

МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.12$)

Н. Н. Лошкарева^{a,*}, А. В. Королев^a, Н. И. Солин^a, Е. В. Мостовщикова^a,
С. В. Наумов^a, Н. В. Костромитина^a, А. М. Балбашов^b

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

^b Московский энергетический институт
117935, Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 июля 2008 г.

Исследованы магнитные, электрические и оптические свойства монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.12$) с целью выявления особенностей многофазного электронного и магнитного состояния в зависимости от концентрации церия и атмосферы роста кристаллов. Обнаружен сдвиг концентрационной зависимости низкотемпературной намагниченности $M(x)$ монокристаллов в сторону больших концентраций по сравнению с поликристаллами, который объясняется преимущественным катионным дефицитом. Электросопротивление и спектры отражения в инфракрасном диапазоне свидетельствуют о зонном характере носителей вблизи комнатной температуры. Температурная зависимость электросопротивления монокристалла с $x = 0.08$, обладающего максимальной намагниченностью в исследуемом ряду соединений $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$, в отличие от поликристаллов, имеет «металлический» характер во всем температурном диапазоне. При температуре Нееля $T_N(G) = T_C = 100$ К антиферромагнитной фазы G -типа наблюдается максимум сопротивления ρ и магнитосопротивления, $\Delta\rho/\rho = |(\rho_0 - \rho_H)/\rho_0| = 38\%$, в магнитном поле $H = 90$ кЭ. Магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho$ монокристаллов с $x = 0.10, 0.12$ при изменении температуры имеет три особенности: вблизи температуры зарядового упорядочения T_{CO} и вблизи температур магнитных фазовых переходов в антиферромагнитную фазу C -типа, $T_N(C)$, и магнитную зарядово-упорядоченную фазу, $T_N(MCO)$. Обнаружена аномальная температурная зависимость намагниченности для кристалла с $x = 0.10$, выращенного в кислороде при давлении 5 атм, которая объясняется присутствием областей с дырочной проводимостью, связанных с катионным дефицитом. Неоднородное электронное и магнитное состояние обусловлено взаимосвязью зарядового, орбитального и спинового упорядочений.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

При легировании манганита CaMnO_3 трех- и четырехвалентными редкоземельными ионами A ($A = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho}$) [1, 2], а также ионами Bi^{3+} [3] в концентрационной области $0 < x < 0.20$ наблюдается переход от антиферромагнитного (АФМ) упорядочения G -типа к АФМ-упорядочению C -типа. Этот переход обусловлен двумя факторами: ростом концентрации носителей заряда — электронов, которые за счет двойного

обмена обеспечивают рост ферромагнитного вклада в АФМ-фазе G -типа, и модификацией кристаллической структуры при изменении среднего радиуса A -катиона от псевдокубической (слабо искаженной орторомбической) структуры CaMnO_3 к моноклинной структуре с орбитальным упорядочением. В концентрационной зависимости намагниченности $M(x)$ манганитов $\text{Ca}_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ с электронным легированием при низких температурах наблюдается обусловленный конкуренцией G - и C -фаз максимум. В случае трехвалентных ионов A^{3+} максимум лежит в области $x = 0.08\text{--}0.14$, в то время как при ле-

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

гировании четырехвалентными ионами Ce^{4+} и Th^{4+} зависимость $M(x)$ имеет максимум при $x = 0.06$ [1].

Практически все исследования манганитов с электронным легированием, за исключением систем $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ [4] и $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ [5], выполнены на поликристаллических образцах, сопротивление и магнитосопротивление которых в большой степени определяются рассеянием на границах зерен и отражают особенности образца, а не соединения. Отметим, что поликристаллы CaMnO_3 , легированные церием (8%), показывают рекордную величину магнитосопротивления для класса манганитов с электронным легированием $\rho_0/\rho = 6000$ при $T = 5$ К [1], обусловленного спин-зависимым рассеянием на границах зерен. Представляет интерес выяснение истинных значений магнитосопротивления, решение вопроса о том, существует ли металлическое основное состояние для монокристаллов с наибольшим ферромагнитным вкладом в системе $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$.

Эксперименты на монокристаллах таких манганитов могут позволить решить эту задачу. Однако свойства монокристаллов в значительной степени зависят от атмосферы, в которой происходит их рост при высоких температурах. Как было показано для монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.12$) [5, 6], различия в магнитных и транспортных свойствах таких монокристаллов одного состава, выращенных в атмосфере Ar и O_2 , связаны с разным содержанием кислородных вакансий и различным пространственным распределением областей с металлической проводимостью и зарядово-упорядоченных областей.

Ионы Ce^{4+} имеют существенно меньший радиус (1.14 Å), чем ионы La^{3+} (1.36 Å) [7]. На один замещающий ион Ce^{4+} приходится два иона Mn^{3+} , поэтому переход от антиферромагнитного упорядочения G -типа к C -типу в $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ происходит в более узком концентрационном интервале [1], чем для $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ [2], что, в свою очередь, позволяет ожидать более сильное влияние атмосферы роста на свойства монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ по сравнению с монокристаллами $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$.

Цель данной работы заключалась в изучении взаимосвязи магнитной и электронной подсистем в монокристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.12$) с электронным легированием, выявлении особенностей многофазного состояния кристаллов, выращенных в различных атмосферных условиях.

