

МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.12$) С ЭЛЕКТРОННЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ

*Н. Н. Лошкарева**, А. В. Королев, Н. И. Солин, Е. В. Мостовщикова, С. В. Наумов

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620041, Екатеринбург, Россия*

А. М. Балбашов

*Московский энергетический институт
117935, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 8 июля 2005 г.

Магнитные, электрические и оптические свойства монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.12$) исследованы с целью обнаружения неоднородного электронного состояния и изучения взаимосвязи электронной и магнитной подсистем. Магнитные данные свидетельствуют о существовании антиферромагнитной фазы G -типа со скошенной структурой в кристалле с $x = 0.05$, $T_C = T_N(G) = 115$ К. В кристаллах с $x = 0.10$ и 0.12 при $T_N(C) = 150$ К и 200 К происходит переход из парамагнитной фазы в антиферромагнитную C -типа, а при $T_N(G) = 110$ К и 108 К — переход из парамагнитной фазы в антиферромагнитную G -типа. Показано, что зарождение магнитной фазы C -типа начинается при меньших концентрациях, чем для поликристаллов, что обусловлено отклонением от стехиометрии по кислороду в монокристаллах. Магнитные фазовые переходы проявляются в электросопротивлении и магнитосопротивлении легированных кристаллов в виде аномалий. Анализ электрических и оптических свойств указывает на формирование зарядовой щели в антиферромагнитной фазе C -типа при сохранении металлических парамагнитных областей и на присутствие «металлических» ферромагнитных капель в изолирующей фазе G -типа. Многофазное состояние монокристаллов манганитов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с одновременным существованием двух магнитных фаз и областей с орбитальным/зарядовым упорядочением и «металлических» капель является следствием конкуренции обменных взаимодействий — сверхобмена и двойного обмена.

PACS: 75.47.Lx, 75.60.Ej, 72.20.-i, 78.20.-e

1. ВВЕДЕНИЕ

Манганиты с перовскитной структурой $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, легированные двухвалентными щелочноземельными ионами $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$, широко изучаются в связи с наблюдаемым в них колоссальным магнитосопротивлением. Носителями заряда в этих соединениях при концентрации $x < 0.5$ являются дырки. Исходное соединение LaMnO_3 имеет антиферромагнитную (АФМ) структуру A -типа. В то же время в манганитах $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$, легированных трех- и четырехвалентными редкоземельными ионами R , носителями заряда при $x < 0.5$

являются электроны. В одной из первых работ по электронному легированию CaMnO_3 различными редкоземельными ионами [1] были определены зависимости величины магнитного момента при 5 К от концентрации легирующих ионов в области $0 \leq x \leq 0.20$. Подробные концентрационные зависимости намагниченности и сопротивления при 5 К для поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ в области $0 \leq x \leq 0.20$ были получены в [2]. Для всех манганитов с электронным легированием спонтанный магнитный момент сначала возрастал с увеличением степени легирования, а затем уменьшался [1, 2]. Концентрационные зависимости намагниченности и проводимости при 5 К имели подобный вид, указывая на присутствие двойного обмена. Было

*E-mail: loshkareva@imp.uran.ru

также показано [1], что концентрация легирующего элемента, при которой наблюдается максимальный момент, и концентрация для максимального магнитосопротивления зависят от размера легирующего катиона и его валентности. В недавних работах [3, 4] на основе данных по нейтронному рассеянию и магнитных измерений было показано сосуществование ферромагнетизма и антиферромагнетизма в $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ при $x < 0.20$. Обнаружено, что в области низких концентраций ($x = 0.02$) в антиферромагнитной матрице G -типа имеются ферромагнитные (ФМ) нанокластеры диаметром $D = 10 \text{ \AA}$, концентрация которых увеличивается со степенью легирования. В области промежуточных концентраций ($x = 0.09$) кроме G -фазы со скошенной структурой и ФМ-нанокластерами существует также АФМ-фаза C -типа. Появление последней связывалось с зарождением в слабо искаженной орторомбической структуре моноклинной кристаллической структуры, которое происходит, начиная с концентрации $x = 0.06$. В моноклинной АФМ-фазе C -типа имеет место орбитальное упорядочение. В работе [4] отмечалось, что «обнаружение магнитных кластеров ясно указывает на пространственно-неоднородное распределение носителей заряда в этой системе», однако данные транспортных и оптических свойств, дающие информацию об электронной подсистеме манганитов, не привлекались. Как известно, для манганитов, свойства которых обусловлены сильной взаимосвязью спиновых, зарядовых и решеточных степеней свободы, необходим комплексный подход к изучению физических свойств.

Свойства манганитов с электронным легированием исследовались на поликристаллических образцах [1–4 и ссылки в них]. Отметим, что результаты исследования температурных зависимостей электросопротивления противоречивы [2, 5]. Известно, что для дырочных манганитов вследствие сильного спин-зависящего рассеяния на границах зерен сопротивление и магнитосопротивление поликристаллов в области магнитного упорядочения могут существенно отличаться от таковых для монокристаллов. Поэтому для выяснения природы асимметрии дырочного и электронного легирования и особенностей взаимосвязи электронной и магнитной подсистем необходимо изучение монокристаллических образцов.

В настоящей работе впервые проведено комплексное исследование магнитных, электрических и оптических свойств монокристаллов электронно-легируемых манганитов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с

$x \leq 0.12$. Акцент делается на изучении электронной подсистемы и ее связи с магнитной подсистемой. Магнитные данные свидетельствуют о существовании одной АФМ-фазы G -типа в кристаллах с $x \leq 0.05$ и о сосуществовании двух АФМ-фаз G - и C -типов в кристаллах с $x = 0.10$ и 0.12 , которые ранее были обнаружены при исследовании дифракции нейтронов [3, 4]. Показано, что зарождение магнитной фазы C -типа происходит при меньших концентрациях, чем для стехиометрических поликристаллов, что обусловлено отклонением от стехиометрии по кислороду в монокристаллах. Металлический характер сопротивления легированных кристаллов в парамагнитной области свидетельствует о том, что они являются вырожденными полупроводниками. При магнитных фазовых переходах электросопротивление и магнитосопротивление легированных кристаллов имеют аномалии. Оптические спектры в ИК-области и сопоставление температурных зависимостей ИК-пропускания и электросопротивления указывают на формирование зарядовой щели при магнитном фазовом переходе из парамагнитного (ПМ) состояния в антиферромагнитное C -типа при сохранении металлических парамагнитных областей, а ниже температуры перехода парамагнетик–АФМ-фаза G -типа — на существование металлических ФМ-капель внутри изолирующей АФМ-фазы G -типа. Многофазное состояние монокристаллов манганитов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с одновременным существованием двух структурных (псевдокубической и моноклинной) и двух магнитных (АФМ-фазы C -типа и парамагнитной, АФМ-фаз C - и G -типов) фаз, областей с орбитальным/зарядовым упорядочением и «металлических» капель является следствием конкуренции обменных взаимодействий — сверхобмена и двойного обмена.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Монокристаллы $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, где $x = 0, 0.05, 0.10$ и 0.12 , были выращены бестигельной зонной плавкой с радиационным (световым) нагревом на ростовой установке УРН-2-ЗП со скоростью 10 мм в час в атмосфере воздуха при температуре печи отжига кристалла 1000°C . После выращивания кристалл медленно охлаждался до комнатной температуры со скоростью около 200°C в час. Рентгеновские дифракционные измерения показали, что кристаллы являются однофазными. Параметр псевдокубической решетки увеличивается

