



SALTOS NA MAGNETIZAÇÃO DE COMPOSTOS $Nd_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ DOPADOS COM Cr

F. C. Fonseca ⁽¹⁾, A. S. Carneiro ⁽²⁾, R. F. Jardim ⁽²⁾ e T. Kimura ⁽³⁾

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CCTM, CP 11049, 05422-970
São Paulo, SP, Brasil – e-mail: cfonseca@ipen.br

(2) Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo,
SP, Brasil

(3) Joint Research Center for Atom Technology, Tsukuba, Ibaraki 3050046, Japan

RESUMO

A manganita $Nd_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ é um isolante antiferromagnético (AFI) com ordenamento de carga (CO) e orbital (OO) no estado fundamental em baixas temperaturas. Com a substituição dos íons Mn por Cr, como em monocristais de $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$, ocorre a supressão do estado CO-OO em $T_c \sim 140$ K que é acompanhada por uma transição metal-isolante. Este material dopado com Cr consiste, em baixas temperaturas, de uma mistura de domínios da fase metálica embebida na matriz isolante. Nossos resultados mostram que estes materiais, apresentam uma transição induzida por campo magnético em temperaturas $T < 50$ K, caracterizada por um salto pronunciado da magnetização nas curvas virgens $M(H)$. Em $T \sim 1,4$ K, a curva virgem de $M(H)$ exibe um salto abrupto da magnetização em $H_j \sim 4,3$ T, que é seguido pela saturação da curva de $M(H) \sim 110$ emu/g para campos magnéticos de até $H = 18$ T. A dependência com a temperatura de H_j obedece um decaimento exponencial até $T \sim 50$ K. Essa dependência com a temperatura indica que estes saltos da magnetização não estão relacionados com uma transição metamagnética clássica, como proposto para estes compostos.

Palavras-Chave: manganitas, saltos na magnetização, separação de fases



O estado de ordenamento de carga em manganitas com a estrutura perovskita de fórmula geral $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{e Nd}; \text{A} = \text{Sr e Ca}$) exibe uma rica variedade de fenômenos físicos intrigantes, como os ordenamentos de carga, orbital e spin, e transições induzidas por campos magnéticos e correntes elétricas ^(1,2,3,4). Além disso, a substituição no sítio Mn, junto com variações de temperatura (T) e de campo magnético (H), são maneiras efetivas para modificar controladamente o estado isolante-antiferromagnético (AFI) com ordenamento de carga (CO) e orbital (OO) ^(5,6). Já foi relatado que uma pequena quantidade ≤ 0.07 de Cr substituído nos sítios do Mn de manganitas $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ com CO-OO tem uma grande influência nas propriedades magnéticas e de transporte. O composto $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ tem um estado fundamental CO-OO com $T_{\text{CO}} \sim 250$ K, seguido de uma fase AFI abaixo de $T_{\text{N}} \sim 170$ K. Uma pequena substituição de Cr induz uma fase ferromagnética metálica (FMM) em temperaturas $T_{\text{MI}} < 140$ K que suprime o estado CO-OO ^(5,6). Recentemente, foi proposto que, com o resfriamento, as manganitas dopadas com impurezas exibem uma separação de fases induzida por desordem, com a coexistência da fase OO-CO AFI e regiões submicrométricas da fase FMM, que possuem estruturas cristalinas ligeiramente diferentes ^(6,7). De fato, estudos de microscopia de transmissão e de Lorentz revelaram que existem nanodomínios de 20 - 30 nm da fase FMM embebidos na matriz CO-OO em $T = 20$ K nos compostos $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ dopados com Cr, em completo acordo com a coexistência das fases AFI e FMM inferida pelas propriedades de transporte e magnéticas ⁽³⁾.

A compreensão das propriedades físicas observadas nestes materiais tem sido associada com a competição de diferentes fases estrutural, eletrônica e magnética; este cenário é chamado de separação de fase (PS). Dentro desse contexto, trabalhos teóricos e experimentais em manganitas revelaram uma PS eletrônica entre *clusters* de fases FMM e CO-OO AFI ^(8,9). O cenário de PS tem sido também utilizado na explicação de saltos na magnetização (MS) observados em manganitas ^(4,10). Particularmente, nas manganitas com substituição de íons Mn, esta transição de primeira ordem induzida pelo campo magnético sugere que duas fases coexistem em baixos T e H. Tem sido proposto que os MS observados nessas manganitas são associadas com uma transição metamagnética ^(4,10). Nessas



