

РАЗДЕЛЕНИЕ МАГНИТНЫХ ФАЗ В МАНГАНИТАХ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ПРИ $0.6 \leq x \leq 0.9$

Т. И. Арбузова, И. Б. Смоляк, С. В. Наумов, А. А. Самохвалов, А. В. Королев*

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 30 мая 2000 г.

Исследованы магнитные свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в широкой области температур $T = 2\text{--}600$ К и магнитных полей $H \leq 50$ кЭ. Для полупроводниковых составов с $0.6 < x < 0.9$ обнаружено необычное температурное поведение намагниченности и восприимчивости с хорошо выраженными температурами Кюри и Нееля. Проявление одновременно ферромагнитных и антиферромагнитных свойств является подтверждением сосуществования двух коллинеарных магнитных фаз. Показано сильное влияние содержания примесных ионов на значения T_C и T_N , а условий термообработки — на соотношение объемов ферро- и антиферромагнитных фаз. На основе модели разделения фаз можно объяснить магнитные свойства всего ряда твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

PACS: 75.25.+z, 75.30.-m

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к перовскитоподобным манганитам на основе LaMnO_3 обусловлен открытием в них эффекта колоссального магнитосопротивления и перспективностью этих материалов для практического применения, в частности, в различных переключающихся устройствах, в магнитопамящающей и записывающей технике и т. д. Известно, что легирование антиферромагнитного полупроводника LaMnO_3 двухвалентными немагнитными ионами $A=\text{Sr}$, Ba и Ca приводит к увеличению электропроводности и ферромагнитному упорядочению ионов Mn . Наиболее высокие значения T_C , электропроводности и магнитосопротивления имеют твердые растворы $\text{La}_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ в области $0.2 < x < 0.4$, поэтому основное внимание уделяется этим составам.

Комплекс таких свойств манганитов, как переход металл—изолятор, колоссальное магнитосопротивление, ферромагнитный порядок и образование магнитных поляронов, объясняют либо механизмом двойного обмена [1], либо моделью пространственного разделения фаз [2]. Оба механизма предсказывают качественно подобную картину для проводящих составов, хорошо согласующуюся с эксперименталь-

ными данными. Однако в случае реализации механизма двойного обмена составы с малым содержанием ионов A , $x < 0.2$, должны иметь однородное магнитное состояние. В составах с $x > 0.5$ механизм двойного обмена не должен играть важную роль из-за малой электропроводности. При реализации механизма пространственного разделения фаз магнитное состояние твердых растворов с $0.2 < x < 0.5$ должно быть однородным и ферромагнитным, а при $x < 0.2$ и $x > 0.5$ — неоднородным с коллинеарным упорядочением спинов в ферро- и антиферромагнитных областях. Составы с большими и малыми значениями x должны различаться в основном соотношением объемов ферро- и антиферромагнитных областей. Для системы $\text{LaMnO}_3\text{--CaMnO}_3$ в отличие от других систем существует непрерывный ряд твердых растворов, что позволяет изучать магнитные свойства составов с большими значениями x . В предыдущей работе [3] мы исследовали всю систему $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $0 \leq x \leq 1$ и обнаружили необычные магнитные свойства для составов с $x > 0.5$. В этой работе основное внимание уделено твердым растворам с x в области $0.6 \leq x \leq 0.9$. Изучено влияние магнитного поля на температурное поведение намагниченности и восприимчивости, а также влияние технологических условий приготовления образцов на магнитные свойства манганитов.

*E-mail: magsemi@ifm.e-burg.su

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Поликристаллические образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $0 \leq x \leq 1$ приготовлены из исходных порошков La_2O_3 (99.9%), Mn_2O_3 и CaCO_3 марки ОСЧ. Синтез образцов проходил в несколько этапов. Вначале исходная смесь порошков отжигалась на воздухе при 1300°C в течение 30 часов с одной промежуточной перетиркой. Затем образцы вновь перетирались, из порошков прессовались таблетки, которые отжигались в течение 50 часов также при 1300°C . Рентгенофазный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в K_α -излучении Cu . Полученные образцы являлись однофазными. Все составы, кроме LaMnO_3 и $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$, имели кристаллическую структуру перовскита кубической симметрии, а образцы с $x = 0$ и $x = 0.8$ — орторомбической симметрии. При увеличении x параметры решетки уменьшались [3]. Известно, что отклонения состава от стехиометрического как в катионной, так и в анионной подрешетках могут оказывать сильное влияние на физические свойства манганитов. Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в области концентраций $0.6 \leq x \leq 0.9$, в которых проявились необычные магнитные свойства, были подвергнуты дополнительному отжигу при температурах $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ с последующей закалкой на воздухе. Закалка образцов от высоких температур должна приводить к уменьшению содержания кислорода. В табл. 1 приведены параметры решетки для закаленных образцов $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$. Отжиг с закалкой не изменил симметрию кристаллической решетки. Параметры решетки уменьшались с ростом температуры закалки, что может указывать на приближение состава к стехиометрическому по сравнению с исходным образцом.

Магнитные измерения в широкой области температур $T = 2\text{--}600$ К проводились на трех установках — вибрационном магнитометре, магнитных весах Фарадея и СКВИД-магнитометре (Quantum Desing Model 1822).