при легировании (таблица). Недавно было показано [6], что при росте монокристаллов исходного соединения CaMnO_3 в различной атмосфере создается различный дефицит по кислороду, который является источником носителей заряда — электронов. Вакансии по кислороду приводят к более сильным Mn–O-искажениям, в отличие от замещения Ca на La. В $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ имеется упорядочение кислородных вакансий [7].

Магнитные измерения были проведены в криомагнитном центре ИФМ УрО РАН на СКВИД-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design) в следующем режиме: при медленном охлаждении без статического магнитного поля (ZFC) от 300 до 5 К в переменном поле частотой 80 Гц и с амплитудным значением 4 Э измерялись действительная и мнимая части динамической магнитной восприимчивости. При $T = 5$ К измерялись петли магнитного гистерезиса в полях до 50 кЭ. Затем при нагреве до комнатной температуры измерялась намагниченность в поле 50 кЭ, после этого образец охлаждался в поле 50 кЭ и измерялась намагниченность (FC). Электро- и магнитосопротивление измерялись четырехконтактным методом. Измерения при низких температурах (от 5 К) проводились также в криомагнитном центре ИФМ УрО РАН на установке PPMS-9 (Quantum Design).

Для исследования оптических спектров в ИК-диапазоне были спрессованы таблетки из смеси манганита и CsI в весовом соотношении 3 : 400. Спектры поглощения таблеток измерялись относительно спектра поглощения таблетки чистого CsI на высокочувствительном инфракрасном спектрометре в диапазоне температур 80–300 К.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Магнитные свойства

На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, измеренные в магнитном поле 50 кЭ. Намагниченность при температурах ниже 100 К сначала растет с увеличением x до 0.05. Затем намагниченность уменьшается для $x = 0.10$ и $x = 0.12$ и выше $T = 100$ К появляется максимум $M(T)$, положение которого смещается к высоким температурам при увеличении концентрации лантана. На рис. 1 видно, что для концентрации $x = 0.05$ намагниченность в режимах ZFC и FC в магнитном поле 50 кЭ остается одной и той же, а для больших

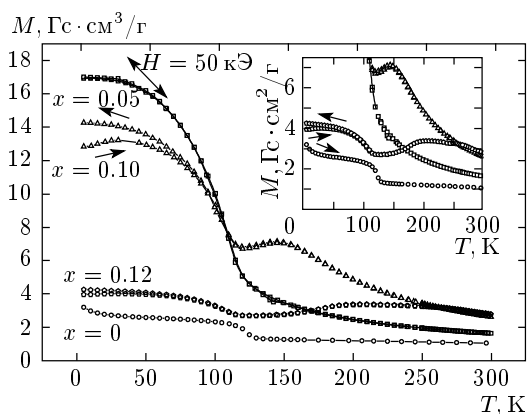


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. На вставке подробно показана область малых значений намагниченности. Приведены кривые при нагреве в режиме ZFC, при охлаждении — в режиме FC

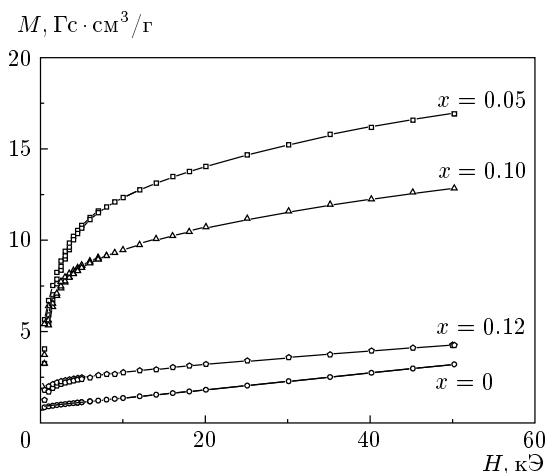


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ при $T = 5$ К

концентраций, особенно для $x = 0.10$, наблюдается значительное различие при низких температурах.

На рис. 2 представлены кривые намагничивания для монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, измеренные при $T = 5$ К. Видно, что для составов с $x = 0$ и $x = 0.12$ наблюдается практически линейный ход $M(H)$, характерный для антиферромагнетика, но со слабым ферромагнитным вкладом. Для составов с $x = 0.05, 0.10$ зависимость $M(H)$ указывает на ферромагнитное поведение с сильным парапроцессом. Однако величина намагниченности остается небольшой даже в поле 50 кЭ. Коэрцитивная сила H_c при 5 К с ростом содержания La, начиная от concentra-

Концентрация лантана x , параметр псевдокубической решетки a , температура Нееля для фаз G -типа $T_N(G)$ и C -типа $T_N(C)$, коэрцитивная сила H_c при $T = 5$ К, относительные изменения оптической плотности $\Delta D/D$ и проводимости $\Delta\sigma/\sigma$ в интервале температур 80–300 К

x	a , Å	$T_N(G)$, К	$T_N(C)$, К	H_c , Э	$\Delta D/D$	$\Delta\sigma/\sigma$
0	7.460	123	—	—	0.36	0.31
0.05	7.475	115	—	145	—	—
0.10	7.491	110	150	135	0.42	0.85
0.12	7.500	108	200	110	0.20	0.96