manganitas desordenadas, as pequenas diferenças nas células unitárias das fases FMM e CO-OO AFI gera tensões nas regiões de interface, similarmente ao alívio de tensões observado na transição de fase martensítica^(4,11). Além disso, tem sido observado que tais MS exibem características de uma transição de fase martensítica, como o efeito de ciclagem térmica^(4,12). Ciclagens de temperatura também revelam que o campo magnético do salto (H_j) aumenta apreciavelmente e que o momento magnético de saturação decresce com o aumento do número de ciclos térmicos, sugerindo a estabilização da fase CO-OO AFI em detrimento da fase FMM. Esta observação permitiu uma associação consistente com os efeitos de ciclagem térmica observado em transições martensíticas, na qual ciclos térmicos na região da transição inibem a transformação^(4,12).

No presente trabalho, nós investigamos as propriedades de transporte e magnéticas de monocristais de $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.07$). Um único salto na magnetização em função do campo magnético aplicado é observado em H_j em monocristais com concentração de Cr $x = 0.04$ e $T < 50$ K. Em adição, há uma clara relação entre o salto na magnetização (MS) observado e um apreciável decréscimo da resistência elétrica em $H \sim H_j$, como observado em curvas de resistividade com aplicação de campo magnético. Computando os valores de $H_j(T)$ em diferentes temperaturas, foi possível construir um diagrama de fases $H_j(T)$. Os dados experimentais suportam a existência de um estado fundamental não homogêneo constituído de ao menos duas fases diferentes (FMM e CO), no qual uma transição de fase do tipo martensítica em baixas temperaturas da fase CO é mais provável do que uma transição metamagnética clássica.

Os monocristais estudados neste trabalho foram fabricados pelo método de *floating zone*⁽⁶⁾. As medidas de magnetização $M(T,H)$ foram realizadas usando um magnetômetro SQUID com campos aplicados $-7 \leq H \leq 7$ T e um magnetômetro de força caseiro ($-18 \leq H \leq 18$ T). O campo magnético foi aplicado paralelamente ao plano *ab* dos monocristais. As curvas $M(H)$ foram medidas seguindo a seqüência: (1) as amostras foram resfriadas em campo zero da temperatura ambiente até uma temperatura de medida; (2) a varredura de H foi realizada. Este procedimento foi repetido para várias temperaturas entre 100 e 1,4 K. A dependência com a

temperatura de $M(T,H)$ foi medida entre 5 e 300 K com campo magnético aplicado de 1 kOe. As medidas de resistividade elétrica $\rho(T,H)$ foram realizadas pelo método das quatro pontas dc na faixa $5 \leq T \leq 300$ K e $0 \leq H \leq 7$ T usando o magnetômetro *SQUID* e fontes de corrente e voltímetro Keithley. As curvas $\rho(H)$ foram obtidas seguindo o mesmo procedimento acima descrito para as medidas de $M(H)$.

Os dados $\rho(H)$ e $M(H)$ medidos a $T = 7,5$ K em monocristais com $x = 0,04$ são mostrados na Fig. 1. As características da curva de $\rho(T,H)$ têm sua contrapartida nos dados de $M(H,T)$. Para baixos H , os dados de $\rho(T)$ mostram uma pequena diminuição da resistividade elétrica até $H_j \sim 2,5$ T, onde o efeito da magnetorresistência colossal negativa ($\sim 90\%$) desenvolve-se abruptamente, em clara correspondência com o MS observado nos dados de $M(H)$.