Некоторые исследованные образцы являлись магнитно-неоднородными и имели размытые магнитные переходы. Определение температуры Кюри методом Белова—Горяги в этом случае является некорректным. Для выявления тенденций изменения температур Кюри и Нееля с изменением концентрации ионов Ca и условий термообработки мы оценивали значения T_C экстраполяцией наиболее резкого уменьшения величин $\sigma(T)$ и $\chi(T)$ в малом магнитном поле $H < 10$ Э, а T_N — по максимуму зависимостей $\sigma(T)$ и $\chi(T)$ в поле $H = 9$ кЭ.

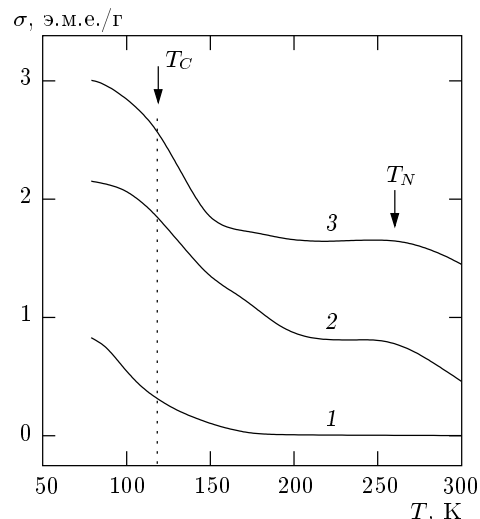


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности для $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ в разных магнитных полях: 1 — $H = 50$ Э (масштаб 1 : 3), 2 — $H = 5$ кЭ, 3 — $H = 10$ кЭ

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Перовскитоподобные манганиты LaMnO_3 и CaMnO_3 образуют непрерывный ряд твердых растворов. В системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ крайние стехиометрические составы с $x = 0$ и $x = 1$ имеют полупроводниковый характер проводимости и антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Mn^{3+} ($S = 2$) или Mn^{4+} ($S = 3/2$) ниже T_N . Их магнитные свойства определяются сверхобменным взаимодействием между ионами Mn через $3d$ -волновые функции кислорода. Замещение части ионов La^{3+} в LaMnO_3 на ионы Ca^{2+} приводит к увеличению электропроводности и появлению ферромагнетизма [4]. Наши образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x < 0.5$ имели магнитные характеристики, типичные для ферромагнетиков [3]. При низких температурах величина намагниченности довольно высокая, что указывает на ферромагнитное упорядочение магнитных ионов. Повышение температуры приводит к резкому уменьшению намагниченности в области T_C . В этой же области температур имеют место переход металл—изолятор и максимум магнитосопротивления. В парамагнитной области $T > T_C$ намагниченность линейно увеличивается с повышением напряженности магнитного поля. В табл. 2 приведены значения температур Кюри и Нееля, характеризующие магнитные свойства исследованных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Для твердых растворов в области концентраций

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки для закаленных образцов $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$

Температура закалки, °C	Параметры решетки			Объем элементарной ячейки $V, \text{Å}^3$
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
1200	5.334	7.542	5.334	214.984
1350	5.339	7.547	5.330	214.764
1400	5.320	7.523	5.326	213.159

Таблица 2. Значения температур Кюри и Нееля для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Состав, x	Закалка, °C	T_C, K	T_N, K
0.1	—	170	—
0.3	—	205	—
0.4	1350	172	—
0.6	—	111	260
	1400	115	264
0.7	1400	Переход размыт	260
0.8	—	93	183
	1200	95	200
	1350	93	215
	1400	98	205
0.9	1400	98	129
1	—	115	—

Примечание. Величина T_C определялась кинк-методом в малом магнитном поле, T_N — по положению максимума σ в поле $H = 9$ кЭ.

$0.6 \leq x \leq 0.9$ зависимости намагниченности от температуры и внешнего магнитного поля ведут себя более сложно. На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности для $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$, снятые в разных магнитных полях, а на рис. 2 — аналогичные зависимости $\sigma(T)$ для $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$. Видно, что в малом поле $H < 100$ Э зависимости $\sigma(T)$ имеют характерный для ферромагнетиков вид с резким уменьшением σ вблизи $T_C = 115$ К для $x = 0.6$ и вблизи $T_C = 98$ К для $x = 0.8$. Увеличение напряженности поля приводит к появлению максимума намагниченности в области $T > T_C$, который с ростом H становится более выраженным. Наиболее ярко эти особенности проявляются для состава $x = 0.8$.

На рис. 3 приведены температурные зависимо-

сти восприимчивости $\chi(T)$ и обратной восприимчивости $1/\chi(T)$ в области высоких температур для $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ в полях $H = 4.45$ кЭ и $H = 8.9$ кЭ. Вблизи $T = 200$ К наблюдается максимум восприимчивости, причем в большем поле восприимчивость меньше, как в коллинеарных антиферромагнетиках NiO и MnF_2 [5]. В области высоких температур $T > 320$ К образец находится в парамагнитном состоянии, так как восприимчивость не зависит от величины внешнего магнитного поля и подчиняется закону Кюри—Вейсса $\chi = N\mu_{eff}^2/3k(T - \Theta)$ с $\Theta = 142$ К и значением $\mu_{eff} = 3.93\mu_B$, близким к расчетному значению $\mu_{eff} = 4.10\mu_B$.