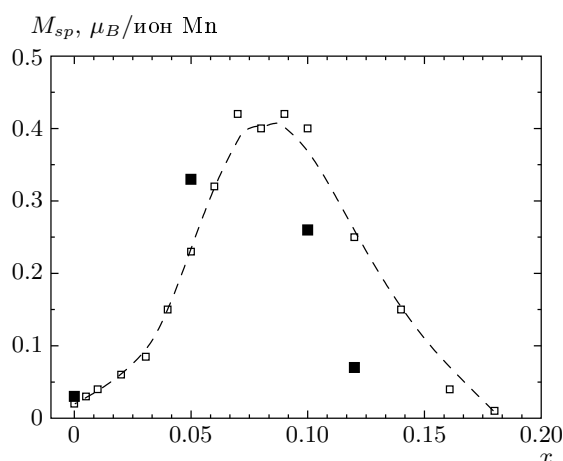


Рис. 3. Концентрационная зависимость спонтанного момента при $T = 5$ К. Темные символы — данные для монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, светлые символы — данные для поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ из работы [2]

ции $x = 0.05$, уменьшается (см. таблицу). Для поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ [5] коэрцитивная сила определялась для концентраций $x < 0.08$. Было показано, что при увеличении концентрации лантана поле уменьшается от $H_c \approx 1$ кЭ для $x = 0.02$ до $H_c = 100$ Э для $x = 0.08$.

Среди изученных монокристаллов максимальная намагниченность наблюдается для состава с $x = 0.05$, при этом спонтанный магнитный момент M_{sp} , определенный линейной экстраполяцией зависимости $M(H)$ (рис. 2) из области высоких полей на ось $H = 0$, составляет $0.33\mu_B$ на ион Mn. На рис. 3 показана концентрационная зависимость спонтанного момента M_{sp} исследованных монокристаллов и поликристаллов из работы [2]. Видно, что для монокристаллов с $x = 0.10$ и $x = 0.12$ значения M_{sp} мень-

ше, чем для монокристаллов с $x = 0.05$. Спонтанный магнитный момент поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$, измеренный в [2] в магнитном поле до 4 кЭ, достигал максимального значения $0.4\mu_B$ /ион Mn для концентраций $x = 0.07$ – 0.10 , а значение момента при $x = 0.05$ составляло $0.23\mu_B$ /ион Mn (рис. 3). В работах [3, 5, 8] максимальная намагниченность в системе поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ также наблюдалась при $x = 0.08$. Поведение спонтанной намагниченности поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ в зависимости от легирования объяснялось в [2] различными магнитными состояниями в четырех концентрационных областях: 1) в диапазоне концентраций $0 < x < 0.03$ существованием в АФМ-матрице G -типа локальных ферромагнитных областей; 2) в области $0.03 < x < 0.08$ усилением двойного обмена и образованием внутри АФМ-решетки G -типа локальных ферромагнитных областей; 3) в области $0.08 < x < 0.16$, где M_{sp} был максимальным и затем уменьшался, появлением наряду с АФМ-фазой G -типа АФМ-структуры C -типа; 4) при $x \geq 0.16$ преобладанием АФМ-фазы C -типа. Зависимость $M_{sp}(x)$ для наших кристаллов в целом подобна зависимости $M_{sp}(x)$ для стехиометрических поликристаллов [2, 3]. Основное отличие наших данных состоит в сдвиге кривой $M(x)$ относительно приведенной для поликристаллов в [2, 3] в сторону меньших концентраций (рис. 3).

Другое различие в поведении магнитных характеристик монокристаллов и поликристаллов из [2–5, 8] состоит в том, что температура максимума намагниченности при $T > 100$ К для монокристаллов больше, чем для поликристаллов того же состава. Например, для монокристалла с $x = 0.10$ максимум наблюдается при $T_{max} = 150$ К, а для поликристалла того же состава — при $T_{max} = 100$ К [5, 8]. Максимум при $T \geq 100$ К объяснялся появлением антиферромагнитной фазы

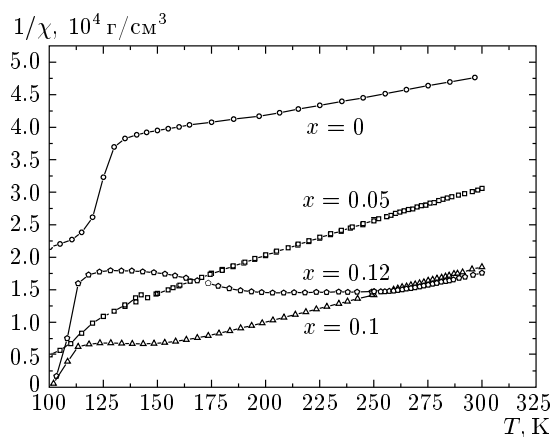


Рис. 4. Температурная зависимость обратной динамической восприимчивости монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

C-типа [1–5, 10, 11], которая связана с моноклинной кристаллической структурой $P2_1/m$. Моноклинная структура согласно нейтронным данным [3] возникает при $x = 0.06$ в слабо искаженной орторомбической структуре $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$, а при $x = 0.16$ занимает более 80% объема. В [11] указывалось, что температуры структурного перехода и перехода из парамагнитной фазы в АФМ-фазу *C*-типа в $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ в области концентраций $x = 0.10$ – 0.20 совпадают. Замена АФМ-фазы *G*-типа АФМ-фазой *C*-типа при увеличении концентрации лантана связывалась с конкуренцией сверхобмена и двойного обмена при росте концентрации электронов и структурных изменений, обусловленных различием ионных радиусов Ca и La [1].

Определим температуры магнитных фазовых переходов. Температура Нееля фазы *G*-типа, $T_N(G)$, определенная как температура начала сильного роста χ'' при охлаждении, уменьшается при легировании (таблица). Эта тенденция согласуется с уменьшением температуры Нееля, обнаруженным в экспериментах по теплоемкости [12]. Слабая ферромагнитная компонента появляется при $T_C = T_N(G)$ (рис. 1). Рассмотрим область температур выше $T_N(G)$. На рис. 4 приведена зависимость обратной динамической восприимчивости от температуры. Положение минимума в зависимости $1/\chi'(T)$ и максимума в $M(T)$ (рис. 1) для концентраций $x = 0.10$ и $x = 0.12$ практически совпадают. Это обстоятельство вместе с данными работ [9, 10] показывает, что температура максимума $M(T)$ при $T > 100$ К от магнитного поля не зависит. Температура Нееля АФМ-фазы *C*-типа для составов с