В настоящей работе проведено комплексное исследование магнитных, электрических и оптических свойств монокристаллов электронно-легированных манганитов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ с $0 \leq x \leq 0.12$, выращенных в атмосфере аргона, в потоке кислорода

и в атмосфере кислорода при повышенном давлении. Обнаружен «металлический» характер проводимости монокристалла $\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ во всем температурном диапазоне. В температурных зависимостях магнитосопротивления монокристаллов с $x \geq 0.10$ выявлены особенности при трех фазовых переходах. Обнаружен аномальный характер температурной зависимости намагниченности монокристалла с $x = 0.10$, выращенного в кислороде при давлении 5 атм, которая объясняется образованием в электронно-легированном манганите областей с дырочной проводимостью.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Монокристаллы $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.12$) были выращены бестигельной зонной плавкой с радиационным (световым) нагревом на ростовой установке УРН-2-ЗП. Все кристаллы выращены с одинаковой скоростью 8.5 мм/ч, но в разных атмосферных условиях — в атмосфере чистого аргона, в потоке кислорода и в атмосфере кислорода при давлении 5 атм. Рентгеновские дифракционные исследования показали, что монокристаллы при комнатной температуре являются однофазными, кроме составов с $x = 0.10, 0.12$, в которых кроме псевдокубической решетки присутствует моноклиновая фаза, объем которой для состава $x = 0.12$ является преобладающим (таблица). Для составов $x < 0.10$ использовалось псевдокубическое представление элементарной ячейки $a \approx b \approx c \approx 2a_p$ (a_p — параметр перовскитной ячейки). Структура и объем решетки меняются при легировании подобно данным для поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ [8].

Измерения магнитных свойств и электросопротивления в постоянном магнитном поле напряженностью H до 90 кЭ проводились в криомагнитном центре ИФМ УРО РАН на установке PPMS-9 (Quantum Design). Магнитные измерения были проведены в следующей последовательности: охлаждение образца со скоростью не выше 20 К/мин от температуры $T = 300$ К до 2 К при $H = 0$, такие начальные условия обозначим как режим ZFC. При $T = 2$ К измерялась изотерма $M(H)$, затем в поле $H = 50$ кЭ при нагреве до комнатной температуры снималась температурная зависимость намагниченности $M(T)$. После этого образец вновь охлаждался в поле 50 кЭ и измерялась зависимость $M(T)$ — режим FC. В переменном магнитном поле частотой 80 Гц с амплитудным значением 4 Э измеря-

Таблица. Состав, параметры кристаллической решетки, температура максимума динамической восприимчивости, эффективный магнитный момент, парамагнитная температура Кюри монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$

x_{Ce}	0.01	0.08	0.08	0.10	0.10	0.12
атмосфера	поток O_2	Ar	поток O_2	5 атм O_2	поток O_2	5 атм O_2
Параметры решетки, Å $T = 293 \text{ K}$	$2a_c = 7.463$	$2a_c = 7.482$	$2a_c = 7.483$	$2a_c = 7.503$	Псевдокуб. + $P2_1/m$ $a = 5.326$ $b = 7.502$ $c = 5.300$ $\beta = 90.10^\circ$	$P2_1/m$ $a = 5.336$ $b = 7.509$ $c = 5.310$ $\beta = 90.26^\circ$
$T_{\text{max}}(\chi')$, K	112	100	100	185	185	222
μ_{eff} , μ_B μ_{eff} (теор.), μ_B	3.4 (3.88)	3.31 (3.95)	3.29 (3.95)		3.78 (3.97)	4.13 (4.00)
θ , K	-160	80	83		110	110

лись действительная χ' и мнимая χ'' части динамической магнитной восприимчивости. Электросопротивление и магнитосопротивление измерялись как на установке PRMS-9, так и на другой автоматизированной установке в магнитном поле до 16 кЭ. Спектры отражения были записаны на автоматизированном ИК-спектрометре в спектральном диапазоне 0.04–1.4 эВ при температуре 293 К.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Магнитные свойства

На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.12$), измеренные в магнитном поле 50 кЭ. Подобно другим манганитам с электронным легированием [1, 2, 5], намагниченность исследуемых нами монокристаллов с $x = 0.01$ (вставка на рис. 1) и с $x = 0.08$ растет при охлаждении ниже 120 К. Это связано с ростом ферромагнитного вклада в АФМ-фазе G -типа [1, 2]. Высокотемпературная область зависимости $M(T)$ описывается законом Кюри–Вейсса. Рост постоянной Вейсса θ (таблица), полученной путем экстраполяции линейной зависимости обратной величины магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ из области температур 140–300 К, также свидетельствует об увеличении ФМ-вклада при легировании до $x = 0.08$. Петля магнитного гистерезиса для $x = 0.01$ при $T = 2 \text{ K}$ симметричная, величина

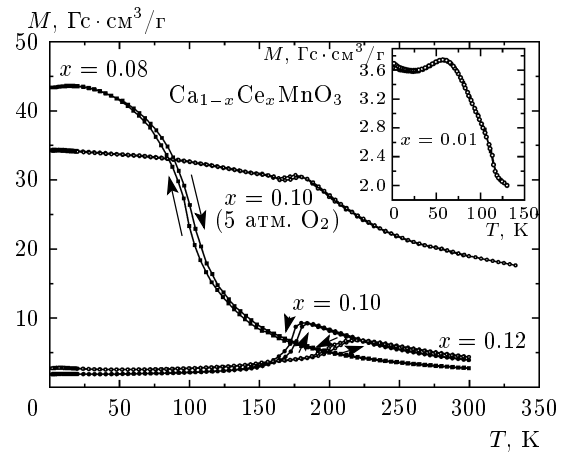


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ в магнитном поле $H = 50 \text{ кЭ}$. На вставке — температурная зависимость намагниченности для $x = 0.01$

коэрцитивной силы составляет 2360 Э. Для состава $x = 0.08$ петля смещена в сторону отрицательных полей, ширина петли составляет 370 Э.