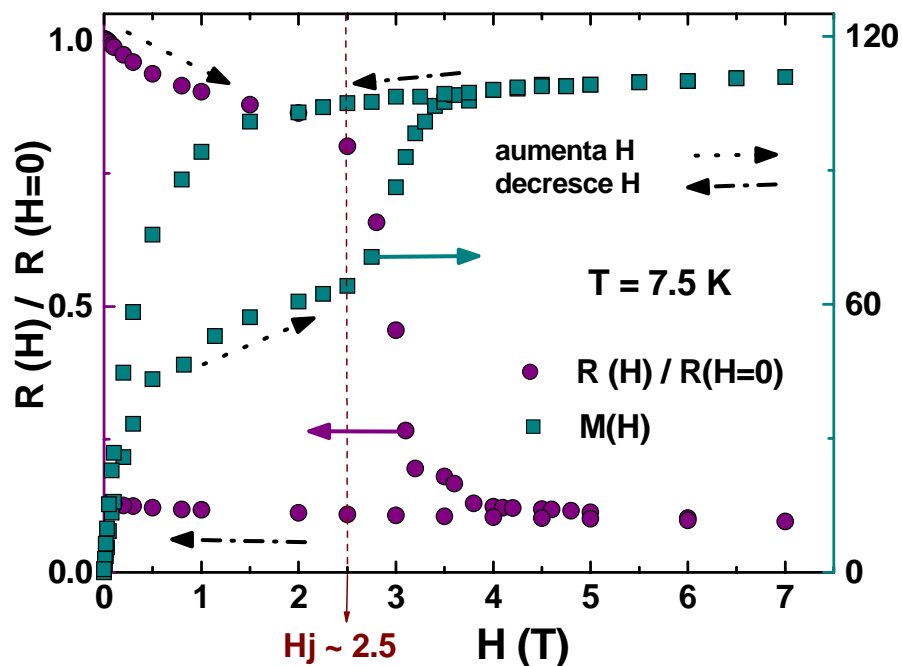


Figura 1: Dependência da resistividade elétrica (círculos, esquerda) e da magnetização (quadrados, direita) com o campo magnético aplicado medidos a 7,5 K de monocristais de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$.

O estado de baixa resistividade é independente do campo magnético aplicado para $H > H_j$ e é preservado nos ramos decrescentes das curvas de $\rho(T,H)$. Resultados similares foram obtidos nas curvas $\rho(T,H)$ em temperatura até ~ 25 K e



indicam, devido a ocorrência de uma apreciável histerese magnética, uma coexistência de diferentes fases neste composto.

A dependência da magnetização $M(H)$ com o campo magnético aplicado foi investigada através de medidas em várias temperaturas em monocristais com $x = 0,02$; $0,04$ e $0,07$, como exibido na Fig. 2. Um único e pronunciado salto na magnetização é observado em um campo magnético H_j (T) bem definido na amostra com $x = 0,04$. Esta transição dependente do campo foi observada em uma larga faixa de temperatura $1,4 \leq T \leq 50\text{K}$. O momento magnético apresenta um aumento de cerca de duas vezes em H_j , variando de $M \sim 60 \text{ emu/g}$ ($H_j \sim 4,36 \text{ T}$) para $\sim 110 \text{ emu/g}$ ($H \sim 4,46 \text{ T}$) em $T = 1,4 \text{ K}$ (esta magnitude é praticamente preservada em temperaturas de até $T \sim 50 \text{ K}$). Além disso, a largura da transição ΔH , definida como intervalo do campo magnético no qual ocorre no salto na magnetização, aumenta com o aumento da temperatura: ela é consideravelmente estreita ($\Delta H \sim 0,1 \text{ T}$) em $T = 1,4 \text{ K}$, onde $H_j \sim 4,4\text{T}$, e assume valores maiores como $\Delta H \sim 1,4 \text{ T}$ em $T = 10\text{K}$ com $H_j \sim 2,1 \text{ T}$. Com o aumento de H , ocorre a saturação do momento magnético $M_s \sim 108,5 \text{ emu/g}$, e este valor é preservado para $H = 18 \text{ T}$, como observado na curva virgem medida a $1,4\text{K}$ (veja Fig. 1). De fato, todas as curvas de $M(H, T < 50\text{K})$ exibem valores similares de momento de saturação. Com o decréscimo do campo magnético, as curvas $M(H)$ não colapsam de volta para um estado AFI, mesmo para $H \rightarrow 0$. No ramo negativo (H até -18 T) das curvas $M(H)$ não são observados saltos na magnetização em toda a faixa de temperatura investigada, como mostrado na Fig. 1. Também foram investigado os efeitos de ciclagem nas medidas de $M(H)$. Os dados coletados em 10 K (não mostrados) indicam que o efeito de ciclagem é mais pronunciado nos dois primeiros ciclos e o aumento do número de ciclos (até quatro) não resulta em mudanças significativas. Os dados experimentais revelaram que o principal efeito do aumento do número de ciclos é um progressivo decréscimo da magnetização $M(H)$, enquanto ambos M_s e H_j são praticamente independentes do número de ciclos efetuados.