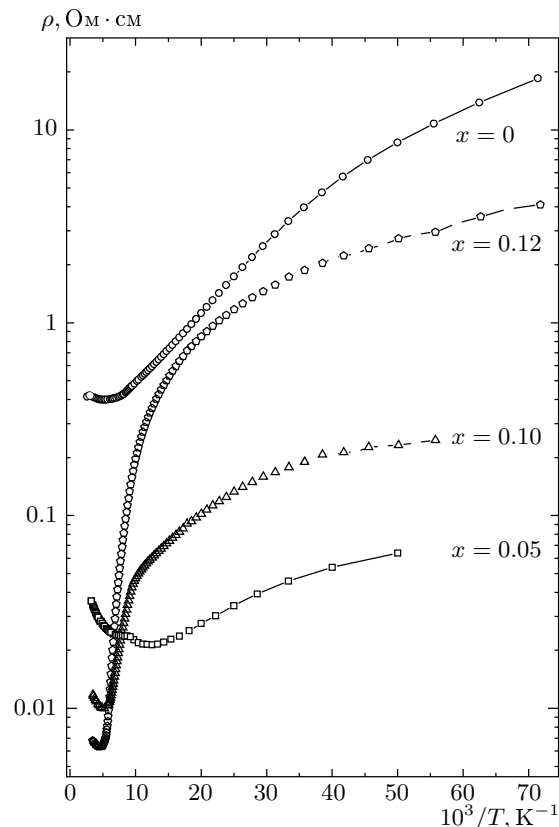


Рис. 5. Электросопротивление в зависимости от обратной температуры для монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

$x = 0.10$ и 0.12 определялась по положению максимума $M(T)$ и приведена в таблице. Закон Кюри–Вейсса для составов с $x = 0$ и 0.05 выполняется выше 200 К. Парамагнитная температура Кюри θ , определенная экстраполяцией линейного участка $1/\chi$ в области 200–300 К на ось температур, составляет -540 К для нелегированного CaMnO_3 и 12 К для состава с $x = 0.05$, что указывает на усиление роли ферромагнитного обмена при электронном легировании.

3.2. Электрические свойства

Отрицательный знак термоэдс для всех монокристаллов при комнатной температуре свидетельствует о том, что проводимость в них осуществляется электронами.

На рис. 5 представлены зависимости электросопротивления монокристаллов системы $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ от $(10^3/T)$, а на рис. 6 —

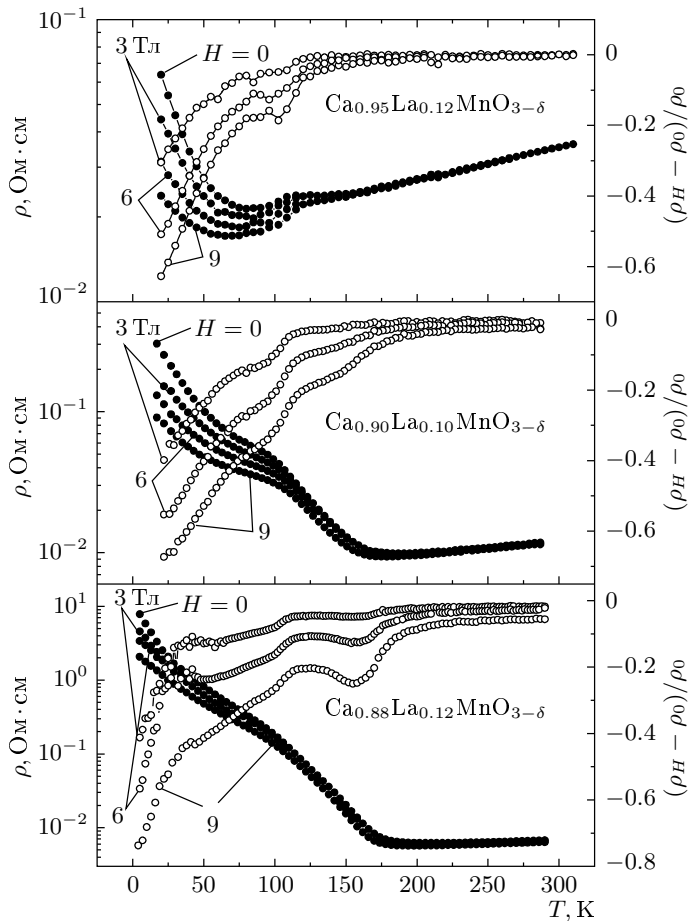


Рис. 6. Температурные зависимости электросопротивления и магнитосопротивления монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

температурная зависимость сопротивления $\rho(T)$ и магнитосопротивления $\text{MR}(T) = (\rho_H - \rho_0)/\rho_0$ легированных кристаллов. Электросопротивление нелегированного кристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ при комнатной температуре составляет $0.41 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, практически не зависит от температуры в парамагнитной области и увеличивается при охлаждении от T_N до 2 К более чем на 4 порядка. В АФМ-области в диапазоне температур $30 \text{ К} \leq T \leq 120 \text{ К}$ энергия активации составляет $E_a = 7 \text{ мэВ}$ и затем уменьшается при охлаждении. В интервале 6–70 К сопротивление практически линейно зависит от $1/T^{1/4}$. При легировании $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ лантаном электросопротивление в парамагнитной области уменьшается (рис. 5, 6). Температурная зависимость $\rho(T)$ легированных кристаллов ниже комнатной температуры демонстрирует металлическое поведение, характерное для вырожденных полупроводников

с высокой концентрацией носителей заряда. Это согласуется с данными для поликристаллических образцов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ из работы [2], в которой для концентраций $0.005 \leq x \leq 0.16$ отмечается характерное для вырожденных полупроводников сопротивление при $T > 200 \text{ К}$.

Для монокристалла с $x = 0.05$ вблизи $T_C = T_N(G) = 115 \text{ К}$ имеется аномалия в виде ступеньки (рис. 5, 6). Ранее аномалия вблизи T_C на зависимости сопротивления поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ с электронным легированием не наблюдалась. В работе [5], например, сопротивление поликристалла с максимальной намагниченностью ($x = 0.08$) было полупроводниковым во всем температурном диапазоне, что, вероятно, связано с сильным вкладом межзеренного сопротивления. Как видно на рис. 5 и 6, ниже $T = 80 \text{ К}$ ход сопротивления монокристалла с $x = 0.05$ меняется на полупроводниковый. Энергия активации этого кристалла в диапазоне температур 30–60 К составляет 4 мэВ и ниже 30 К уменьшается. Приложение магнитного поля уменьшает сопротивление, и энергия активации в области температур 30–60 К уменьшается до 3, 2 и 1 мэВ соответственно при $H = 30, 60$ и 90 кЭ .