С ростом легирования характер зависимости $M(T)$ существенно меняется: намагниченность кристаллов с $x = 0.10, 0.12$ ниже $T = 120 \text{ K}$ сильно уменьшается, а в области выше $T = 150 \text{ K}$ появляется максимум, положение которого при легировании смещается в сторону высоких температур, при этом величина намагниченности в максимуме уменьшает-

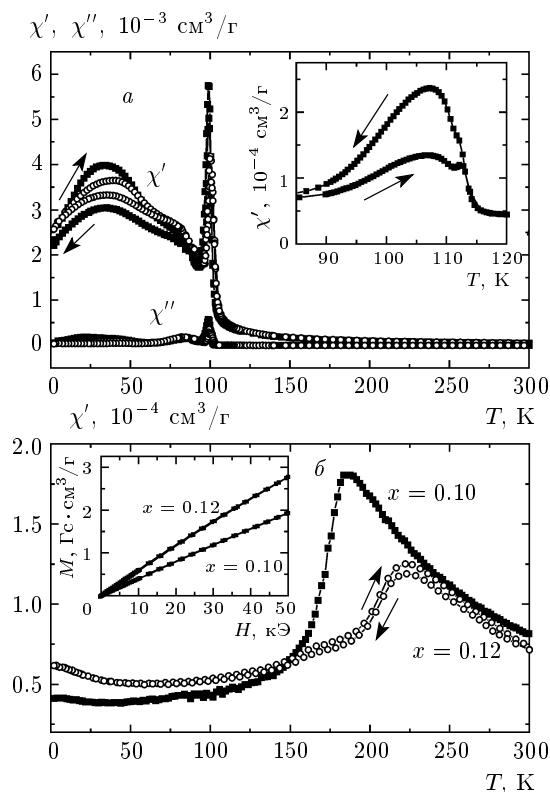


Рис. 2. Температурная зависимость действительной и мнимой частей магнитной динамической восприимчивости χ' и χ'' : *a* — кристаллы с $x = 0.08$ (светлые символы соответствуют кристаллам, выращенным в потоке кислорода, темные — в атмосфере Ar), частота 80 Гц, амплитудное значение поля $H = 4$ Э. Вставка — $\chi'(T)$ для кристалла с $x = 0.01$; *b* — кристаллы с $x = 0.10, 0.12$, частота 80 Гц, амплитудное значение магнитного поля $H = 5$ Э. Вставка — кривые намагничивания кристаллов с $x = 0.10, 0.12$ при $T = 2$ К

ся (рис. 1). Зависимость $M(T)$ кристалла с $x = 0.10$, выращенного в кислороде при давлении 5 атм (далее $x = 0.10$ (5 атм O_2)), имеет аномальный вид, который существенно отличается от $M(T)$ кристалла с $x = 0.10$, выращенного в потоке кислорода, и не наблюдался для других манганитов с электронным легированием. Однако положение максимума в зависимости $M(T)$, связанного с температурой орбитального/зарядового упорядочения $T_{oo/co}$ и АФМ-фазой C -типа [1, 2, 4, 5], для обоих кристаллов практически совпадает: $T = 184$ К для кристалла, выращенного в потоке кислорода, и $T = 180$ К для $x = 0.10$ (5 атм O_2).

На рис. 2 показана температурная зависимость действительной и мнимой частей динамической маг-

нитной восприимчивости χ' и χ'' составов с $x \leq 0.08$ (рис. 2*a*) и составов с $x = 0.10, 0.12$ (рис. 2*b*). Для составов с $x = 0.01, 0.08$ вблизи фазового перехода парамагнетик–антиферромагнетик G -типа с ферромагнитным вкладом χ' имеет узкий пик, а при понижении температуры — один ($x = 0.01$) или два ($x = 0.08$) широких пика, что связано со сложным магнитным состоянием манганитов ниже температуры Нееля антиферромагнитной G -фазы. Подобный вид $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ наблюдался для поликристаллов $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$ [8] и монокристаллов $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.07$) [6]. Частотная зависимость динамической восприимчивости $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$ объяснялась состоянием кластерного стекла [9]. Для кристаллов $Ca_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ зависимость от частоты была очень слабой, вероятно, из-за беспорядка, вносимого кислородными вакансиями. Температура острого максимума в зависимости $\chi'(T)$ для кристаллов с $x \leq 0.08$ при легировании немного уменьшается (таблица), указывая на тенденцию уменьшения температуры Нееля $T_N(G) = T_C$.

Температура максимума χ' для кристаллов с $x \geq 0.10$ (рис. 2*b*) растет. Положения максимумов $\chi'(T)$ слегка смещены в сторону высоких температур относительно максимумов $M(T)$ (рис. 1). Для кристалла с $x = 0.12$ в зависимости $\chi'(T)$ виден широкий максимум при $T \approx 153$ К, особенно четко он проявляется в производной $d\chi'/dT$. Полевая зависимость намагниченности для кристаллов с $x = 0.10, 0.12$ при $T = 2$ К в магнитных полях до 50 кЭ имеет линейный вид (вставка на рис. 2), свидетельствующий об основном антиферромагнитном состоянии кристаллов. Наклон линейных зависимостей свидетельствует о том, что восприимчивость кристалла с $x = 0.12$ выше, чем с $x = 0.10$.

Для всех образцов в зависимостях $\chi'(T)$ и $M(T)$ наблюдаются различия в режимах ZFC и FC, указывающие на неоднородное магнитное состояние.