Наличие максимума восприимчивости $\chi(T)$ характерно для коллинеарных антиферромагнетиков вблизи температуры Нееля T_N , для ферромагнетиков

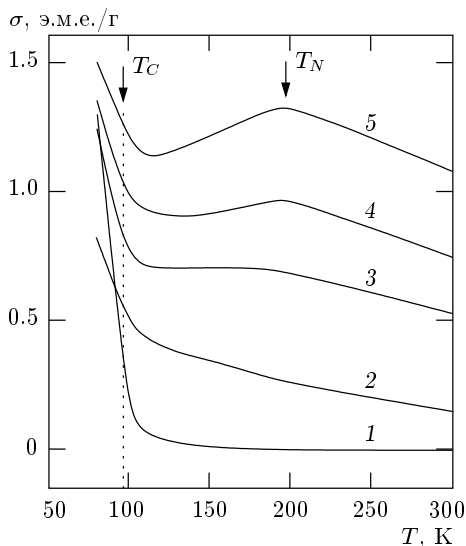


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности для $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ в разных магнитных полях: 1 — $H = 13$ Э (масштаб 1 : 10), 2 — $H = 2$ кЭ, 3 — $H = 5$ кЭ, 4 — $H = 8$ кЭ, 5 — $H = 10$ кЭ

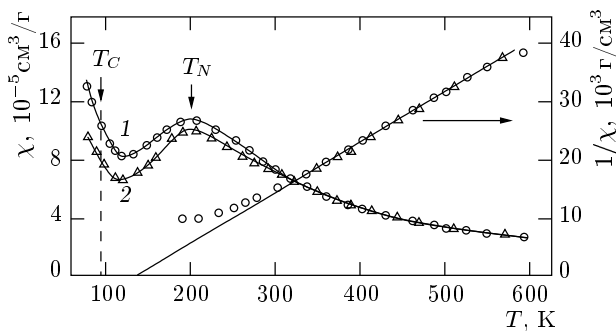


Рис. 3. Температурные зависимости восприимчивости и обратной восприимчивости для $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ в полях $H = 4.45$ кЭ (1) и $H = 8.9$ кЭ (2)

тиков с двумя и более магнитными подрешетками, у которых $T_N > T_C$ [6], а также для состояния спинового стекла вблизи температуры замерзания T_f . Для проверки реализации состояния спинового стекла мы провели температурные измерения намагниченности и восприимчивости в области $100 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ в двух режимах: образец охлаждался без поля и в магнитном поле. Никаких гистерезисных явлений, типичных для спинового стекла, в $\sigma(T)$ и $\chi(T)$ не наблюдалось.

В манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ теоретически возможна реализация ферримагнетизма, так как ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} имеют разные магнитные моменты, их концентрации различаются для всех составов, кро-

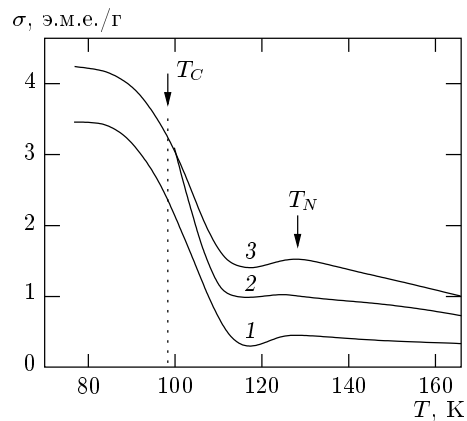


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности для $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ в разных магнитных полях: 1 — $H = 1.7$ кЭ, 2 — $H = 5$ кЭ, 3 — $H = 9$ кЭ

ме $x = 0.5$, и они могут располагаться в узлах двух или нескольких магнитных подрешеток. Однако, если бы наши образцы с $0.6 \leq x \leq 0.9$ являлись ферримагнетиками с $T_N > T_C$, т. е. при понижении температуры T от высоких значений они переходили бы из парамагнитного состояния в антиферромагнитное вблизи T_N , а при дальнейшем уменьшении температуры вблизи T_C — из антиферромагнитного состояния в ферримагнитное, то экстраполяция температурной зависимости обратной восприимчивости из области высоких $T > 320 \text{ K}$ давала бы отрицательное значение асимптотической температуры Кюри Θ , а сама зависимость $1/\chi(T)$ имела бы нелинейный вид с вогнутостью к оси температур. На рис. 3 видно, что Θ является положительной величиной, а зависимость $1/\chi(T)$ выпуклая к оси T в критической области температур при переходе из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное. Она имеет вид характерный для ферромагнетиков, в которых дальний порядок разрушен, но ближний еще сохраняется. Поэтому нет оснований предполагать наличие нескольких неэквивалентных магнитных подрешеток, в которых намагниченность в области $T_C < T < T_N$ компенсируется, либо одна магнитная подрешетка выше T_C переходит в парамагнитное состояние, а во второй подрешетке сохраняется антиферромагнитное упорядочение вплоть до T_N . Мы полагаем, что максимумы зависимостей $\sigma(T)$ и $\chi(T)$ связаны с температурой Нееля антиферромагнитной коллинеарной фазы. Большая положительная величина Θ , резкий рост намагниченности при понижении $T < 110 \text{ K}$ и ее нелинейные полевые зависимости указывают на важную роль