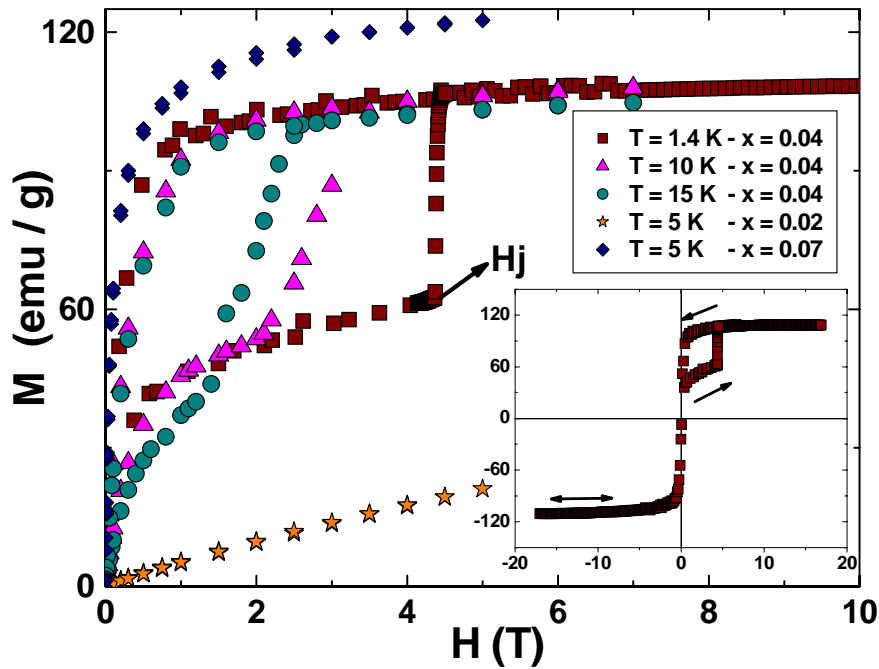


Figura 2: Dependência da magnetização com o campo magnético aplicado para monocristais de $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,07$) medidos a $T = 1,4; 10$ e 15 K para $x = 0,04$ e $T = 5$ K para $x = 0,02$ e $0,07$. O detalhe mostra a curva $M(H)$ medida a $T = 1,4$ K para $-18 \leq H \leq 18$ T.

A ocorrência dos MS requer informações sobre o efeito da substituição de Cr nos dados de $M(T)$. Já foi observado que a substituição parcial de Mn por Cr no $\text{Nd}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ induz um estado FMM abaixo de $T \sim 140$ K em amostras com $x > 0,02$. Em adição, já foi observado que a fração volumétrica da fase FMM aumenta apreciavelmente com o aumento do teor de Cr até $x \sim 0,07$ ^(7,13). No presente estudo, as medidas realizadas de $M(H)$ em amostras com $x = 0,02$ e $0,07$ revelaram a ausência de MS, ao menos no intervalo de campo magnético aplicado $H \leq \pm 5$ T. Isto é uma indicação de que a ocorrência de MS depende da fração volumétrica relativa inicial de fases e ocorre, preferencialmente, em amostras que têm um teor de Cr um pouco abaixo do valor ótimo para a maximização da fração volumétrica da fase FMM. De fato, nas composições com $x < 0,07$, o cenário de PS é mais evidente em comparação com as amostras com $x = 0,07$, no qual a fase FMM desenvolve rapidamente com o decréscimo da temperatura, como mostrado pelos dados de $\rho(T,H)$ e pelas histereses menos acentuadas nas curvas $M(T)$ ⁽¹³⁾.

O campo magnético do salto H_j , definido como o campo magnético no qual é observado o primeiro aumento de $M(H)$, foi determinado em diferentes temperaturas e pares (H_j, T) foram coletados. O diagrama de fases (H_j, T) é mostrado na Fig. 3 e onde é observado que H_j segue um decaimento exponencial com o aumento da temperatura. Usando um critério diferente de determinação de H_j , como, por exemplo, o valor H no final do salto e o valor H em 50% do salto, não revelaram mudanças significativas no comportamento exponencial. Um ponto importante para ser considerado é que este comportamento é diferente do usualmente observado em sistemas que apresentam uma transição metamagnética ⁽¹⁴⁾. Este comportamento indica que os saltos na magnetização observados nestas manganitas não devem estar relacionado com uma transição metamagnética clássica.

