Бора на атом марганца) для всех трех случаев. Там же штриховыми линиями представлены экспериментальные данные для системы Sm_rCa_{1-r}MnO₃. Во всем исследованном диапазоне полей, вплоть до 70 Т (для такого значения поля $\mu_{\rm B} H/t = 0.04$, где $t = 0.1 \, {\rm eV}$), для значений x = 0, 0.05 и 0.10 из первой области наблюдается почти линейная зависимость намагниченности $M = M_0 + \chi H$ (рис. 2, *a*). При этом с ростом *x* магнитная восприимчивость практически не меняется, а начальная намагниченность M_0 монотонно возрастает. Лишь в еще более сильных магнитных полях возможен метамагнитный переход в фазу Н.

В диапазоне 0.14 < x < 0.27 (рис. 2, b) в полях менее 20 Т происходит переход из фазы С в фазу Н с намагниченностью, несколько превышающей 1.5µ_В за счет eg-электронов. Конкретное значение критического поля перехода зависит от расстояния на диаграмме от исходной точки ($J_{AF} = 0.019t$) до межфазной границы: чем больше это расстояние, тем выше критическое поле. При фазовом переходе одновременно с изменением типа магнитной структуры резко меняется и характер орбитального упорядочения. Поведение намагниченности выше точки перехода зависит от того, произошел ли переход непосредственно в фазу Н (подобласть 0.16 < x < 0.27) или же в сильно скошенную фазу G', близкую к H (подобласть 0.14 < x < 0.16). Так, при x = 0.25 в поле $\mu_0 H = 12$ Т происходит переход $C \rightarrow H$, после чего намагниченность с ростом внешнего поля остается постоянной до значения $\mu_0 H = 50$ T, а затем при $\mu_0 H = 60 \,\mathrm{T}$ происходит еще один метамагнитный переход уже в насыщенную ФМ-фазу. Для x = 0.15после перехода $C \to G'$ при $\mu_0 H = 2 \mathrm{T}$ во всем диапазоне полей наблюдается слабый рост намагниченности. В третьей области (0.27 < x < 0.36; рис. 2, c) возможен всего лишь один переход: из АФМ-фазы С непосредственно в ФМ-орбитально упорядоченную фазу Fa. Так, для x = 0.3 приложенное поле сначала скашивает



Рис. 2. Теоретические зависимости намагниченности от магнитного поля, рассчитанные при $J_{AF} = 0.019t$, $J_H = 2.5t$ и $\Delta = 1.5tx$ для трех диапазонов концентрации электронов (сплошные линии): a - x < 0.14; b - 0.14 < x < 0.27; c - x > 0.27. Штриховые линии — экспериментальные зависимости для Sm_xCa_{1-x}MnO₃ [6].

спиновую структуру исходной фазы C, а затем при $\mu_0 H \approx 35 \,\mathrm{T}$ переводит ее в насыщенную ФМ-фазу.

На рис. 2 (штриховые линии) показаны результаты низкотемпературных измерений намагниченности, полученные в импульсных магнитных полях для системы $Sm_xCa_{1-x}MnO_3$ ($x \le 0.33$) в работе [6], где авторы также указывают на существование трех типов зависимости M(H). Однако границы областей несколько иные: $x \le 0.1$; 0.1 < x < 0.2; $x \ge 0.2$.

В первой области (рис. 2, a) наши расчеты качественно согласуются с экспериментальными результатами в полях, превышающих 7–10 Т. Заметное отличие намагниченности при x = 0.1, по-видимому, связано с приближенным характером теоретической модели. Тот факт, что магнитная восприимчивость для всех x в этой области оказывается примерно такой же, как и для чистого CaMnO₃, указывает на определяющую роль скашивания магнитных подрешеток в формировании зависимости M(H) в сильных магнитных полях. Экспериментальные результаты в этой области легирования авторы [6] склонны интерпретировать в терминах фазового разделения — появления в АФМ-матрице типа G