ферромагнитных взаимодействий в области низких температур $T < T_C$. В промежуточной области температур $T_C < T < 300$ К преобладают, по-видимому, антиферромагнитные взаимодействия. В результате манганиты $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в области концентраций $0.6 \leq x \leq 0.9$ имеют свойства как ферромагнетиков, так и антиферромагнетиков с ярко выраженными температурами Кюри T_C и Нееля T_N . Они являются магнитно-неоднородной системой из-за пространственного разделения фаз на ферромагнитную и антиферромагнитную [2] со своими значениями T_C и T_N . На магнитную неоднородность этих образцов указывает также некоторая размытость фазового перехода вблизи T_C по сравнению с аналогичным переходом при $0.2 < x < 0.4$.

В области больших $x > 0.5$ увеличение содержания ионов Ca^{2+} приводит к смещению значений T_C и T_N в сторону меньших температур. С ростом x уменьшение температуры Нееля происходит намного быстрее уменьшения температуры Кюри, поэтому разница между T_C и T_N сокращается. На рис. 4 представлены температурные зависимости намагниченности в разных магнитных полях для $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$. Для этого образца $T_C = 98$ К, а температура Нееля $T_N = 129$ К близка к значениям $T_N = 131$ К и $T_N = 139$ К для стехиометрических CaMnO_3 [7] и LaMnO_3 [8].

На магнитные свойства манганитов могут влиять не только специально введенные примеси, но и собственные дефекты. Составы с $x = 0.6$ и $x = 0.8$ были подвергнуты термообработке, в результате которой содержание кислорода в образцах уменьшилось. На рис. 5 представлены температурные зависимости намагниченности в поле $H = 9$ кЭ для $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ до и после отжига при 1400°C с закалкой. На рис. 6 приведены аналогичные зависимости $\sigma(T)$ в поле $H = 10$ кЭ для $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$. Видно, что термообработка слабо влияет на максимум намагниченности и, соответственно, на антиферромагнитную фазу, но сильно подавляет ферромагнитный вклад. Зависимость $\sigma(T)$ для закаленного образца $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ уже имеет вид типичный для коллинеарного антиферромагнетика. Однако результаты измерений намагниченности в малом магнитном поле указывают на присутствие ферромагнитной фазы с температурой Кюри, близкой к T_C исходного образца.

Дополнительную информацию о присутствии ферромагнитной и антиферромагнитной фаз могут дать магнитные измерения при низких температурах, поэтому для закаленного при 1350°C образца $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ с помощью СКВИД-магнитометра

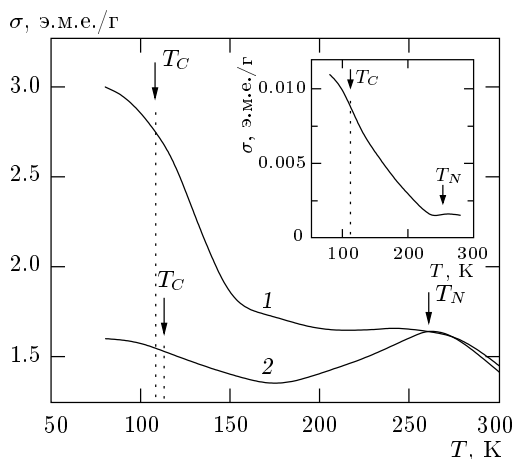


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности в поле $H = 10$ кЭ для $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ до (кривая 1) и после (кривая 2) отжига при 1400°C с закалкой. На вставке изображена зависимость $\sigma(T)$ в поле $H = 60$ Э для закаленного образца

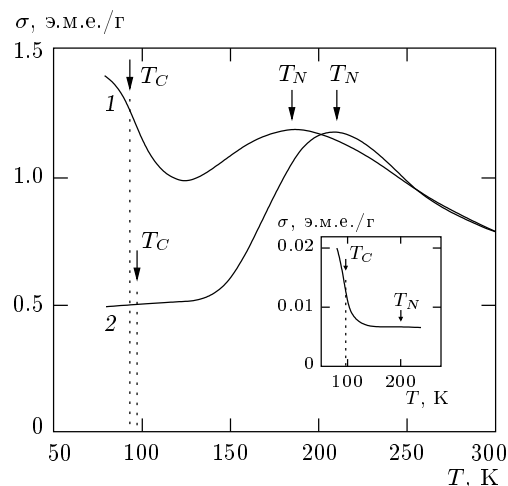


Рис. 6. Температурные зависимости намагниченности в поле $H = 9$ кЭ для $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ до (кривая 1) и после (кривая 2) отжига при 1400°C с закалкой. На вставке изображена зависимость $\sigma(T)$ в поле $H = 30$ Э для закаленного образца