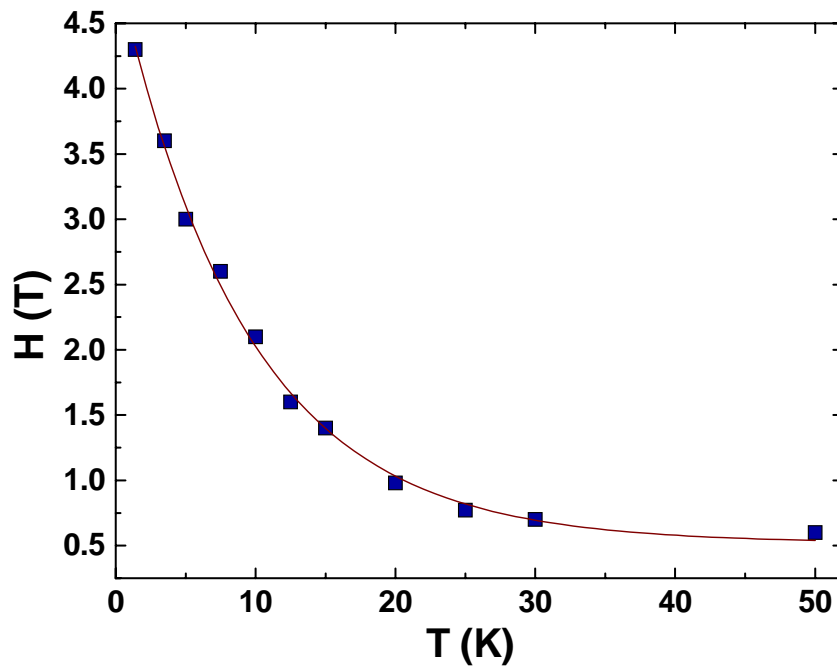


Figura 3: Dependência do campo magnético do salto (H_j) com a temperatura para o monocristal $Nd_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,96}Cr_{0,04}O_3$.

AGRADECIMENTOS

Às agências CNPq e FAPESP.



REFERÊNCIAS

- (1) S. Jin, H. Tiefel, M. McCornack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- (2) C. Autret, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, V. Hardy, S. Hébert, B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4746.
- (3) S. Mori, R. Shoji, N. Yamamoto, T. Asaka, Y. Matsui, A. Machida, Y. Moritomo, T. Katsufuji, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 012403.
- (4) A. Maignan, V. Hardy, C. Martin, S. Hébert, B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 7361.
- (5) T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 3940.
- (6) T. Kimura, R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Tokura, *Phys. Rev. B.* **62** (2000) 15021.
- (7) L. Pi, S. Hébert, C. Yaicle, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) 2701.
- (8) A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto, *Science* **283** (1999) 2034.
- (9) M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S. W. Cheong, *Nature* **399** (1999) 560.
- (10) R. Mahendiran, A. Maignan, S. Hébert, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, J. F. Mitchell, and P. Schiffer, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 286602.
- (11) V. Podzorov, B. G. Kim, V. Kiryukhin, M. E. Gershenson, S-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 140406.
- (12) V. Hardy, S. Hébert, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Magn. Magn. Mat.* **264** (2003) 183.
- (13) A. S. Carneiro, F. C. Fonseca, R. F. Jardim, T. Kimura, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 8074.
- (14) L. J. de Jongh, A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23** (1974) 1.



MAGNETIZATION STEPS IN THE PHASE-SEPARATED Cr-DOPED $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ COMPOUNDS

ABSTRACT

The manganite $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ has a CE-type antiferromagnetic-insulating (AFI) ground state at low temperatures. This compound undergoes a charge ordering (CO) transition at $T_{\text{CO}} \sim 250$ K followed by a paramagnetic to AFI (OO) phase transition at $T_{\text{N}} \sim 170$ K. The ferromagnetic (FM) double-exchange interaction between Mn ions is quenched by such a CO effect. Upon Cr doping, as in single crystals of $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_3$, suppression of the quenched CO-OO state occurs at $T_{\text{C}} \sim 140$ K and is accompanied by a FM-metal insulator transition. These Cr-doped materials have a low temperature ground state comprised of a mixture of 20-30 nm domains of FM and AFI phases, as inferred from Lorentz microscopy. Our results show that these Cr-doped materials undergo a field-dependent magnetic transition in a large range of temperature $T < 50$ K, signed by a pronounced magnetization step in $M(H)$ virgin curves. Moreover, from several isothermal hysteresis $M(H)$ curves, we have observed that the FM state is remained down to $H \sim 0$ and does not collapse back to the AFI state in $M(H)$ cycles performed up to 18 T and $T < 50$ K. These results are different from those found in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ compounds, where the induced FM state by H collapses back to AFI at low H . At 1.4 K, the $M(H)$ virgin curves exhibit a sharp $\Delta H \sim 0.1$ T magnetization step at $H_{\text{j}} \sim 4.3$ T, that is followed by saturation of $M(H) \sim 110$ emu/g in magnetic fields up to $H = 18$ T. The temperature dependence of H_{j} was found to obey an exponential decay up to $T \sim 50$ K. Such a temperature dependence of H_{j} indicates that the magnetization steps may not be related to a classical metamagnetic transition, as has been proposed for these manganite compounds.

Key-words: manganites, phase-separation, magnetization steps