3.2. Транспортные и оптические свойства

Температурные зависимости электросопротивления кристаллов $Ca_{1-x}Ce_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) в области температур 77–300 К показаны на рис. 3. На рис. 4 и 5 представлены температурные зависимости электросопротивления и магнитосопротивления кристаллов с $x = 0.08, 0.10, 0.12$, измеренные до гелиевых температур. Электросопротивление ρ нелегированного кристалла $CaMnO_3$, выращенного в потоке кислорода, имеет полупроводниковый ха-

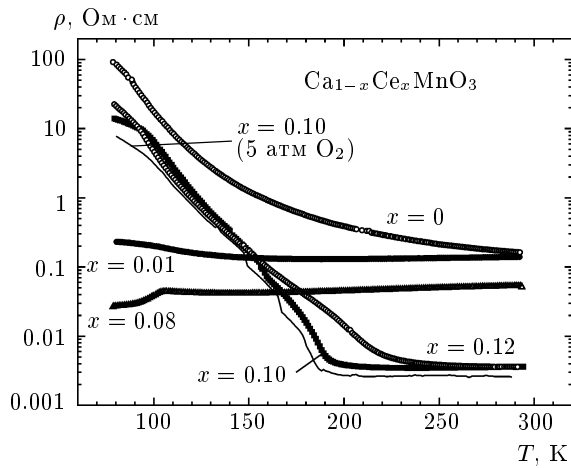


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$

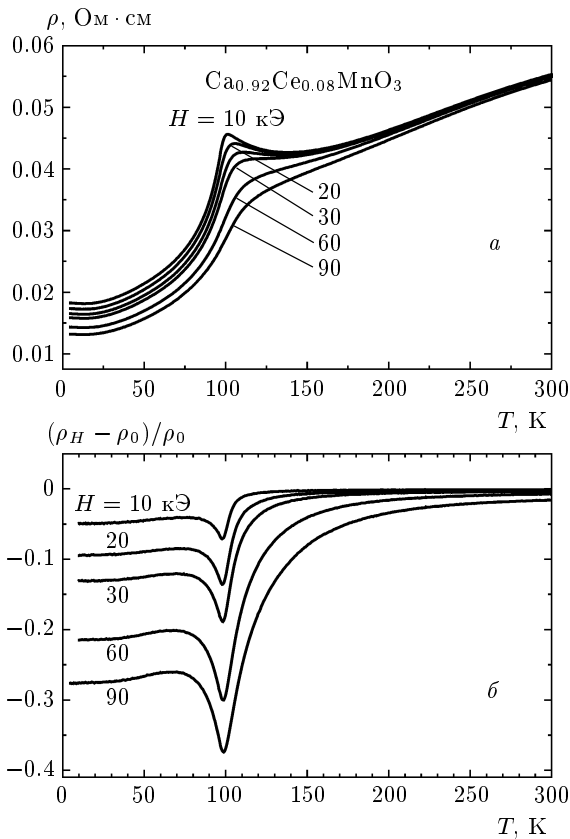


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления (а) и магнитосопротивления (б) кристалла с $x = 0.08$

актер (рис. 3). Энергия активации сопротивления составляет 70 мэВ в диапазоне температур 90–170 К.

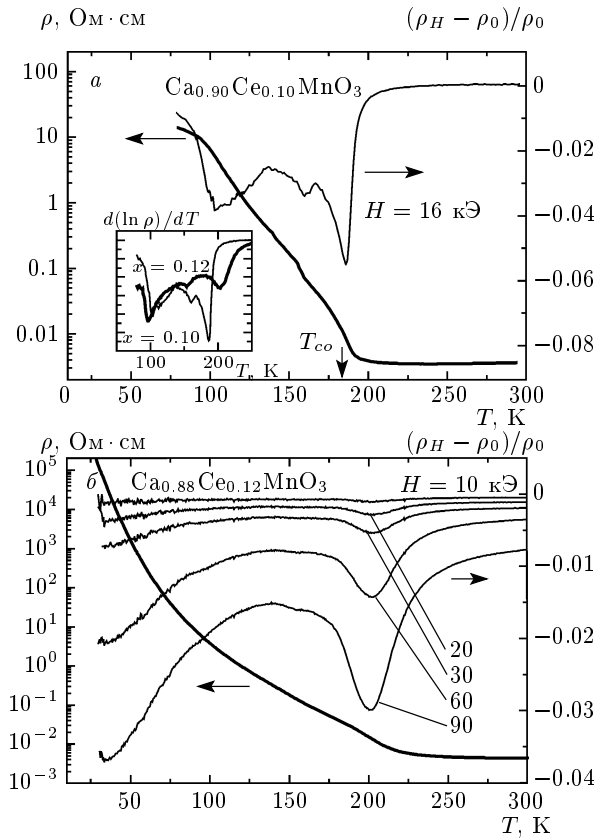


Рис. 5. Температурная зависимость электросопротивления и магнитосопротивления кристаллов $\text{Ca}_{0.90}\text{Ce}_{0.10}\text{MnO}_3$ (а) и $\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{MnO}_3$ (б)

Рассмотрим температурные зависимости электросопротивления легированных кристаллов. При легировании церием (1%) электросопротивление в области низких температур уменьшается почти на 3 порядка. В области температур 140–300 К наблюдается положительный температурный коэффициент сопротивления. Кристалл с $x = 0.08$ является наиболее проводящим, $d\rho/dT > 0$ во всем температурном диапазоне (рис. 4а), кроме области вблизи $T_N = T_C = 100$ К, где $\rho(T)$ имеет выраженный максимум, как для дырочных манганитов с $x \geq 0.3$ и других металлических ферромагнетиков. Вид зависимости $\rho(T)$, представленной на рис. 4, существенно отличается от данных для поликристаллов с концентрацией церия $x = 0.05$, соответствующей максимальной проводимости при низких температурах, с непрерывным ростом $\rho(T)$ при уменьшении температуры ниже 300 К [10] или ниже 170 К [12]. Отрицательное магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$ кристалла с $x = 0.08$ (рис. 4б) имеет максимум абсолютной величины при $T_N(G) = T_C = 100$ К, величина $\Delta\rho/\rho$ составляет 38% ($H = 90$ кЭ), поло-

жение максимума не меняется при увеличении магнитного поля. Ниже фазового перехода $\Delta\rho/\rho$ выходит на постоянную величину, что, вероятно, связано с высоким остаточным сопротивлением. Заметим, что для поликристаллов $\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ [1] магнитосопротивление сильно увеличивается при низких температурах, что обусловлено преимущественно спин-зависимым рассеянием на границах зерен.