были сняты полевые и температурные зависимости намагниченности. На рис. 7 и 8 представлены зависимости $\sigma(T)$ для этого образца в полях $H = 100$ Э и $H = 10$ кЭ. В малом поле намагниченность при понижении температуры резко возрастает вблизи $T = 100$ К, что хорошо согласуется с рис. 2 и теорией фазового перехода парамагнетик—ферромагнетик. В поле $H = 10$ кЭ в области 210 К наблюдается максимум намагниченности (см. рис. 2 и 6). Ниже 100 К намагниченность начинает возрастать и до-

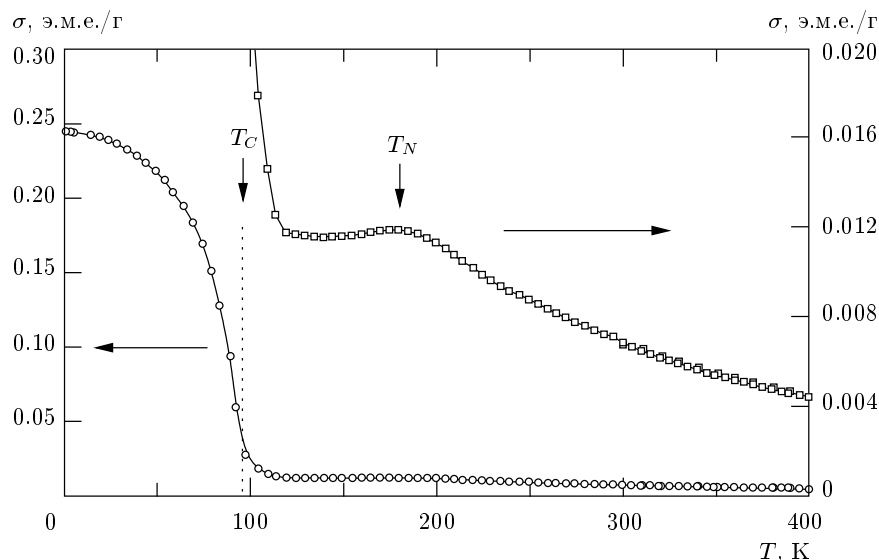


Рис. 7. Температурная зависимость намагниченности в поле $H = 100$ Э для закаленного от 1350°C образца $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$. Шкала справа — увеличенный масштаб для $\sigma(T)$

стигает величины $\sigma = 0.99$ Гс·см³/г при $T = 2$ К. Такую намагниченность могут обеспечить приблизительно 1% ионов марганца от их общего числа, упорядоченных ферромагнитно. Отметим, что значение намагниченности при низких температурах $2\text{ К} < T < 40\text{ К}$ и около $T_N = 207\text{ К}$ довольно близки.

Виды полевых зависимостей намагниченности для ферромагнетиков и антиферромагнетиков различаются. На рис. 9 приведены зависимости $\sigma(H)$ в полях до 50 кЭ для закаленного от 1350°C поликристалла $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ при низкой температуре и в промежуточной области температур. При $T = 2\text{ К}$ наблюдается нелинейный ход зависимости $\sigma(H)$ и гистерезис намагниченности. Ненулевое значение намагниченности при $H = 0$ связано с тем, что петля гистерезиса при $T = 2\text{ К}$ снималась после охлаждения образца в поле $H = 10\text{ кЭ}$, т.е. образец находился в неразмагниченном состоянии. При $T = 150\text{ К}$ ($T_C < T < T_N$) парамагнитное состояние ферромагнитной фазы, как и антиферромагнитно упорядоченная фаза, должны иметь линейную зависимость $\sigma(H)$ с экстраполяцией к нулю, что согласуется с экспериментом. Таким образом, полученные результаты магнитных измерений показывают, что в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при больших концентрациях ионов Ca^{2+} ($x > 0.5$) ферромагнитные свойства проявляются в области низких температур $T < 100\text{ К}$, а антиферромагнитные свойства — в области температур $100\text{ К} < T < 300\text{ К}$.

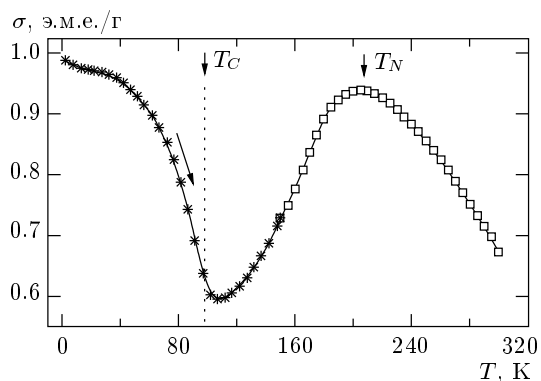


Рис. 8. Температурная зависимость намагниченности в поле $H = 10$ кЭ для закаленного от 1350°C образца $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Манганиты AMnO_3 из серии Рудлесдена—Поппера имеют трехмерную структуру перовскита, состоящую из взаимопроникающих октаэдров MnO_6 и блоков A_2O_2 со структурой NaCl . Магнитные ионы марганца расположены в центре октаэдров, в вершинах которых находятся ионы кислорода. Прямой обмен между ионами марганца невозможен из-за малого ионного радиуса (около 0.7 \AA). Магнитные взаимодействия между ионами Mn в непроводящих манганитах осуществляются путем 180-градусного сверхобмена через ионы кислорода. Знак и величина