ФМ-областей, которые и обеспечивают увеличение намагниченности с ростом х. Основанием для подобной гипотезы служат также данные нейтронной дифракции и результаты измерений удельного сопротивления образцов. Однако в рамках фазового разделения не удается объяснить большую величину остаточной намагниченности. Если предположить полное макроскопическое фазовое разделение, когда все свободные носители сконцентрированы внутри ФМ-областей, то максимально возможную намагниченность (на атом Mn) можно оценить исходя из выражения $M_0 = g\mu_{\rm B}x(S + x_c/2)/x_c$ с g = 2, где x_c — минимальная концентрация электронов, необходимая для возникновения в манганитах ФМ-упорядочения. Как правило, в манганитах $x_c > 0.5$, так как ФМ-структура в качестве основного состояния обнаружена только в области дырочного легирования [2]. При $x = x_c$ намагниченность кластера M_0 будет равна $(3+x_c)\mu_{\rm B}$, а при $x=0.1~M_0=0.7\mu_{\rm B}$, что в 2 раза меньше значения остаточной намагниченности для Sm_{0.1}Ca_{0.9}MnO₃, полученного линейной экстраполяцией к H = 0 из области полей $10 < \mu_0 H < 35$ Т (рис. 2, *a*). Если же допустить, что $M_0 = 1.4 \,\mu_{\rm B}$, то x_c будет равна 0.23, а при такой концентрации электронов основным состоянием для всех манганитов является АФМ-фаза С. Если фазовое разделение сводится к образованию одноэлектронных ФМ-поляронов (микроскопическое фазовое разделение), то $M_0 = g(7/2)\mu_{\rm B}x$ [9], что для x = 0.1дает такую же оценку: $M_0 = 0.7 \mu_{\rm B}$.

На рис. З сплошной кривой представлена теоретическая зависимость намагниченности от концентрации электронов, вычисленная для $J_{AF} = 0.019t$ с использованием гамильтониана (1), а точками показаны известные нам экспериментальные данные по намагниченности M_0 , полученные либо в слабых магнитных полях, либо в результате экстраполяции к значению H = 0 для каль-



Рис. 3. Экспериментальные низкотемпературные значения намагниченности $R_x Ca_{1-x} MnO_3$ (R = La, Sm, Y, Pr, Ho и Bi) [4-6,9-12] при различных x. Затемненная область соответствует полному фазовому разделнию. Сплошной кривой показана теоретическая зависимость M(x) для $J_{AF}/t = 0.019$, $J_H/t = 2.5$ и $\Delta/t = 1.5x$.

циевых манганитов $R_x Ca_{1-x} MnO_3$ (R = La [4], Sm [5,6], Y [9], Pr [10], Ho [11] и Bi [12]) в области их электронного легирования 0 < x < 0.2. На этом рисунке показана также область, в которой, согласно приведенным выше оценкам, значения намагниченности не противоречат концепции полного фазового разделения (затемненная область). Точки Sm(I) и Sm(II) соответствуют данным по M_0 , полученным линейной экстраполяцией к H = 0 из областей $\mu_0 H < 7 \text{ T}$ для постоянных [5] и $\mu_0 H < 35 \text{ T}$ [6] для импульсных магнитных полей. К сожалению, данные для Pr и Но носят несколько отрывочный характер. Тем не менее манганиты, легированные гольмием, а также висмутом, по данным нейтронной дифракции обладают однородной скошенной G-структурой (последний при x < 0.09). Манганиты, легированные La [4] и Ү [9], обнаруживают намагниченность, которая по приведенным оценкам может соответствовать случаю полного фазового разделния. Поведение намагниченности $Sm_x Ca_{1-x} MnO_3$ в области полей $\mu_0 H < 10 T$ (рис. 2, *a*), по-видимому, характеризует неполное фазовое разделение, когда часть е_q-электронов остается в скошенной АФМ-фазе G'. Подобная картина ранее предлагалась для висмут-кальциевых манганитов при x > 0.09 в [12]. Выход намагниченности на линейную зависимость выше $\mu_0 H > 10$ T, где магнитная восприимчивость близка к восприимчивости, рассчитанной для скошенной фазы G', указывает на переход системы в однородное фазовое состояние. Увеличение ФМ-скашивания под действием поля улучшает условия проводимости АФМ-матрицы и, вероятно, способствует переходу в нее свободных электронов из ФМ-кластеров, тем самым уменьшая их объем. В результате система становится более проводящей, а спиновое скашивание еще более возрастает благодаря двойному обмену, оказываясь в конце концов единственным источником ФМ-момента.