При концентрациях $x > 0.08$ наблюдается резкое изменение характера $\rho(T)$ (рис. 3 и рис. 4). При высоких температурах кристаллы с $x = 0.10, 0.12$ имеют слабо выраженный «металлический» характер сопротивления, который затем меняется при охлаждении на сильный рост. Температуру начала сильного роста $\rho(T)$ связывают с температурой зарядового и/или орбитального упорядочения $T_{co/oo}$ [10–12]. Для кристаллов состава $x = 0.10$, особенно для $x = 0.10$ (5 атм O_2), наблюдаются токовые неустойчивости (рис. 3). Температурные зависимости электросопротивления кристаллов с $x = 0.10$, выращенных в различных атмосферах, в целом подобны (рис. 3) и соответствуют практически одинаковому легированию.

Рисунок 5 демонстрирует температурные зависимости $\rho(T)$ и магнитосопротивления кристаллов с $x = 0.10, 0.12$, основной магнитной фазой которых является C -фаза. В температурной зависимости $\Delta\rho/\rho$ кристалла с $x = 0.10$ (рис. 5а) наблюдаются три особенности при температурах 103 К, 159 К и 185 К. Последняя температура совпадает с температурой максимума χ' . Три особенности при тех же температурах видны и в температурной зависимости производной $d(\ln\rho)/dT$ для $x = 0.10$ (вставка на рис. 5).

В зависимости $\Delta\rho/\rho(T)$ кристалла с $x = 0.12$ (рис. 5б) наблюдается высокотемпературная особенность при температуре $T = 202$ К. Также заметна особенность магнитосопротивления примерно при 153 К, совпадающая по температуре с широким пиком χ' (рис. 2). В температурной зависимости производной $d(\ln\rho)/dT$ для $x = 0.12$ (вставка на рис. 5), полученной при измерениях $\rho(T)$ с медленным нагревом (примерно 1 К/мин), четко проявляются три особенности: при температурах 97 К, 153 К и 202 К. При низких температурах абсолютная величина магнитосопротивления растет.

3.3. Спектры отражения в инфракрасной области

Спектры отражения манганитов в инфракрасном диапазоне, где проявляется взаимодействие све-

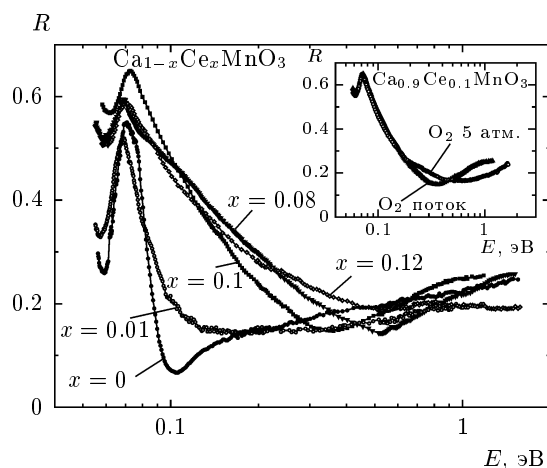


Рис. 6. Спектры отражения монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ при $T = 293$ К. Вставка — спектры отражения кристаллов состава $x = 0.10$, выращенных в потоке кислорода и в атмосфере кислорода при давлении 5 атм

та с носителями заряда, позволяют сделать вывод о преимущественном механизме проводимости [13]. На рис. 6 показаны спектры отражения монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ в инфракрасной области при комнатной температуре. В спектре отражения CaMnO_3 имеется глубокий минимум перед фоновым спектром ($E = 0.1$ эВ) и слабо меняющееся отражение при $E > 0.1$. При легировании спектры существенно меняются: появляется рост отражения при уменьшении энергии — плазменный край и плазменный минимум, положение которого зависит от легирования. Спектр отражения монокристалла с концентрацией церия $x = 0.01$ подобен спектру поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ с концентрацией лантана $x = 0.02$, вблизи которой при легировании происходит кроссовер от поляронной к зонной проводимости [13]. Подобие спектров при вдвое меньшей концентрации церия указывает на его валентность близкую к +4. Спектры отражения кристаллов с $x \geq 0.08$ свидетельствуют о существенном вкладе зонных носителей заряда. Спектр отражения монокристалла $\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ (рис. 5) практически совпадает со спектром кристалла $\text{Ca}_{0.88}\text{La}_{0.12}\text{MnO}_3$ из работы [14], для которого была оценена эффективная масса носителей заряда $m^* = 2-3m_0$. Как видно на рис. 6, положение плазменного минимума изменяется немонотонно от x . Спектры кристаллов с одинаковой концентрацией церия $x = 0.10$, но выращенные в различной атмосфере, отличаются друг от друга (вставка на рис. 6).

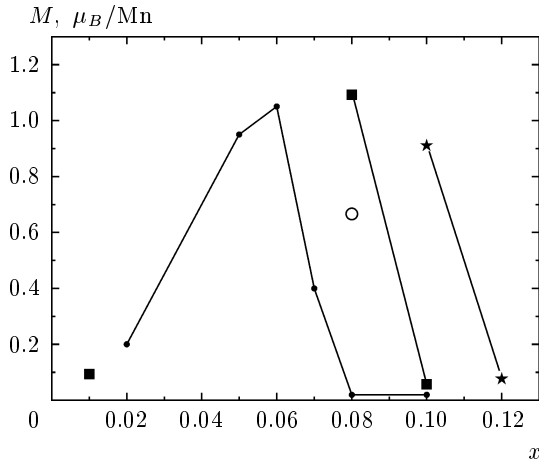


Рис. 7. Концентрационная зависимость намагниченности монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ при $H = 50$ кЭ и $T = 2$ К. Темные квадраты — кристаллы выращены в потоке кислорода, звездочки — кристаллы выращены при давлении кислорода 5 атм, светлый кружок — кристалл, выращенный в аргоне. Сплошная линия — данные для поликристаллов из работы [1]

