

УДК 537.9; 537.621.2

**Н. С. Павловский, К. А. Шайхутдинов, А. А. Дубровский, М. И. Петров
К. Ю. Терентьев, С. В. Семенов**

*Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН
Академгородок 50, строение 38, Красноярск, 660036, Россия*

mik01a@yandex.ru

**ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ ПОДСИСТЕМЕ
НА ИЗМЕНЕНИЕ ОСНОВНОГО МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА
 $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ***

Исследовано изменение магнитных свойств системы $(\text{La}_{1-z}\text{Nd}_z)_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ при изовалентном замещении лантана на неодим в различных концентрациях $z = 0, 0,3$. Уменьшение расстояния Mn–Mn в плоскости с увеличением z ведет к подавлению ферромагнитного состояния, что, как и ожидалось, говорит нам о смене орбитального характера e_g – электронов с $d_{3z^2-r^2}$ на $d_{x^2-y^2}$. В больших приложенных магнитных полях наблюдался метамагнитный переход в образце с концентрацией $z = 0,3$, характеризующийся резким возрастанием намагниченности и сменой основного состояния образца из антиферромагнитного в ферромагнитное.

Ключевые слова: замещенные манганиты лантана, метамагнитный переход.

Двухслойные манганиты лантана с общей формулой $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (так называемые двухслойные манганиты из серии Руддлсдена – Поппера с $n = 2$) интенсивно исследуются в последнее время с целью понимания влияния анизотропии на магнитные и транспортные свойства в системах с сильными электронными корреляциями [1–3]. В этих слоистых манганитах, слои MnO_2 разделяются двумя $\text{R}(\text{A})\text{O}$ плоскостями, причем эти MnO_2 слои сохраняют двухмерную решетку октаэдров MnO_6 . Ион марганца Mn^{3+} , находящийся в тетрагональном окружении, вырожден по d -орбиталям: на двукратно вырожденный e_g подуровень (орбитальные состояния $d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$) и

трехкратно t_{2g} -подуровень. Причем подуровень e_g лежит выше подуровня t_{2g} , и потому 4 d -электрона иона марганца Mn^{3+} занимают уровень t_{2g} полностью, а уровень e_g – лишь частично [4]. Этим обуславливается возникновение эффекта Яна – Теллера, искажающего октаэдра MnO_6 . При концентрации $x = 0,4$ соединение является ферромагнитным металлом с известной температурой Кюри $T_c = 125$ К, с преобладающим механизмом двойного обмена, в котором участвует орбиталь $d_{3z^2-r^2}$.

Данные двухслойные манганиты лантана являются природными слоистыми материалами, что позволяет изучать влияние анизотропии на их физические свойства. В част-

* Материалы, приведенные в данной статье, были доложены на X Сибирском молодежном семинаре по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур – ОКНО 2014.

ности эффект гигантского магнетосопротивления в двухслойных манганитах наблюдается в более низких температурах, чем в манганитах со структурой перовскита [5; 6].

Экспериментальные исследования двухслойных манганитов с формулой $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ показали, что данная система имеет богатую фазовую диаграмму в зависимости от концентрации носителей заряда (дырок) [7]. На данной диаграмме есть участки, где система ведет себя как парамагнитный диэлектрик, антиферромагнитный диэлектрик, ферромагнитный металл, скошенный антиферромагнетик, а также участки, где система показывает зарядовое упорядочение в зависимости от концентрации носителей. Например, при концентрации $0,3 \leq x \leq 0,32$ происходит резкая смена характера межслоевого обмена от антиферромагнитного к ферромагнитному типу, а при концентрации $x > 0,45$ преобладает уже скошенное антиферромагнитное упорядочение А-типа, где участвует $d_{x^2-y^2}$ орбиталь.

Таким образом, при определенных концентрациях носителей вблизи критических точек внешние воздействия, такие как давление, температура, внешнее магнитное поле, в двухслойных манганитах могут привести к спин-переориентационным переходам и ряду явлений, им сопутствующих [8; 9].

