

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ МАНГАНИТАХ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Т. И. Арбузова*, И. Б. Смоляк, С. В. Наумов,
А. А. Самохвалов, А. В. Мостовицков, Н. И. Солин

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

Поступила в редакцию 26 мая 1999 г.

Синтезированы и исследованы магнитные и электрические свойства системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. При увеличении x кристаллическая решетка изменяет симметрию от орторомбической ($x = 0$ и $x = 0.8$) до кубической ($0 < x \leq 0.6$ и $x = 1$). Нестехиометрический LaMnO_3 и составы с небольшим содержанием Са ($0 < x < 0.4$) являются коллинеарными ферромагнетиками. Вблизи температуры Кюри в них наблюдается переход металл–диэлектрик. Составы с $0.6 \leq x \leq 0.9$ имеют полупроводниковый характер проводимости и необычное температурное поведение намагниченности и восприимчивости с ярко выраженными температурами Кюри и Нееля. Магнитные свойства твердых растворов объясняются на основе модели ферро-антиферромагнитного разделения фаз.

PACS: 75.25.Z; 75.30.M

1. ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные манганиты ABO_3 можно отнести к классу магнитных полупроводников, для которых характерна сильная взаимосвязь между электронной и магнитной подсистемами. Эта связь приводит к ряду необычных свойств, таких как переход металл–диэлектрик, гигантское магнитосопротивление, магнитные переходы антиферромагнетик–ферромагнетик, зарядовое упорядочение, образование поляронов. Электрические и магнитные свойства манганитов чувствительны к изменениям кристаллической структуры и отклонениям от стехиометрического состава. Внешнее магнитное поле может влиять на структурные фазовые переходы. Интерес к манганитам обусловлен открытием в них явления гигантского магнитосопротивления, поэтому основное внимание уделяется твердым растворам $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ в области $x < 0.4$, которые показывают наибольшие значения магнитосопротивления вблизи температуры Кюри T_C . Область составов с $x > 0.5$ остается малоизученной. В настоящее время нет единого мнения относительно причины возникновения гигантского магнитосопротивления в этих соединениях. Часто его объясняют механизмом двойного обмена, однако существует альтернативный двойному обмену механизм косвенного обмена и двухфазного ферро-антиферромагнитного состояния антиферромагнитных вырожденных полупроводников. Для объяснения всего комплекса физических свойств перовскитоподоб-

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

ных манганитов в рамках единой модели необходимы дополнительные экспериментальные данные. Изучение магнитных свойств систем твердых растворов на основе LaMnO_3 представляет также самостоятельный интерес для физики магнитных полупроводников, в частности, для выяснения механизмов обменного взаимодействия, возможности неоднородного состояния, образования поляронов и разделения магнитных фаз.

В работе исследованы температурные и полевые зависимости намагниченности, восприимчивости и магнитосопротивления системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), для которой существует непрерывный ряд твердых растворов.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ приготовлены по керамической технологии из исходных порошков La_2O_3 , CaCO_3 и Mn_2O_3 (все марки ОСЧ). Синтез образцов проходил в два этапа. Вначале смесь отжигалась на воздухе при 1300°C в течение 30 ч. Затем после перетира и компактирования в таблетки проводился повторный отжиг в течение 50 ч. Рентгенофазный анализ осуществлялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в $\text{Cr } K_\alpha$ -излучении. Полученные образцы были однофазными. Значения параметров кристаллической решетки образцов представлены в таблице. Для составов LaMnO_3 и $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ структура элементарной ячейки орторомбическая, а для остальных — кубическая. Технологические условия могут влиять на кристаллическую структуру и физические свойства манганитов [1], поэтому образцы $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ были дополнительно отожжены на воздухе при 1400°C в течение 30 ч с последующей закалкой на воздухе. Отжиг с закалкой не изменил симметрию кристаллической решетки, но параметры решетки уменьшились.