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вначале рассмотрим причины различий в свойствах исследованных в данной работе монокристаллов и поликристаллов системы $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ из работ [1, 8, 10–12]. Вид зависимости $M(T)$ от степени легирования, с переходом от антиферромагнетика G -типа с ферромагнитным вкладом к антиферромагнетику C -типа, для монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ (рис. 1) и поликристаллов [1, 8, 10–12], в целом, подобен. Известно, что особенности технологии роста кристаллов (атмосфера, скорость роста и т.п.) могут приводить к изменениям фазовой диаграммы монокристаллов относительно фазовой диаграммы поликристаллов [5, 6]. Об эволюции основного магнитного состояния при легировании можно судить по концентрационной зависимости низкотемпературной намагниченности $M(x)$ монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.12$), представленной на рис. 7 вместе с данными для поликристаллов из работы [1]. Видно, что зависимость $M(x)$ для исследованных монокристаллов сдвинута в сторону больших концентраций по сравнению с поликристаллами, причем сдвинута тем больше, чем выше окислительная способность атмосферы роста (аргон \rightarrow поток кислорода \rightarrow кислород при давлении 5 атм). Заметим, что в случае монокристаллов

системы $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.12$) [5], выращенных на воздухе, зависимость $M(x)$ сдвигалась по сравнению с поликристаллами [2] в сторону меньших концентраций, что объяснялось присутствием кислородных вакансий, которые являлись дополнительным источником электронов. В дальнейшем методами рентгеновского микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной $3s$ -спектроскопии был подтвержден значительный дефицит кислорода в монокристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ [15] и также было показано, что имеется дефицит по катионным подрешеткам. По-видимому, дефицит по катионным подрешеткам, приводящий к появлению акцепторов, имеет место и в кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$, выращенных в кислороде при давлении 5 атм. В результате донорно-акцепторной компенсации максимум в зависимости $M(x)$ оказывается сдвинутым в область больших x . Возможно также, что средняя валентность церия, которая зависит от x и условий приготовления манганитов [10, 16], в монокристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ несколько отличается от +4.

Аномальная зависимость $M(T)$ для кристалла $x = 0.10$ (5 атм O_2) по сравнению с зависимостью $M(T)$ для кристалла с $x = 0.10$, выращенного в потоке кислорода (рис. 1), является примером сильного влияния атмосферы роста на свойства монокристаллов. Для поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$, поликристаллов и монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ известно [5, 8, 16], что температура $T_N = T_C$ антиферромагнитной фазы G -типа при легировании (росте концентрации электронов) уменьшается. Это следует, например, из данных для температуры максимума χ' кристаллов с $x \leq 0.08$ (таблица). При появлении АФМ-фазы C -типа с характерным пиком в зависимости $M(T)$ при $T > 150$ К намагниченность в низкотемпературной области обычно весьма мала [1, 5, 10]. Именно такой вид имеет $M(T)$ для кристалла с $x = 0.10$, выращенного в потоке кислорода. Для кристалла с $x = 0.10$ (5 атм O_2) намагниченность в области температур 2–170 К, однако, весьма высокая (рис. 1). Тем не менее в обоих кристаллах с $x = 0.10$ температура максимума $M(T)$ в пределах погрешности практически совпадает (182 ± 2 К), т.е. соответствует одинаковому содержанию церия. В предположении, что в кристалле $x = 0.10$ (5 атм O_2) наряду с фазой C -типа имеется дополнительная магнитная фаза, было проведено вычитание зависимостей $M(T)$ для двух кристаллов. Результирующая кривая дает вид зависимости $M(T)$, характерный для ферромагнетика с температурой Кюри, определенной по положению экстремума dM/dT ,

равной $T_C = 175$ К. Ферромагнитный вклад с температурой Кюри почти в 2 раза большей, чем T_C ферромагнитного вклада фазы G -типа, может быть связан с областями, обогащенными дырочными носителями. Для дырочных манганитов, как известно, T_C растет при увеличении концентрации дырок. Источником дырок могут быть вакансии по катионной подрешетке, которые также приводят к сдвигу фазовой диаграммы монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ в сторону больших x (рис. 7). Сильное влияние атмосферы роста на свойства кристалла $x = 0.10$ (5 атм O_2) обусловлено тем, что указанный состав находится на границе между составами с G - или C -фазами (рис. 7). При этом электронное и магнитное состояния соответствуют крупномасштабному фазовому разделению вблизи порога перколяции. Этим также обусловлены токовые неустойчивости — локальные пробои, наблюдаемые при измерении электросопротивления кристаллов с $x = 0.10$ (рис. 3), различия в спектрах отражения этих двух кристаллов (вставка на рис. 6), вероятно, связанные, как и в $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ [6], с различным пространственным распределением областей с металлической проводимостью и зарядово-упорядоченных областей.