Как и в случае дырочного допирования, замещение ионов La^{+3} на меньшие ионы Nd^{+3} (эффект химического давления) существенно влияет на магнитотранспортные характеристики двухслойных манганитов [10; 11]. Рентгеноструктурный анализ проведенный на порошках, приготовленных из начальных монокристаллов без замещения и с частичным замещением ионов La^{+3} на Nd^{+3} , показал, что оба образца принадлежат к пространственной группе $I4/mmm$ с параметрами решетки $a = 3,858 \text{ \AA}$ и $c = 20,304 \text{ \AA}$ для $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ и $a = 3,849 \text{ \AA}$ и $c = 20,296 \text{ \AA}$ для $(\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,3})_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [12]. Такой эффект химического давления ведет к повышенному статическому искажению Яна – Теллера и, как следствие, к изменению орбитального характера e_g электронов от $d_{3z^2-r^2}$ к $d_{x^2-y^2}$. Таким образом, приложение химического давления в двухслойных манганитах лантана можно рассматривать как

контроль орбитального характера e_g электронов.

Методом оптической зонной плавки были синтезированы монокристаллические образцы следующего соединения $(\text{La}_{1-z}\text{Nd}_z)_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Синтез проходил по следующей схеме. На первом этапе из исходных оксидов синтезировался порошок номинального состава, который отжигался при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 часов с тремя промежуточными помолами. Далее из полученного порошка прессовался цилиндр длиной $\sim 10 \text{ см}$ и диаметром $5\text{--}8 \text{ мм}$, который окончательно отжигался в трубчатой печи при температуре $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов, а далее охлаждался вместе с печью. Затем полученный поликристаллический образец подвешивался в печь оптической зонной плавки, где и проходил рост монокристалла путем рекристаллизации через расплав. Рост проходил в атмосфере кислорода, скорость роста – 5 мм/час , вращение стержней – 20 об./мин . Измерения магнитных свойств проводились на установках PPMS-6000 (Quantum Design) и вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом.

На рис. 1 приведены зависимости намагниченности от температуры исследуемых соединений, измеренные вдоль оси c кристалла. Видно, что образец с $z = 0$ является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_c \approx 100 \text{ К}$, причем переход в ферромагнитное состояние коррелирует с резким падением электросопротивления (вставка на рис. 1). Таким образом, можно сделать вывод, что данный образец является типичным замещенным манганитом лантана, а подобное поведение магнитотранспортных свойств наблюдалось не только на двухслойных манганитах, но также и на перовскитоподобных образцах с общей формулой $\text{R}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{MnO}_3$. Однако совершенно другая картина наблюдается при замещении части лантана на неодим. Видно, что при концентрации неодима $z = 0,3$ основное состояние антиферромагнитное с температурой Нееля $T_n = 45 \text{ К}$. Это можно объяснить тем, что при внедрении иона меньшего радиуса (Nd) изменяется степень Ян – Теллеровских искажений, т. е. изменяется асимметрия кислородных октаэдров вокруг ионов марганца. По мере сжатия решетки вдоль оси c и уменьшения расстояния $\text{Mn} -$

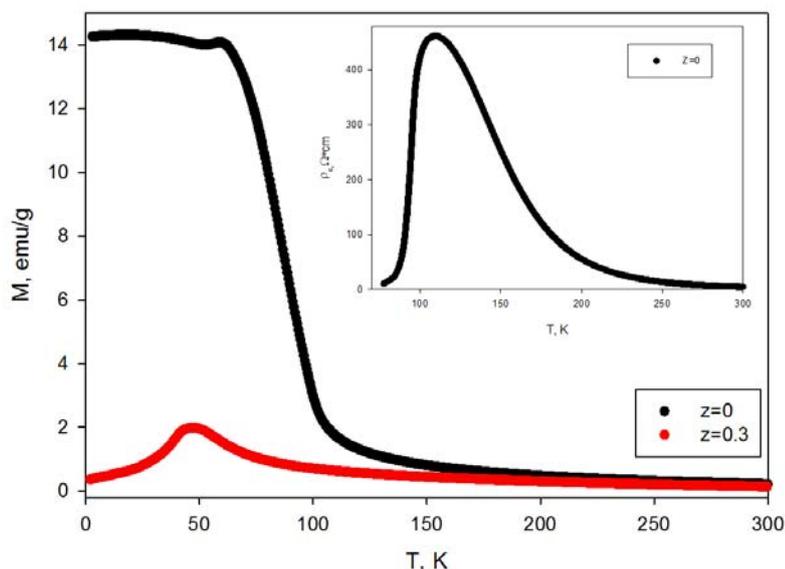


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ серии образцов $(La_{1-z}Nd_z)_{1,4}Sr_{1,6}Mn_2O_7$ в приложенном магнитном поле 1 кЭ вдоль c -оси. На вставке показана температурная зависимость электропроводности вдоль оси c , измеренная для образца $La_{1,4}Sr_{1,6}Mn_2O_7$ в нулевом приложенном магнитном поле