Для кристаллов с $x = 0.10$ и 0.12 переход к полупроводниковой зависимости $\rho(T)$ происходит вблизи $T_N(C)$ (рис. 6), кроме того, при температуре $T_N(G)$ наблюдается изгиб кривой $\rho(T)$. Таким образом, переходы в магнитные фазы обоих типов (G и C) проявляются в $\rho(T)$ -зависимости электрон-легированных кристаллов. Энергия активации электросопротивления между температурами Нееля $T_N(C)$ и $T_N(G)$ для монокристалла с $x = 0.10$ составляет 35 мэВ ($105 \text{ К} \leq T \leq 165 \text{ К}$), а с $x = 0.12$ энергия активации равна 86 мэВ ($130 \text{ К} \leq T \leq 180 \text{ К}$). Заметим, что при более низких температурах, чем в указанных диапазонах, энергия активации непостоянна и уменьшается так же, как для кристалла с $x = 0.05$.

Отрицательное магнитосопротивление MR для всех кристаллов растет по абсолютной величине при уменьшении температуры (рис. 6). Так же, как и в зависимостях $\rho(T)$, в зависимостях $\text{MR}(T)$ вблизи температур магнитных переходов имеются особенности в виде минимумов или изломов. Абсолютная величина MR в области ниже 100 К наибольшая для кристалла с $x = 0.10$, а в области выше 100 К — для кристаллов с $x = 0.12$. Для последнего кристалла магнитосопротивление достигает примерно 60 % при $T = 20 \text{ К}$ в магнитном поле 90 кЭ.

3.3. Оптические свойства

Как было показано в работе [6], даже нелегированные кристаллы $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ непрозрачны в ИК-диапазоне при комнатной температуре, поэтому измерения спектров поглощения и температурной зависимости пропускания системы $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ были выполнены на прессованных таблетках манганит + CsI стандартным методом ИК-спектроскопии. Этот метод не позволяет обнаружить тонкие особенности спектров, но может быть использован для выявления тенденций изменения поглощения в зависимости от легирования и температуры. На рис. 7а представлены спектры оптической плотности $D = \ln(1/t)$, пропорциональной поглощению, где t — пропускание, равное отношению интенсивности прошедшего света к интенсивности падающего, $t = I/I_0$. Спектры оптической плотности были измерены при комнатной температуре и при $T = 80$ К вблизи фонового спектра, т.е. в области, где наиболее ярко прояв-

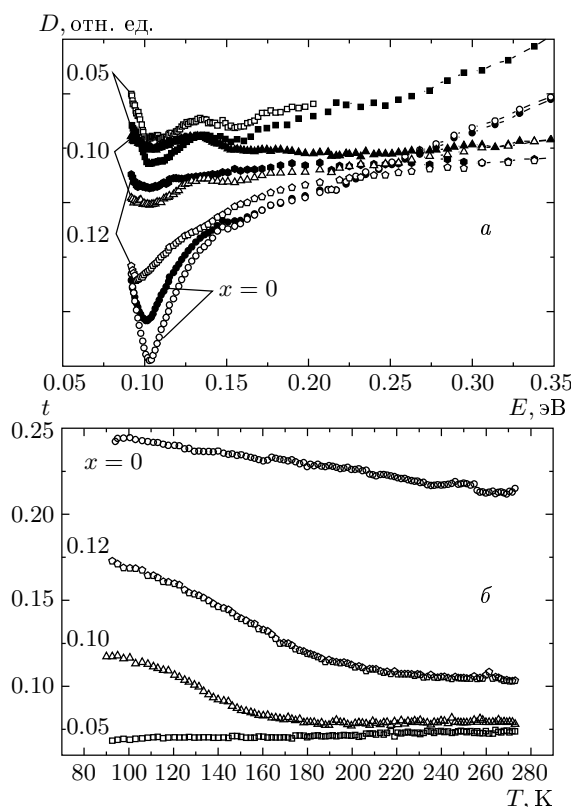


Рис. 7. Спектры оптической плотности $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ при 293 К (темные символы) и 80 К (светлые символы) (а), температурная зависимость пропускания при $E = 0.1$ эВ (б)

вляется взаимодействие света с носителями заряда. Фононное поглощение для $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ начинается ниже 0.1 эВ [6]. Глубина минимума при 0.1 эВ для всех образцов, кроме кристалла с $x = 0.05$, при 80 К больше, чем при 293 К. Температурная зависимость пропускания ИК-излучения при энергии минимума 0.1 эВ представлена на рис. 7б. Видно, что поведение температурной зависимости пропускания подобно поведению $\rho(T)$.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Относительно низкое сопротивление монокристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (рис. 5) при комнатной температуре, в сравнении с данными для других монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, приведенными в [6], свидетельствует о значительном дефиците по кислороду в исследуемом кристалле. Нелегированный и легированные кристаллы были выращены в одних условиях. Это обстоятельство позволяет предположить, что при росте легированных кристаллов также появляются вакансии по кислороду, которые являются донорами и приводят к дополнительному по отношению к легированию La увеличению концентрации ионов Mn^{3+} . Рост проводимости кристаллов при комнатной температуре с увеличением x (рис. 5, 6) отражает рост концентрации электронов при легировании La. Как следует из наших данных (таблица) и [3], параметры псевдокубической решетки (слабоискаженной орторомбической) при легировании CaMnO_3 лантаном увеличиваются. Вакансии по кислороду вносят искажения в решетку и тоже увеличивают параметры решетки, как это показано для $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ [6, 13]. В результате действия двух факторов (увеличения параметров решетки и числа ионов Mn^{3+}) зарождение моноклинной фазы, с которой связана АФМ-фаза C -типа, начинается при меньших концентрациях La^{3+} , чем в стехиометрических поликристаллах. Это является причиной наблюдаемого сдвига зависимости спонтанной намагниченности $M_{sp}(x)$ для монокристаллов в сторону меньших концентраций x , чем в поликристаллах [2, 3] (см. рис. 3), а также больших значений $T_N(C)$ для монокристаллов, чем для поликристаллов того же состава.