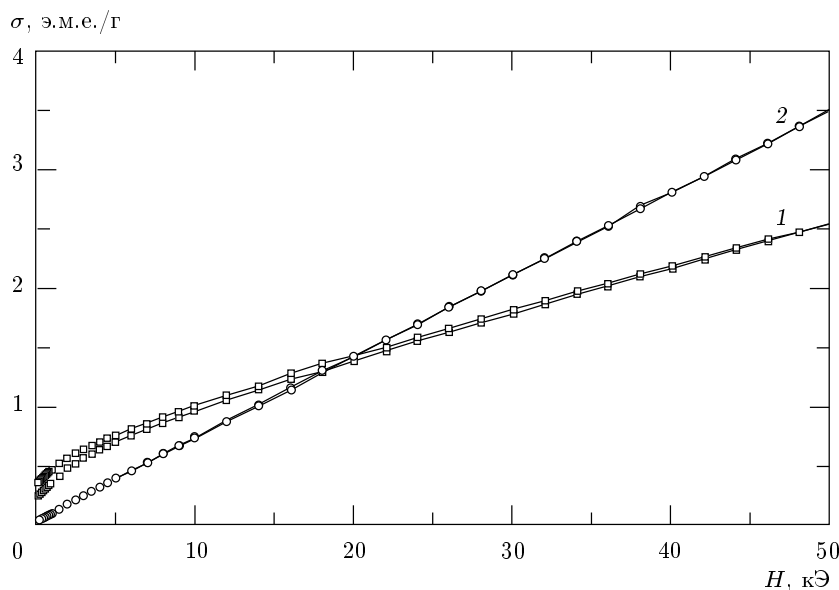


Рис. 9. Полевые зависимости намагниченности при $T = 2$ К (1) и $T = 150$ К (2) для закаленного при 1350°C образца $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$

на сверхобменного взаимодействия зависят от параметров решетки, угла связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ и перекрытия $3d-2p$ -волновых функций [9, 10]. Степень ковалентности оказывает сильное влияние на обменное взаимодействие и проводимость p -типа. Чем меньше степень ионности, тем сильнее сверхобменное взаимодействие.

В стехиометрическом составе LaMnO_3 все ионы марганца должны находиться в трехвалентном состоянии (Mn^{3+} — ян-теллеровский ион). При замещении части ионов La^{3+} двухвалентными ионами и при отклонениях состава от стехиометрического появляются ионы Mn^{4+} . В перовскитоподобных соединениях взаимодействия $\text{Mn}^{3+}-\text{O}_2-\text{Mn}^{3+}$ в кубическом окружении и $\text{Mn}^{4+}-\text{O}_2-\text{Mn}^{4+}$ являются антиферромагнитными, а взаимодействия $\text{Mn}^{3+}-\text{O}_2-\text{Mn}^{3+}$ в октаэдрическом окружении и $\text{Mn}^{3+}-\text{O}_2-\text{Mn}^{4+}$ — ферромагнитными. При наличии разновалентных ионов Mn возможна делокализация $3d$ -электрона ионов Mn^{3+} и перенос заряда путем перескока электрона между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . Манганиты в этом случае становятся проводящими, а ферромагнитное упорядочение магнитных моментов обусловлено механизмом двойного обмена [11]. В случае большой концентрации подвижных носителей заряда косвенный обмен типа Рудермана—Киттеля—Касуя—Иосида также должен приводить к ферромагнетизму. Магнитный порядок в манганитах определяется конкуренцией

между ферромагнитными и антиферромагнитными взаимодействиями.

На основе теории 180-градусного сверхобмена и экспериментальных данных по магнитным, электрическим и кристаллографическим свойствам перовскитов Гуденафа построил полуэмпирическую фазовую диаграмму для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [9], согласно которой составы с $x < 0.2$ должны обладать неколлинеарным антиферромагнетизмом, составы с $0.2 < x < 0.4$ должны быть ферромагнетиками, а с $0.5 < x < 0.9$ — антиферромагнетиками. В работе [12] методом тяжелых фермионов получена фазовая диаграмма при $T = 0$ для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Конкуренция между двойным ферромагнитным обменом и антиферромагнитным сверхобменом при увеличении концентрации во всем диапазоне $0 < x < 1$ приводит к ряду магнитных фазовых переходов: антиферромагнетик—спиральная структура—ферромагнетик—скошенный антиферромагнетик—антиферромагнетик. При повышении температуры необходимо учитывать кинетическую энергию. В результате учета электрон-фононного взаимодействия спиральная магнитная структура при $0.2 < x < 0.4$ становится менее устойчивой по сравнению со скошенным антиферромагнетиком. В антиферромагнетиках с неэквивалентными магнитными ионами даже слабые магнитные поля при низких температурах могут нарушить коллинеарность магнитных моментов. Именно ско-

шенным антиферромагнетизмом часто объясняют ненасыщенный магнитный момент для составов с $x < 0.2$.