Во второй области (рис. 2, b) Sm_{0.15}Ca_{0.85}MnO₃ под действием поля переходит из фазы С в ненасыщенное состояние, намагниченность которого $M \cong 2\mu_{\rm B}$ несколько выше рассчитанного значения для структуры Н. По-видимому, это связано с исходным фазовым разделением С + G' вблизи межфазной границы с остаточной намагниченностью $\sim 0.3 \mu_{\rm B}$ за счет примеси фазы G'. В поле $\sim 5 \,\mathrm{T}$ лишь АФМ-матрица C испытывает метамагнитный переход в фазу Н, в то время как компонента G' остается практически неизменной. Дальнейший слабый рост намагниченности, скорее всего, связан со скашиванием примесной структуры G' под действием поля. Переход довольно устойчивой матричной фазы Н в насыщенное ФМ-состояние следует ожидать в гораздо более сильных полях. Таким образом, и в этой области фазовый переход под действием магнитного поля можно интерпретировать как метамагнитный переход между однородными фазами, не сопровождающийся увеличением степени фазового разделения.

Манганит Sm_{0.25}Ca_{0.75}MnO₃ под действием поля переходит из фазы C сразу в насыщенное ФМ-состояние (рис. 2, c), что, согласно расчетам, характерно для третьей области концентраций.

4. Таким образом, реакция манганитов на сильное магнитное поле в области электронного легирования может быть качественно понята на основе фазовой диаграммы однородных состояний, полученной для нулевого поля. Внешнее магнитное поле может служить своеобразным "зондом" для части фазовой диаграммы, находящейся за пределами реальных значений обменных параметров $(J_{AF}/t$ и $J_{H}/t)$, и тем самым выступать в качестве экспериментального инструмента, позволяющего лучше понять основное состояние манганитов. Наличие области легирвоания с ненасыщенным ферромагнетизмом в сильных полях объясняется в рамках более общей модели, содержащей четыре атома марганца в элементарной ячейке. При анализе магнитной структуры в этой области (например, по данным нейтронной дифракции) необходимо учитывать возможность присутствия ферримагнитной фазы Н, представляющей собой коллинеарную суперпозицию элементарных спиновых структур (2). Правила отбора для дифракционных максимумов в этом случае допускают любые комбинации миллеровских индексов, поэтому отождествление этой фазы может представлять определенную трудность.

Список литературы

- [1] С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов. ФТТ 46, 3, 495 (2004).
- [2] С.М. Дунаевский. ФТТ 46, 2, 193 (2004).
- [3] С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов. ФТТ 45, 4, 681 (2003).
- [4] J.J. Neumeier, J.L. Cohn. Phys. Rev. B 61, 21, 14319 (2000).
- [5] R. Mahendiran, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau. Phys. Rev. B 62, 17, 11644 (2000).
- [6] M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, J. Vanacken, P. Wagner, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau. Phys. Rev. B 63, 14, 144426 (2001).
- [7] S.M. Dunaevsky, V.V. Deriglazov. Preprint PNPI 2522 (2003).
- [8] J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, A. Loidl. Phys. Rev. B 66, 9, 094410 (2002).
- [9] H. Aliaga, M.T. Causa, B. Alascio, H. Salva, M. Tovar, D. Vega, G. Polla, G. Leyva, P. Konig. J. Magn. Magn. Mater. 226–230, 791 (2001).
- [10] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, Z. Jirak, M.M. Savosta, A. Kurbakov, V. Trounov, G. Andre, F. Bouree. Phys. Rev. B 62, 10, 6442 (2000).
- [11] K. Hagdorn, D. Hohlwein, J. Ihringer, K. Knorr, W. Prandl, H. Ritter, H. Schmid, Th. Zeiske. Eur. Phys. J. B 11, 243 (1999).
- [12] P.N. Santhosh, J. Goldberger, P.W. Woodward, T. Vogt, V.P. Lee, A.J. Epstein. Phys. Rev. B 62, 22, 14928 (2000).