Вид кривых $M(T)$ при 50 кЭ (рис. 1) и $M(H)$ при 5 К (рис. 2) для состава $x = 0.05$ указывает на ферромагнитное поведение. Однако малая величина спонтанной намагниченности, составляющая 12.5 % от намагниченности при полном ферромагнитном упорядочении, отсутствие насыщения и линейный рост

$M(H)$ в области высоких полей позволяют считать, что для этого состава ниже $T_N(G)$ имеется дальний магнитный порядок, по-видимому, обусловленный скошенной структурой АФМ-фазы G -типа с малым углом скоса, около 7.5° . Равенство $T_N(G) = T_C$ также указывает на скошенную АФМ-структуру, существование которой в АФМ-фазе G -типа для $x = 0.09$ показано при исследовании дифракции нейтронов в присутствии магнитного поля [4]. Вероятно, в значении намагниченности вносят вклад и ферромагнитные кластеры. По оценкам [4] вклад ФМ-кластеров в намагниченность поликристалла с $x = 0.09$ составляет $0.1M_{sp}$. Уменьшение T_N от 123 К для $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ до 115 К для $x = 0.05$ обусловлено конкуренцией сверхобмена и двойного обмена. Последний возрастает с ростом концентрации электронов при легировании.

Различие намагниченности в режимах FC и ZFC для кристаллов с $x = 0.10$ и 0.12 во внешнем поле 50 кЭ (рис. 1), в котором обычно уже не наблюдаются особенности, характерные для состояний типа спинового стекла, вероятно, обусловлено сосуществованием при низких температурах двух АФМ-фаз. Охлаждение в поле образца с $x = 0.10$ приводит к «наведению» полем намагниченности ферромагнитной компоненты АФМ-фазы G -типа. Для кристалла с $x = 0.12$ различие в режимах FC и ZFC меньше, чем для $x = 0.10$ из-за большего объема G -фазы. На сосуществование двух магнитных (G - и C -типов) и двух кристаллографических (псевдокубической и моноклинной) фаз при низких температурах указывают нейтронные данные [3], согласно которым, например, для состава $x = 0.12$ при $T = 20$ К объем моноклинной фазы, с которой связана АФМ-фаза C -типа, составляет 50 %.

Результаты магнитных измерений вполне укладываются в рамки представлений о магнитном состоянии системы, основанных на нейтронных и магнитных данных для поликристаллов [2–5] с учетом специфики монокристаллов, обусловленной наличием кислородных вакансий.

Рассмотрим связь электронной и магнитной подсистем в монокристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, сравнивая особенности транспортных и оптических свойств с обсужденными выше магнитными данными. Использование монокристаллов для изучения транспортных свойств манганитов позволило исключить сильный вклад в сопротивление и магнитосопротивление межзеренных границ, который существует в поликристаллах. Для нелегированного кристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ линейная зависимость ρ от $(1/T^{1/4})$ в широкой области температур

6–85 К свидетельствует о прыжковом механизме проводимости с переменной длиной прыжка. Как было показано ранее [6], проводимость монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с кислородными вакансиями выше $T = 80$ К определяется суперпозицией прыжковой и зонной проводимостей поляронов и дополнительной локализацией носителей заряда при упорядочении кислородных вакансий. Вследствие сильных искажений решетки в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с кислородными вакансиями (δ может достигать 0.5) донорные состояния образуют более глубокие уровни, чем при легировании CaMnO_3 ионами La. Так, в поликристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ вырожденный характер носителей заряда в парамагнитной области ($T > 200$ К) наблюдался при очень малых концентрациях La, $x \geq 0.005$ [2].

Для всех легированных монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ температурная зависимость сопротивления с положительным температурным коэффициентом $d\rho/dT$ в парамагнитной области и небольшой величиной ρ (рис. 6) также указывает на вырожденный характер носителей заряда. При переходе из парамагнитного состояния в антиферромагнитное зависимости $\rho(T)$ для кристаллов с различным уровнем легирования существенно различаются (рис. 6). Для кристалла с $x = 0.05$ наблюдаемая вблизи T_C аномалия ρ , вероятно, связана с критическим рассеянием носителей (электронов), которое обычно наблюдается для проводящих материалов вблизи температуры Кюри. Положительный знак $d\rho/dT$ сохраняется до температур существенно ниже T_C , за исключением области непосредственно вблизи T_C . Такое поведение $\rho(T)$ монокристалла с $x = 0.05$, вероятно, является результатом конкуренции двух тенденций. Первая связана с локализацией носителей при переходе в АФМ-фазу G -типа и образованием зарядовой щели. Вторая заключается в стремлении носителей оставаться в вырожденном состоянии, которое в отсутствие АФМ-упорядочения сохранялось бы до самых низких температур. В результате конкуренции этих механизмов происходит разрыв односвязной металлической области, образование слабосвязанных между собой металлических капель. Вероятно, наблюдаемые в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов ФМ-кластеры [3, 4] связаны с этими металлическими каплями. Заметим, что в отличие от системы $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$, в которой для образцов с максимальной намагниченностью ($x = 0.12$) при низких температурах реализуется металлическое состояние, в монокристалле $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$ металлическое состояние не

достигается. Это связано с меньшей стабильностью металлического состояния при большем размере замещающего катиона [14]. Ионные радиусы равны 1.216 Å и 1.132 Å соответственно для La^{3+} и Sm^{3+} [8].

Для кристаллов с $x = 0.10$ и 0.12 при охлаждении металлическое поведение сопротивления меняется на полупроводниковое вблизи $T_N(C)$ (рис. 5, 6). Как видно на рис. 5, более резкий рост сопротивления и, соответственно, более высокое значение энергии активации в области роста 86 мэВ наблюдается для кристалла с $x = 0.12$ с большим объемом фазы C -типа. Рост сопротивления связан с локализацией носителей при переходе из парамагнитного состояния в АФМ-фазу C -типа с орбитальным упорядочением в моноклинной структуре. В настоящее время остается открытым вопрос, сопровождается ли орбитальное упорядочение зарядовым упорядочением в системе $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. Результаты нейтронного рассеяния указывали на орбитальное упорядочение в моноклинной фазе $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ с $x \leq 0.2$, но зарядовое упорядочение обнаружено не было, хотя возможность его существования не отрицалась [3, 4, 10, 11]. Для другого электронно-легированного манганита $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ зарядовое упорядочение было обнаружено для состава с $x = 0.16$ методом электронной дифракции [15].