апикальный кислород, соотношение энергий орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и $d_{3z^2-r^2}$ изменяется в сторону уменьшения энергии первых. По правилам Гуденафа – Канамори две одинаковые $d_{x^2-y^2}$ орбитали в соседних плоскостях дают АФМ обмен, который должен конкурировать с двойным обменом с участием орбиталей $d_{3z^2-r^2}$. Таким образом сжатие решетки вдоль оси c при замещении иона La на меньший ион Nd (эффект химического давления) и перераспределение электронов с орбиталей $d_{3z^2-r^2}$ на $d_{x^2-y^2}$ стимулирует переход к антиферромагнитному межслоевому порядку.

На зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля (рис. 2) также видно влияние неодима на магнитные свойства исследуемого образца. Кривая $M(H)$ для $(La_{0,7}Nd_{0,3})_{1,4}Sr_{1,6}Mn_2O_7$ демонстрирует плавную ступеньку в области магнитных полей 10–30 кЭ, которую можно интерпретировать как результат спин-флопа с разворотом спинов марганца вдоль плоскостей ab , со сходом вдоль направления поля (см. рис. 2). При дальнейшем увеличении поля до 60–80 кЭ хоть вдоль, хоть поперек

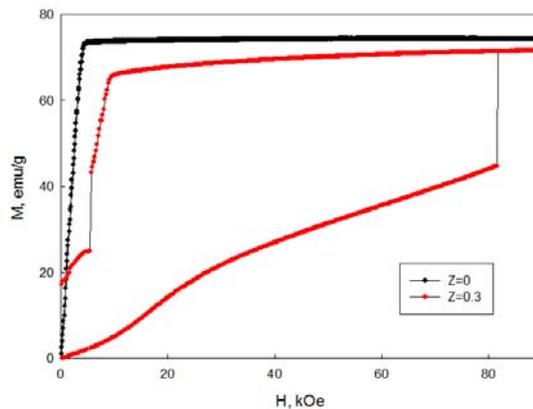


Рис. 2. Зависимости $M(H)$ серии образцов $(La_{1-z}Nd_z)_{1,4}Sr_{1,6}Mn_2O_7$ в приложенном магнитном поле до 90 кЭ вдоль c -оси и в температуре 4,2 К

плоскостей происходит размазанный или ступенчатый структурно-магнитный переход, характеризующийся возрастанием намагниченности до насыщения, и, соответственно, переход состояния образца из антиферромагнитного в ферромагнитное (см. рис. 2, 3, а). По-видимому, при увеличении магнитного поля достигается состояние, когда становится энергетически выгодным перераспределить электроны на $d_{3z^2-r^2}$ орбитали, от-