Отличительным свойством монокристаллов является отсутствие границ зерен, существенное рассеяние на которых определяет температурные зависимости электросопротивления и магнитосопротивления поликристаллов в области низких температур. Монокристаллические образцы с наибольшим ФМ-вкладом ($x = 0.08$) показывают «металлическое» поведение электросопротивления (сквозную проводимость) во всем температурном диапазоне (рис. 3а), в отличие от «полупроводникового» поведения поликристаллов [1, 10, 12]. Довольно высокая величина остаточного сопротивления при низких температурах может быть связана с неоднородным электронным состоянием — присутствием областей изолирующей фазы, вероятно, АФМ-фазы C -типа. Характерный для фазового перехода первого рода гистерезис намагниченности в режимах ZFC–FC, наблюдаемый для этого кристалла вблизи перехода парамагнетик–антиферромагнетик G -типа (рис. 1), смещенная петля гистерезиса при $T = 2$ К также свидетельствуют о неоднородном магнитном состоянии. В остаточное сопротивление, возможно, вносит вклад также рассеяние на границах двойников. Максимум магнитосопротивления монокристалла $\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ (рис. 3б) обусловлен подавлением магнитным полем критического рассеяния носителей заряда. Сильный рост магнитосопротивления при понижении температуры, наблюдаемый в

поликристаллах и связанный с межзеренным рассеянием, в монокристалле с $x = 0.08$ отсутствует (рис. 3б). Магнитосопротивление при низких температурах выходит на постоянное значение, что, вероятно, обусловлено высоким остаточным сопротивлением.

Для объяснения особенностей магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho(T)$ монокристаллов с $x = 0.10, 0.12$, которые в основном состоянии являются антиферромагнетиками C -типа без ферромагнитного вклада (вставка на рис. 3), обратимся к литературным данным об особенностях кристаллографической и магнитной структур поликристаллов того же состава. Согласно фазовой диаграмме, предложенной в работе [8] на основе данных нейтронной дифракции и синхротронной рентгеновской дифракции высокого разрешения для стехиометрических поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$, составы с концентрацией церия $0.1 \leq x \leq 0.167$ имеют моноклинную структуру при комнатной температуре ($P2_1/m$; $\sqrt{2}a_p \times 2a_p \times \sqrt{2}a_p$). При понижении температуры наблюдается зарядово-упорядоченное состояние типа вигнеровского кристалла и антиферромагнитная структура C -типа ($P2_a2_1/m$). Единичная ячейка зарядово-упорядоченной фазы определяется выражением ($\sim n \times \sqrt{2}a_p$) $\times 2a_p \times \sqrt{2}a_p$, где $n = (2x)^{-1}$. Для составов с $x = 0.125, 0.167$ при температурах ниже 100 К в работе [8] наблюдалась вторая магнитная зарядово-упорядоченная фаза с магнитной единичной ячейкой ($\sim n \times \sqrt{2}a_p$) $\times 2a_p \times 2\sqrt{2}a_p$.

В соответствии с фазовой диаграммой, предложенной в работе [8], наблюдаемые нами особенности в температурных зависимостях $\Delta\rho/\rho$ и $d(\ln\rho)/dT$ для кристаллов с $x = 0.10, 0.12$ могут быть связаны со следующими фазовыми переходами.

1) Высокотемпературная особенность при $T = 185$ К и $T = 202$ К соответственно для $x = 0.10, 0.12$ связана с переходом в зарядово-упорядоченное состояние при охлаждении. Магнитосопротивление обусловлено влиянием магнитного поля на переход из состояния с делокализованными носителями и ФМ-флуктуациями в состояние с локализованными носителями и АФМ-флуктуациями. Смена ферромагнитных спиновых флуктуаций, существующих при температурах выше T_{co} , на АФМ-флуктуации ниже T_{co} была обнаружена в работе [4] для манганита с электронным легированием $\text{Ca}_{0.82}\text{Bi}_{0.18}\text{MnO}_3$ методом неупругого рассеяния нейтронов, при этом температура Нееля АФМ-фазы C -типа ($T_N = 160$ К) была существенно ниже $T_{co} = 210$ К. В нашем случае о спиновых ФМ-флуктуациях может свидетельствовать положительная парамаг-

нитная температура Кюри θ (таблица) составов с $x = 0.10, 0.12$. Динамическая магнитная восприимчивость достигает максимума при температуре орбитального/зарядового упорядочения $T_{oo/co}$ [4, 8]. Следует подчеркнуть, что типичным проявлением орбитально-упорядоченной фазы является увеличение параметров решетки (a и c) при уменьшении температуры из-за кооперативного выстраивания e_g -орбиталей в ac -плоскости [8]. Поэтому орбитальное упорядочение относительно легко обнаруживается при нейтронных исследованиях. В отличие от орбитального упорядочения, зарядовое упорядочение, в особенности имеющее место не во всем объеме кристалла, требует дополнительного использования других методов [4, 8]. Восприимчивость чувствительна к смене ФМ-флуктуаций на АФМ-флуктуации в зарождающейся изолирующей АФМ-фазе C -типа с орбитальным/зарядовым упорядочением и падает ниже $T_{oo/co}$. В случае монокристалла с $x = 0.10$ максимум χ' и особенности $\Delta\rho/\rho$ и $d(\ln\rho)/dT$ имеют практически одинаковую температуру, однако для $x = 0.12$ совпадения нет: $T_{max}(\chi') = 222$ К больше, чем температура особенностей магнитосопротивления и производной сопротивления $T = 202$ К. Величина $|\Delta\rho/\rho(T)|$, вероятно, достигает максимума при распаде бесконечного кластера высокопроводящей фазы из-за образования изолирующих зарядово-упорядоченных областей, и температура распада, в общем случае, ниже, чем $T_{max}(\chi')$. Естественно ожидать, что температуры $T_{max}(\chi')$ и максимума $|\Delta\rho/\rho(T)|$ будут различаться тем больше, чем более размытым будет переход в орбитально/зарядово-упорядоченную АФМ-фазу. Как видно на рис. 1 и 2, для кристалла с $x = 0.12$ переход первого рода в орбитально/зарядово-упорядоченную АФМ-фазу является сильно размытым по сравнению с переходом для монокристалла с $x = 0.10$.