Для описания магнитных свойств и эффекта колоссального магнитосопротивления в манганитах в настоящее время предложены два альтернативных механизма — модифицированный механизм двойного обмена [1] и модель Нагаева пространственного разделения магнитных фаз [2]. Согласно работе [2], разделение фаз связано с тем, что для свободных носителей энергетически выгоднее ферромагнитное упорядочение магнитных моментов по сравнению с антиферромагнитным. При недостаточно высокой концентрации носителей заряда они стремятся собраться в отдельных областях кристалла и установить там ферромагнитный порядок. В результате кристалл разбивается на проводящие ферромагнитные и изолирующие антиферромагнитные области. По мере роста концентрации носителей заряда объем ферромагнитной фазы увеличивается. При критической концентрации, соответствующей порогу протекания, происходит концентрационный переход металл—изолятор и весь кристалл становится ферромагнитным. Механизмы двойного обмена и пространственного разделения фаз качественно подобны и хорошо объясняют эффект колоссального магнитосопротивления и ферромагнетизм в проводящих манганитах при $0.2 \leq x \leq 0.4$. Однако в полупроводниковых системах с $x < 0.2$ и $x > 0.5$ в случае реализации двойного обмена и неколлинеарного упорядочения магнитных моментов магнитное состояние должно быть однородным по всему кристаллу, а при реализации механизма Нагаева — неоднородным (двухфазным) с коллинеарным расположением магнитных моментов в этих фазах.

Полученные экспериментальные данные по магнитным свойствам манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ можно объяснить на основе модели пространственного разделения фаз. Именно с разделением фаз связано одновременное проявление как ферромагнитных, так и антиферромагнитных свойств в образцах с концентрацией $0.6 < x < 0.9$. Эти составы имеют полупроводниковую проводимость, так как большая часть кристалла находится в изолирующем антиферромагнитном состоянии. Ферромагнитные проводящие области образуются вблизи дефектов, которыми могут служить примесные ионы и вакансии в катионной или анионной подрешетках. Полная намагниченность образцов складывается из намагниченностей от ферромагнитных и антиферромагнитных областей. Вид температурных зависимостей намагниченности и восприимчивости

определяется соотношением объемов ферро- и антиферромагнитных фаз. Опыты по закалке указывают на уменьшение объема ферромагнитных областей. Магнитные свойства самих ферромагнитных и антиферромагнитных областей сохраняются, о чем свидетельствует практически неизменность температур Кюри и Нееля после отжига. Наши образцы, по-видимому, имеют избыток кислорода. При закалке от высоких температур уменьшается содержание кислорода и составы приближаются к стехиометрическим. Подтверждением этого может служить уменьшение параметров решетки после термообработки (см. табл. 1). Закалка от низких температур слабо влияет на ферромагнитный вклад и параметры решетки.

Известно, что в магнитоупорядоченной области намагниченность ферромагнетиков как минимум на два-три порядка больше намагниченности антиферромагнетиков, поэтому в области низких температур $T < T_C$ полная намагниченность образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в основном определяется намагниченностью ферромагнитных областей. Вблизи T_C намагниченность ферромагнетиков резко уменьшается. Разный вид температурных зависимостей намагниченности в слабых полях ($H = 100$ Э) и средних полях ($H = 10$ кЭ) связан с малой величиной восприимчивости антиферромагнетиков. При увеличении масштаба зависимости $\sigma(T)$ явно проявляется антиферромагнитный максимум σ вблизи T_N в поле $H = 100$ Э (см. рис. 7). В области промежуточных температур $T_C < T < T_N$ вклады ферро- и антиферромагнитных фаз становятся сопоставимыми. При высоких температурах $T > T_N$ обе фазы переходят в парамагнитное состояние. Следует отметить, что асимптотическая температура Кюри Θ , полученная из экспериментальных зависимостей $1/\chi(T)$, является фиктивной величиной. Она не характеризует дальний магнитный порядок, поскольку это суперпозиция значений $\Theta_a < 0$ для антиферромагнитной и $\Theta_p > T_C$ для ферромагнитной фаз. Большая положительная величина Θ указывает только на сильные ферромагнитные связи в твердых растворах. Критические температуры T_C и T_N не связаны со структурными фазовыми переходами, так как составы с $x = 0.6$ и $x = 0.8$ имеют качественно подобный вид зависимостей $\sigma(T)$, но разную симметрию кристаллической решетки. В работе [13] показано, что для состава $\text{La}_{0.35}\text{Ca}_{0.65}\text{MnO}_3$ не наблюдается изменений параметров решетки вблизи $T_N = 160$ К. В пользу модели неоднородного магнитного состояния говорят следующие факты. В случае реализации неколлинеарного антиферромагнетизма

(слабый ферромагнетизм или магнитная спираль) намагниченность в области $T < T_N$ должна уменьшаться, а не возрастать с понижением температуры. Полевые зависимости намагниченности должны следовать закону $\sigma = \sigma_s + \chi H$, где χ — не зависящая от поля восприимчивость, а σ_s — самопроизвольная намагниченность малой величины ($\leq 0.1\mu_B$), или иметь резкий скачок σ при критическом поле. Эти закономерности не выполняются в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.6 < x < 0.9$).