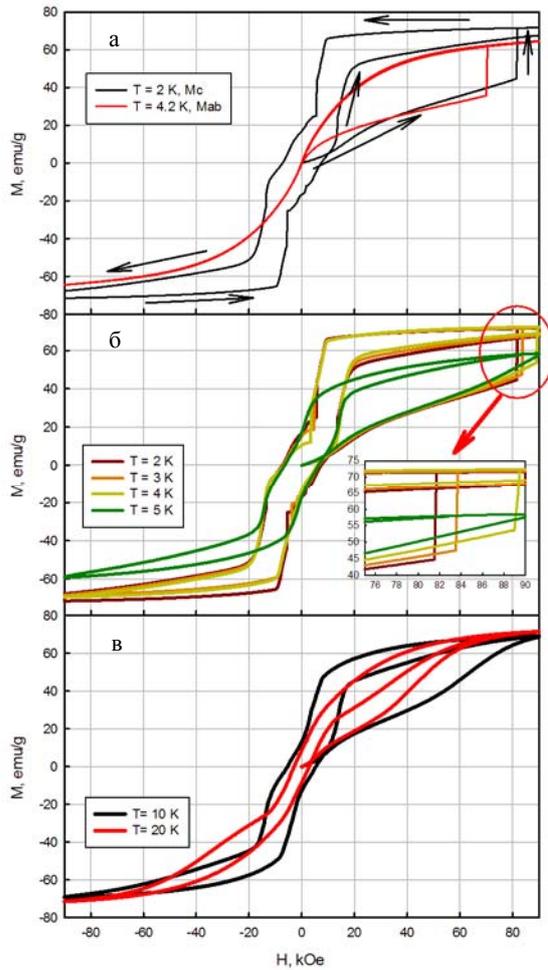


Рис. 3 Образец $(\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3})_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$: а – полевая зависимость намагниченности при ориентации магнитного поля вдоль и поперек c -оси; б, в – зависимости $M(H)$ в приложенном магнитном поле по c -оси при различных температурах

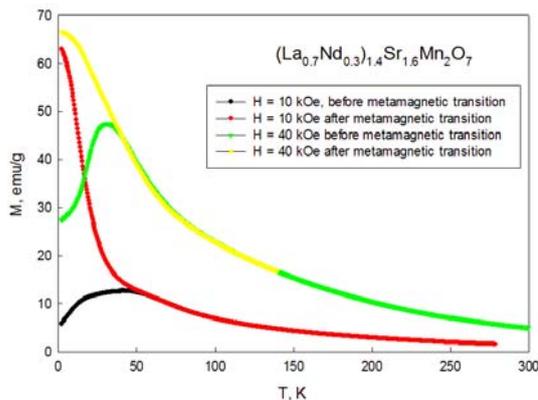


Рис. 4. Зависимости $M(T)$, полученные при нагреве образца $(\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3})_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ в приложенных магнитных полях 10 и 40 кЭ вдоль c -оси. Кривые 1 и 3 получены для исходного низкотемпературного антиферромагнитного состояния, а кривые 2 и 4 стартуют от ферромагнитного состояния, полученного при начальном увеличении поля до 60–80 кЭ при температуре 4,2 К и последующим уменьшением поля до 10 и 40 кЭ

крыть путь двойному обмену, перевести спины в ферромагнитную ориентацию и удлинить решетку вдоль оси c .

С повышением температуры ход кривой $M(H)$ для образца с $z = 0,3$ становится более сглаженным (см. рис. 3), но метамагнитный переход, индуцированный полем, остается вплоть до температуры Нееля. Для «перевода» образца в основное антиферромагнитное состояние необходимо термоциклирование выше температуры Нееля.

На рис. 4 представлены зависимости $M(T)$ при нагреве образца $(\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3})_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ в приложенных полях 10 и 40 кЭ от двух различных стартовых состояний: исходного антиферромагнитного, полученного при охлаждении в нулевом поле, и от индуцированного магнитным полем ферромагнитного состояния (прилагалось магнитное поле выше требуемого для метамагнитного перехода). Видно, что кривые, полученные при нагреве от разных состояний, ведут себя различно: антиферромагнитно в первом случае, и ферромагнитно во втором. При температуре 50 К происходит переход ферромагнетик (антиферромагнетик) – парамагнетик, и кривые начинают совпадать для одного значения поля, что еще раз говорит нам о смене основного состояния образца при метамагнитном переходе.

Таким образом, было обнаружено, что замещение иона большого радиуса (La) на ион меньшего радиуса (Nd) в редкоземельной подсистеме приводит к изменению основного состояния образца и, как следствие, к изменению его магнитных свойств. Данный эффект химического давления приводит к сжатию решетки вдоль c -оси и искажениям кислородных октаэдров, при которых происходит перераспределение электронов с орбитали $d_{3z^2-r^2}$ на $d_{x^2-y^2}$, что стимулирует переход к АФМ межслоевому порядку. Однако при приложении достаточно сильного магнитного поля становится энергетически выгодно перераспределить электроны на $d_{3z^2-r^2}$ орбитали и сжать решетку вдоль c -оси. Происходит перевод спинов в ферромагнитную ориентацию и ступенчатый или размытый структурно-магнитный переход антиферромагнетик-ферромагнетик.