2) Особенности $\Delta\rho/\rho(T)$ и $d(\ln\rho)/dT(T)$ вблизи $T = 150\text{--}160$ К, вероятно, соответствуют температуре Нееля АФМ-фазы C -типа $T_N(C)$. Для кристалла с $x = 0.12$ фазовый переход подтверждается максимумом χ' при $T = 153$ К (рис. 2).

3) Низкотемпературные особенности при $T \approx 100$ К, возможно, связаны с температурой Нееля магнитной зарядово-упорядоченной фазы $T_N(MCO)$, определенной в экспериментах по рассеянию нейтронов [8]. Отметим, что АФМ-фаза C -типа и вторая магнитная зарядово-упорядоченная фаза появляются в нейтронных экспериментах при температурах, значительно превышающих температуры Нееля этих фаз (см. таблицу IV

из работы [8]). Например, для поликристалла с $x = 0.10$ АФМ-фаза C -типа и вторая магнитная зарядово-упорядоченная фаза появляются при $T = 170$ К, и эта температура практически совпадает с температурой максимума χ' и намного выше, чем $T_N(C) = 152$ К и $T_N(MCO) = 107$ К [8]. Заметим также, что указанные выше фазовые переходы происходят не во всем объеме кристалла. Особенности в поведении магнитосопротивления при низких температурах обусловлены рассеянием носителей заряда на границе магнитных фаз, имеющих различный магнитный порядок. Рост абсолютной величины магнитосопротивления для кристалла $\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{MnO}_3$ при низких температурах (рис. 5б), возможно, вызван ростом в магнитном поле объема одной из фаз с наибольшей восприимчивостью.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе данные комплексного изучения монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ с $x \leq 0.12$ демонстрируют многофазное электронное и магнитное состояние, обусловленное взаимосвязью зарядового, орбитального и спинового упорядочений. Эволюция магнитных свойств монокристаллов при легировании во многих чертах такая же, как у поликристаллов, однако транспортные свойства (электросопротивление и магнитосопротивление) монокристаллов принципиально отличаются от свойств поликристаллов. Так, электросопротивление кристалла с $x = 0.08$ с максимальной намагниченностью имеет «металлический» характер во всем температурном диапазоне, максимум сопротивления и магнитосопротивления при температуре Нееля АФМ-фазы G -типа $T_N(G) = T_C = 100$ К. Магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho$ кристаллов с $x = 0.10, 0.12$ четко вызывает три особенности, связанные с фазовыми переходами: вблизи температуры зарядового упорядочения T_{co} , температур магнитных фазовых переходов в АФМ-фазу C -типа, $T_N(C)$, и магнитную зарядово-упорядоченную фазу, $T_N(MCO)$. Электросопротивление и спектры отражения в инфракрасном диапазоне свидетельствуют о зонном характере носителей вблизи комнатной температуры.

При изучении влияния атмосферы роста (аргона, потока кислорода и кислорода при давлении 5 атм) на свойства кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ обнаружен сдвиг концентрационной зависимости низкотемпературной намагниченности $M(x)$ в сторону больших концентраций по сравнению с по-

ликристаллами, обусловленный преимущественным катионным дефицитом. Обнаружена аномальная температурная зависимость намагниченности для монокристалла состава $x = 0.10$, выращенного в кислороде при давлении 5 атм и находящегося на границе между составами с G - или C -фазами, которая объясняется образованием в электронно-легированном манганите областей с дырочной проводимостью.

Авторы благодарны Н. Г. Бебенину за полезное обсуждение, Л. Н. Рыбиной за получение монокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-02-16303), а также в рамках Программ ОФН РАН и Президиума УрО РАН «Новые материалы и структуры».

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Maignan, C. Martin, F. Damay et al., Chem. Matter **10**, 950 (1998).
2. J. J. Neumeier and J. L. Cohn, Phys. Rev. B **61**, 14319 (2000).
3. V. A. Bokov, N. A. Grigiryan, and M. F. Bryzhina, Phys. Stat. Sol. **20**, 745 (1967).
4. W. Bao, J. D. Axe, C. H. Chen et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 543 (1997).
5. Н. Н. Лошкарева, А. В. Королев, Н. И. Солин и др., ЖЭТФ **129**, 283 (2006); N. N. Loshkareva, A. V. Korolev, N. I. Solin et al., J. Magn. Magn. Mat. **300**, e140 (2006).
6. Н. Н. Лошкарева, А. В. Королев, Т. И. Арбузова и др., ФММ **103**, 261 (2007).
7. R. D. Shanon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
8. El'ad N. Caspi, M. Avdeev, S. Short et al., Phys. Rev. B **69**, 104402 (2004).
9. A. Maignan, C. Martin, F. Damay et al., Phys. Rev. B **58**, 2758 (1998).
10. Z. Zeng, M. Geenblatt, and M. Croft, Phys. Rev. B **63**, 224410 (2001).
11. R. Ganguly, M. Herviev, A. Maignan et al., J. Phys.: Condens. Matter **14**, 9039 (2002).
12. M. Matsukawa, A. Tamura, Y. Yamato et al., J. Magn. Magn. Mat. **310**, e283 (2007).
13. Н. Н. Лошкарева, Е. В. Мостовщикова, Н. И. Солин и др., Письма в ЖЭТФ **86**, 432 (2007).
14. E. V. Mostovshchikova, N. N. Loshkareva, B. A. Gizevskii et al., J. Magn. Magn. Mat. **300**, e147 (2006).
15. Б. А. Гижевский, В. Р. Галахов, Ю. И. Степаненко и др., в сб. Тез. докл. VI национ. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов, ИК РАН, Москва (2007), с. 504.
16. Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, Н. Ф. Картенко и др., в сб. Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение, Тр. 5-й Междунар. конф. ВНИИСИМС, Александров (2001), т. 1, с. 351.
17. A. L. Cornelius, B. E. Light, and J. J. Neumeier, Phys. Rev. B **68**, 014403 (2003).