О формировании зарядовой щели при магнитном фазовом переходе свидетельствует углубление минимума при энергии около 0.1 эВ в спектрах оптической плотности (поглощения) образцов с $x = 0.10$ и 0.12 при 80 К по сравнению с комнатной температурой (рис. 7а). Температурная зависимость пропускания (рис. 7б) показывает, что формирование зарядовой щели начинается вблизи $T_N(C)$. При переходе в АФМ-фазу G -типа изменение $t(T)$ нелегированного образца менее резкое (рис. 7б), а образец с $x = 0.05$ во всем диапазоне температур 80–300 К показывает металлический ход пропускания. Поскольку при переходе из парамагнитной фазы в АФМ-фазу C -типа новая фаза (C) занимает только часть объема образца [4], естественно предположить, что другая часть объема остается парамагнитной с металлическим характером проводимости до перехода в фазу G -типа. Тогда в области между температурами $T_N(G)$ и $T_N(C)$ зависимость $\rho(T)$ должна определяться конкурирующими вкладами: сильной локализацией носителей в АФМ-фазе C -типа с орбитальным/зарядовым упорядочением и относительно слабым металлическим вкладом, при этом распределение носителей заряда должно быть неоднородным. Это предположение подтверждается

оптическими данными.

Ранее мы с помощью оптических методов показали существование неоднородного распределения носителей заряда в дырочно-легированных манганитах, см., например, [16, 17]. Металлическое поведение температурной зависимости пропускания в ИК-диапазоне ниже T_C для манганитов с полупроводниковой зависимостью $\rho(T)$ свидетельствовало о существовании металлических капель. В отличие от слаболегированных дырочных манганитов зависимости $\rho(T)$ (рис. 6) и $t(T)$ электронно-легированных манганитов (рис. 7) подобны. Известно, что оптическое поглощение в ИК-области пропорционально проводимости на постоянном токе. Если электронно-легированные манганиты являются материалами с однородным распределением зарядовой плотности, то относительное изменение оптической плотности при двух температурах $\Delta D/D = (D_{300\text{ К}} - D_{80\text{ К}})/D_{300\text{ К}}$ должно быть равно относительному изменению проводимости $\Delta\sigma/\sigma = (\sigma_{300\text{ К}} - \sigma_{80\text{ К}})/\sigma_{300\text{ К}}$. Как видно в таблице, это условие довольно хорошо выполняется для нелегированного кристалла, но для $x = 0.10$ и 0.12 изменение оптической плотности $\Delta D/D$ существенно меньше (в 2–4 раза), чем $\Delta\sigma/\sigma$. Это означает, что электронное состояние электронно-легированных манганитов неоднородно. Хотя объем изолирующей фазы с моноклинной орбитально/зарядово-упорядоченной структурой и магнитным порядком C -типа растет при охлаждении, отдельные металлические области сохраняются, по крайней мере, до $T = 80$ К. Таким образом, отсутствие металлического хода в пропускании (измеренном до 80 К) не означает реального отсутствия металлических капель ниже T_N . Слабый вклад в пропускание металлических капель (с $\sigma \sim 5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, см. рис. 6) не виден из-за сильного роста пропускания, связанного с локализацией носителей в орбитально/зарядово-упорядоченной АФМ-фазе C -типа. Эта ситуация в некоторых чертах похожа на случай с кобальтитами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, содержащими ионы Co^{3+} в состоянии с промежуточным спином ($S = 1$) в орбитально-упорядоченном состоянии. Слабый металлический ход в пропускании, свидетельствовавший о наличии металлических капель, наблюдался на фоне сложной полупроводниковой зависимости пропускания, обусловленной локализацией носителей в орбитально-упорядоченном состоянии [18].

При охлаждении ниже $T_N(C)$ в части кристалла, не занятой моноклинной C -фазой, происходит переход в фазу G -типа. При $T_N(G)$ в зависимости

$\rho(T)$ обоих кристаллов с $x = 0.10$ и 0.12 наблюдается излом. Он может быть проявлением структурных изменений, которые наблюдались, например, для поликристалла с $x = 0.12$ в температурной зависимости параметров решетки псевдокубической и моноклинной структур [3]. Возможно также, что излом связан с критическим рассеянием носителей заряда при $T_C = T_N(G)$. Уменьшение энергии активации сопротивления легированных кристаллов ниже $T = 30$ К (рис. 5) обусловлено, кроме обычного для полупроводников вклада мелких примесей, возможно, также тем, что за счет ферромагнетизма в фазе G -типа движение носителей заряда существенно более свободное по сравнению с их движением в области температур между $T_N(C) - T_N(G)$.

Отрицательное магнитосопротивление наблюдается во всех кристаллах ниже температур магнитных фазовых переходов (рис. 6). Заметим, что для монокристаллов магнитосопротивление определяется внутренними причинами. Вклад от спин-зависающего рассеяния на границах зерен, который в поликристаллах преобладает, в монокристаллах отсутствует. В кристалле с $x = 0.05$, в котором металлическое поведение сопротивления сохраняется существенно ниже T_C , пик MR вблизи T_C (рис. 6), вероятно, связан с подавлением рассеяния на спиновом беспорядке — критического рассеяния, характерного для проводящих магнетиков. При критическом рассеянии происходит изменение подвижности носителей заряда в вырожденном полупроводнике. Относительно небольшая величина магнитосопротивления связана с малой намагниченностью кристалла и относительно высокой проводимостью в парамагнитной области. Уменьшение энергии активации сопротивления в диапазоне температур 30–60 К при приложении магнитного поля можно рассматривать как уменьшение магнитного вклада в локализацию носителей вследствие увеличения в поле ФМ-компоненты. Рост абсолютной величины MR при низких температурах, возможно, вызван увеличением объема металлических ФМ-капель и вероятности туннелирования носителей между каплями в магнитном поле, подобно случаю слаболегированных дырочных манганитов. Последний механизм подробно рассмотрен для слаболегированных дырочных манганитов, например, в [19].

Особенности в зависимости $MR(T)$ кристаллов с $x = 0.10$ и 0.12 при температурах $T_N(C)$ и $T_N(G)$ и увеличение $|MR|$ при низких температурах могут быть обусловлены 1) рассеянием носителей заряда на границе двух магнитных фаз (ПМ и АФМ-фазы

C -типа, АФМ-фаз C - и G -типов), 2) подавлением критического рассеяния вблизи $T_C = T_N(G)$, 3) ростом объема металлических ФМ-капель и вероятности туннелирования между каплями в магнитном поле.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе данные комплексного изучения монокристаллов $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ демонстрируют влияние конкурирующих взаимодействий сверхобмена и двойного обмена на магнитную и электронную подсистемы манганитов с электронным легированием. При сопоставлении транспортных и оптических свойств получены доказательства существования неоднородного электронного состояния манганитов. В этом состоянии в части кристалла, занятой орбитально-упорядоченной АФМ-фазой C -типа формируется зарядовая щель, а в остальной части кристалла (парамагнитной или АФМ-фазы G -типа) существуют «металлические» капли. Эволюцию состояний магнитной и электронной подсистем в электронно-легированных манганитах $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ с температурой демонстрирует фазовая диаграмма, показанная на рис. 8. Для кристалла с $x = 0.05$ выше $T_N(G)$ имеет место парамагнитная металлическая фаза, которая ниже $T_N(G)$ переходит в изолирующую АФМ-фазу G -типа со скошенной структурой, внутри которой существуют «металлические» ФМ-капли. Для сос-