Список литературы

1. Garcia-Fernandez M., Wilkins S. B., Lu Ming, Li Qing'an, Gray K. E., Zheng H., Mitchell J. F., Khomskii D. Antiferromagnetic

domain structure in bilayer manganite // *Phys. Rev. B*. 2013. Vol. 88. P. 075134

2. Kim Jeehoon, Huang Junwei, Zhou J.-S., Goodenough J. B., Zheng H., Mitchell J. F., Lozanne A. de. Observation of Electronic Inhomogeneity and Charge Density Waves in a Bilayer $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ Single Crystal // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 110. P. 217203.

3. Lee J.-S., Kao C.-C., Nelson C. S., Jang H., Ko K.-T., Kim S. B., Choi Y. J., Cheong S.-W., Smadici S., Abamonte P., Park J.-H. Fragile Magnetic Ground State in Half-Doped $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 107. P. 037206.

4. Moritomo Y. Magnetic Phase Diagram for Bilayer Manganites // *Australian Journal of Physics*. 1999. Vol. 52. P. 255–268.

5. Shaykhutdinov K. A., Popkov S. I., Semenov S. V., Balaev D. A., Dubrovskiy A. A., Sablina K. A., Sapronova N. V., Volkov N. V. Low-temperature resistance and magnetoresistance hysteresis in polycrystalline $(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 109. P. 053711.

6. Shaykhutdinov K. A., Semenov S. V., Popkov S. I., Balaev D. A., Bykov A. A., Dubrovskiy A. A., Petrov M. I., Volkov N. V. Magnetoresistance of substituted lanthanum manganites $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ upon nonequilibrium overheating of carriers // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 109. P. 083711.

7. Mitchell J. F., Argyriou D. N., Berger A., Gray K. E., Osborn R., Welp U. Spin, Charge, and Lattice States in Layered Magnetoresistive Oxides // *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105. P. 10731.

8. Hirosuke Sonomura, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe and Kazuhisa Kakurai. Neutron diffraction study on magnetic structures in a $\text{La}_{1.37}\text{Sr}_{1.63}\text{Mn}_2\text{O}_7$ single crystal under hydrostatic pressures of up to 0.8 GPa // *Phys. Rev. B*. 2013. Vol. 87. P. 184419.

9. Malavasi L., Baldini M., Zardo I., Hanfland M., Postorino P. Pressure induced phase separation in optimally doped bilayer manganites // *Applied Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. P. 061907.

10. Mitchell J. F., Ling C. D., Millburn J. E. et al. Magnetic phase diagram of layered manganites in the highly doped regime // *Journal of Applied Physics*. 2001. Vol. 89. P. 6618–6620.

11. Dorr K., Muller K.-H., Schultz L., Ruck K., Krabbes G. Large magnetoresistance of the polycrystalline metamagnetic layered manganite $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ // *Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 87. P. 814.

12. Moritomo Y., Ohoyama K., Ohashi M. Competition of interbilayer magnetic couplings in $\text{R}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{La}_{1-z}\text{Nd}_z$) // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59. P. 157.

Материал поступил в редколлегию 20.10.2015

**N. S. Pavlovskii, K. A. Shaykhutdinov, A. A. Dubrovskiy, M. I. Petrov
K. Yu. Terent'ev, S. V. Semenov**

*Institute of Physics of SB RAS
50 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation*

mik0la@yandex.ru

THE EFFECT OF ISOVALENT SUBSTITUTION IN THE RARE-EARTH SUBSYSTEM ON GROUND MAGNETIC STATE OF A SINGLE CRYSTAL $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$

In this report we investigate changing of magnetic properties of system $(\text{La}_{1-z}\text{Nd}_z)_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ during isovalent substitution from lanthanum to neodymium at different concentration $z = 0, 0.3$. Decreasing of Mn-Mn in-plane distance with increasing z leads to the suppression of the ferromagnetic state that, as expected, tells us about the change of the orbital character e_g – electrons with $d_{3z^2-r^2}$ on the $d_{x^2-y^2}$. Also, at high applied magnetic fields metamagnetic transition observed at concentration $z = 0.3$, it is characterized by a sharp increase of the magnetization and the change of the ground state of the sample from the antiferromagnetic to ferromagnetic.

Keywords: substituted manganites, metamagnetic transition.