В ферромагнетиках вблизи T_C дальний магнитный порядок разрушается, но сохраняется ближний порядок. Магнитное поле способствует ферромагнитному упорядочению спинов и сдвигает T_C в сторону более высоких температур. В антиферромагнетиках влияние магнитного поля несколько иное: а именно, оно способствует разрушению магнитного порядка. Значения восприимчивости в разных полях должны совпадать при $T = T_N$. По мере уменьшения температуры разность между ними возрастает, так как спины стремятся к перпендикулярной полю ориентации. В антиферромагнетиках температура T_N остается неизменной или даже сдвигается в область более низких температур в сильном магнитном поле [5]. Такое поведение T_N наблюдалось в большинстве наших твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $0.6 < x < 0.9$. Подавление магнитным полем антиферромагнитного порядка для составов с $0.50 < x < 0.68$ обнаружено также в работе [14]. Увеличение поля от $H = 1$ Тл до $H = 2$ Тл привело к уменьшению T_N приблизительно на 20 К. Однако в некоторых образцах мы наблюдали смещение максимумов σ и χ в сторону больших T при увеличении магнитного поля (см. рис. 2, 3, 7, 8). Причина увеличения T_N в поле, также как и разных значений восприимчивости при T_N , не совсем ясна. Возможно, это связано с изменением неоднородного магнитного состояния под действием поля и, соответственно, изменением вкладов от ферро- и антиферромагнитных фаз.

Разделение магнитных фаз не исключено и в твердых растворах при $x < 0.2$, однако свойства антиферромагнитной фазы могут быть завуалированы ферромагнитной фазой. Для одновременного проявления ферро- и антиферромагнитных свойств необходимо, чтобы температура T_C была ниже T_N и объем ферромагнитной фазы составлял всего несколько процентов. Именно такая ситуация реализуется в составах с $0.6 < x < 0.9$. Как отмечалось выше, при уменьшении концентрации ионов Ca^{2+} температура Нееля понижается и становится меньше T_C . Например, монокристалл $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$

имеет значения $T_N = 118$ К и $T_C = 138$ К [15]. Подтверждением неоднородности магнитного состояния и разделения фаз в манганитах могут служить данные работ [16–18]. В работе [16] с помощью нейтронографических исследований показано, что $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ в зависимости от величины δ может быть антиферромагнетиком, ферромагнетиком или иметь смешанное состояние — ферромагнитные кластеры в антиферромагнитной матрице. Объем ферромагнитных областей зависит от концентрации дефектов, а концентрация дефектов δ определяется условиями закалки, что согласуется с нашими данными по термообработке образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $0.6 < x < 0.9$. Авторы работы [17] магнитные свойства $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ также объясняют смешанным двухфазным магнитным состоянием. В работе [18] обнаружено присутствие ферромагнитных кластеров на фоне антиферромагнитной матрицы в другом предельном составе — в закаленных образцах $\text{CaMnO}_{3-\delta}$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Необычное температурное поведение намагниченности и восприимчивости с ярко выраженными температурами Кюри и Нееля манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в области $0.6 < x < 0.9$ связано с пространственным разделением магнитной системы на коллинеарные антиферромагнитную и ферромагнитную фазы. Объем ферромагнитной фазы определяется концентрациями как специально введенных примесей, так и собственных дефектов. Магнитные свойства всей системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ могут быть объяснены в рамках единой модели разделения фаз.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант 97-30253) и Российской федеральной программы «Поверхностные атомные структуры» (проект 2.4.99).

ЛИТЕРАТУРА

1. X. Wang and A. F. Freeman, JMMM **171**, 103 (1997).
2. Э. Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996); ФТТ **40**, 2069 (1998).
3. Т. И. Арбузова, И. Б. Смоляк, С. В. Наумов и др., ЖЭТФ **116**, 1664 (1999).
4. A. P. Ramirez, J. Phys: Condens. Matter **9**, 8171 (1997).

5. *Антиферромагнетизм*, под ред. С. В. Вонсовского, Изд-во иностр. лит., Москва (1956).
6. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
7. E. O. Wollan and W. C. Kochler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
8. G. J. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jap.* **29**, 606 (1970).
9. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968).
10. J. V. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
11. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
12. Jie Jiang, Jinming Dang, and D. J. Hing, *Phys. Rev. B* **55**, 8973 (1997).
13. M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, J. Blasco et al., *Phys. Rev. B* **56**, 8252 (1997).
14. P. Shiffer, A. P. Ramirez, W. Bao et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
15. G. Biottean, M. Hennion, F. Moussa et al., *Physica B* **259–261**, 826 (1999).
16. А. Н. Пирогов, А. Е. Теплых, В. И. Воронин и др., *ФТТ* **41**, 103 (1999).
17. I. O. Troyanchuk, H. Szymczak, N. V. Kasper et al., *J. Solid State Chem.* **130**, 171 (1997).
18. Z. Zeng, M. Greenblatt, and M. Croft, *Phys. Rev. B* **59**, 8784 (1999).