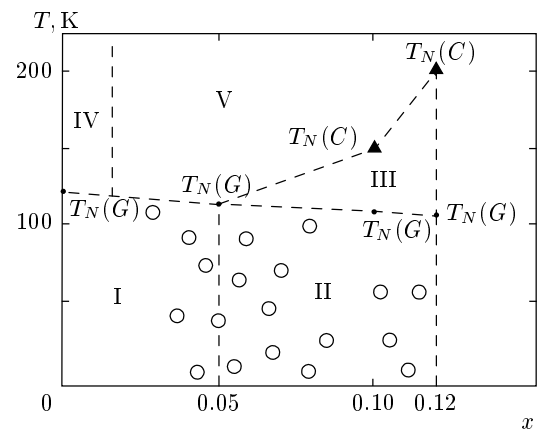


Рис. 8. Фазовая диаграмма $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.12$): I — АФМ-изолятор G -типа, II — АФМ-изолятор C -типа + АФМ-изолятор G -типа со скошенной структурой, III — АФМ-изолятор C -типа + ПМ-металл, IV — ПМ-изолятор, V — ПМ-металл. Кругами показаны металлические ФМ-капли в АФМ-фазе G -типа

тавов с $x = 0.10, 0.12$ при высоких температурах до температуры $T_N(C)$ также реализуется парамагнитное металлическое состояние. Ниже $T_N(C)$ часть кристалла переходит в изолирующую орбитально-упорядоченную АФМ-фазу C -типа, объем которой растет при охлаждении, а в остальной части кристалла сохраняется парамагнитное металлическое состояние. Ниже $T_N(G)$ парамагнитная металлическая фаза переходит в изолирующую АФМ-фазу G -типа, которая, так же как и для состава с $x = 0.05$, имеет скошенную структуру и содержит «металлические» ФМ-капли. Изолирующая АФМ-фаза C -типа сохраняется до низких температур.

Свойства электронных манганитов существенно отличаются от свойств дырочных манганитов, что позволяет говорить об асимметрии электронного и дырочного легирования. Легирование CaMnO_3 ионами La^{3+} дает мелкие доноры и $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ при самых малых концентрациях примеси ($x \approx 0.005$ [2]) становится вырожденным полупроводником в ПМ-области. Легирование LaMnO_3 ионами Ca^{2+} создает глубокие акцепторы, и вырождение в парамагнитной области не наступает даже при концентрации $x = 0.3$ [20]. Различие магнитных структур исходных соединений LaMnO_3 (A -типа) и CaMnO_3 (G -типа) приводит к различным основным состояниям легированных манганитов на основе LaMnO_3 и CaMnO_3 . В LaMnO_3 , антиферромагнетике A -типа (с положительной величиной парамагнитной температуры Кюри), наличие ферромагнитных плоскостей с АФМ-взаимодействием между плоскостями способствует установлению ферромагнетизма при слабом неизовалентном легировании. В CaMnO_3 , антиферромагнетике G -типа (с отрицательной и большой $\theta = -540$ К), где каждый спин иона Mn антипараллелен соседнему, конкуренция сильного сверхобмена и двойного обмена, возникающего при неизовалентном легировании, не позволяет установить ферромагнитное упорядочение. Как в случае дырочного легирования, так и в случае электронного легирования имеет место фазовое расщепление, характер которого в случае электронного легирования более сложный, многофазный.

Авторы благодарят Л. Н. Рыбину за выращивание монокристаллов, Н. В. Костромитину за аттестацию образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-02-16303), а также в рамках программы Президиума РАН «Новые материалы и

структуры» и программы Президиума УрО РАН «Поддержка молодых ученых и аспирантов».

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Mignan, C. Martin, F. Damay, and B. Raveau, *Chem. Mater* **10**, 950 (1998).
2. J. J. Neumeier and J. L. Cohn, *Phys. Rev. B* **61**, 14319 (2000).
3. C. D. Ling, E. Granado, J. J. Neumeier et al., *Phys. Rev. B* **68**, 134439 (2003).
4. E. Granado, C. D. Ling, J. J. Neumeier et al., *Phys. Rev. B* **68**, 134440 (2003).
5. L. Sudheendra, A. R. Raju, and C. N. R. Rao, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 895 (2003).
6. N. N. Loshkareva, L. V. Nomerovannaya, E. V. Mostovshchikova et al., *Phys. Rev. B* **70**, 224406 (2004).
7. С. Ф. Дубинин, Н. Н. Лошкарева, С. Г. Теплоухов, Ю. П. Сухоруков, А. М. Балбашов, В. Е. Архипов, В. Д. Пархоменко, *ФТТ* **47**, 1226 (2005).
8. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **60**, 12191 (1999).
9. Т. И. Арбузова, И. Б. Смоляк, С. В. Наумов и др., *ЖЭТФ* **119**, 115 (2001).
10. M. Pissas, G. Kallias, M. Hofmann, and D. Tobbens, *Phys. Rev. B* **65**, 064413 (2002).
11. M. Pissas and G. Kallias, *Phys. Rev. B* **68**, 134414 (2003).
12. A. L. Cornelius and B. B. Light, *Phys. Rev. B* **68**, 014403 (2003).
13. C. R. Wiebe, J. E. Greedan, J. S. Gardner et al., *Phys. Rev. B* **64**, 064421 (2001).
14. J. Hejtmanek, Z. Jirak, M. Marysko et al., *Phys. Rev. B* **60**, 14057 (1999).
15. Wei Bao, J. D. Axe, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 543 (1997).
16. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, С. В. Наумов и др., *Письма в ЖЭТФ* **68**, 89 (1998).
17. E. V. Mostovshchikova, N. G. Bebenin, and N. N. Loshkareva, *Phys. Rev. B* **70**, 012406 (2004).
18. N. N. Loshkareva, E. A. Gan'shina, B. I. Belevtsev et al., *Phys. Rev. B* **68**, 024413 (2003).
19. А. О. Сбойчаков, А. Л. Рахманов, К. И. Кугель и др., *ЖЭТФ* **122**, 869 (2002).
20. M. F. Hundley and J. J. Neumeier, *Phys. Rev. B* **55**, 11511 (1997).