Параметры кристаллической решетки манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Состав	$x = 0$	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.6$	$x = 0.8$	$x = 1$
Кристаллич. структура	О	К	К	К	К	К	О	К
Параметры решетки, Å	$a = 5.524$ $b = 7.788$ $c = 5.402$	7.784	7.768	7.708	7.691	7.628	$a = 5.334$ $b = 7.535$ $c = 5.326$	3.731

Примечание. О — орторомбическая структура; К — кубическая структура.

Измерения магнитных свойств твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в области температур $T = 77\text{--}600$ К проводились на вибрационном магнитометре и магнитных весах Фарадея. Измерения электропроводности и магнитосопротивления на постоянном токе проводились четырехконтактным способом на автоматизированной установке.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В системе твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ предельные составы с $x = 0$ и $x = 1$ должны быть полупроводниковыми антиферромагнетиками с температурами Нееля со-

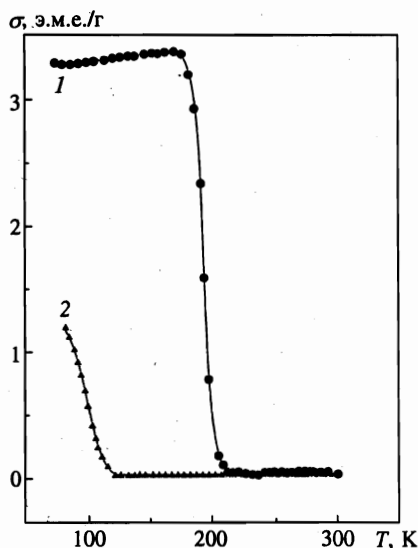


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности в постоянном поле $H = 60$ Э для LaMnO_3 (1) и CaMnO_3 (2)

ответственно $T_N = 139.5$ К [2, 3] и $T_N = 131$ К [2]. Отклонения от стехиометрического состава могут приводить к увеличению проводимости и ферромагнитному упорядочению магнитных моментов Mn. По-видимому, сложно получить образцы стехиометрического состава, так как в литературе для LaMnO_3 и CaMnO_3 практически отсутствуют температурные и полевые зависимости намагниченности σ и восприимчивости χ , характерные для коллинеарных антиферромагнетиков. Мы исследовали магнитные свойства непрерывного ряда твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. При анализе влияния Ca-замещения на магнитные свойства LaMnO_3 крайние составы с $x = 0$ и $x = 1$ можно рассматривать как реперные.

На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности в постоянном магнитном поле $H = 60$ Э для LaMnO_3 и CaMnO_3 . Видно, что зависимость $\sigma(T)$ для LaMnO_3 имеет типичный для ферромагнетиков вид, а именно, резкое уменьшение намагниченности вблизи температуры Кюри T_C . Для CaMnO_3 зависимость $\sigma(T)$ довольно размытая, что может указывать на неоднородность из-за собственных дефектов ($T_C = 115$ К). По полевым зависимостям намагниченности можно судить о магнитном состоянии образца при фиксированной температуре. На рис. 2 представлены полевые зависимости намагниченности для составов с $x = 0$ и $x = 1$ при температурах 77 и 300 К. При комнатной температуре зависимости $\sigma(H)$ для обоих соединений имеют линейный вид с экстраполяцией в нуль, что указывает на парамагнитное состояние. При 77 К полевые зависимости намагниченности имеют нелинейный вид, характерный для области ферромагнитного упорядочения. Из этих зависимостей путем экстраполяции $\sigma(H)$ к $H = 0$ из области парапроцесса были оценены значения намагниченности насыщения $\sigma_s = 73.8$ Гс·см³/г для LaMnO_3 и $\sigma_s = 1.35$ Гс·см³/г для CaMnO_3 . Теоретические значения намагниченности насыщения при $T = 0$ для ферромагнитно упорядоченных спинов ионов Mn^{3+} ($S = 2$) в LaMnO_3 составляют $\sigma_{theor} = 92.4$ Гс·см³/г, а для спинов ионов Mn^{4+} ($S = 3/2$) в CaMnO_3 имеем $\sigma_{theor} = 117.2$ Гс·см³/г. В отличие от LaMnO_3 , для которого теоретическое и экспериментальное значения σ_s (учитывая уменьшение

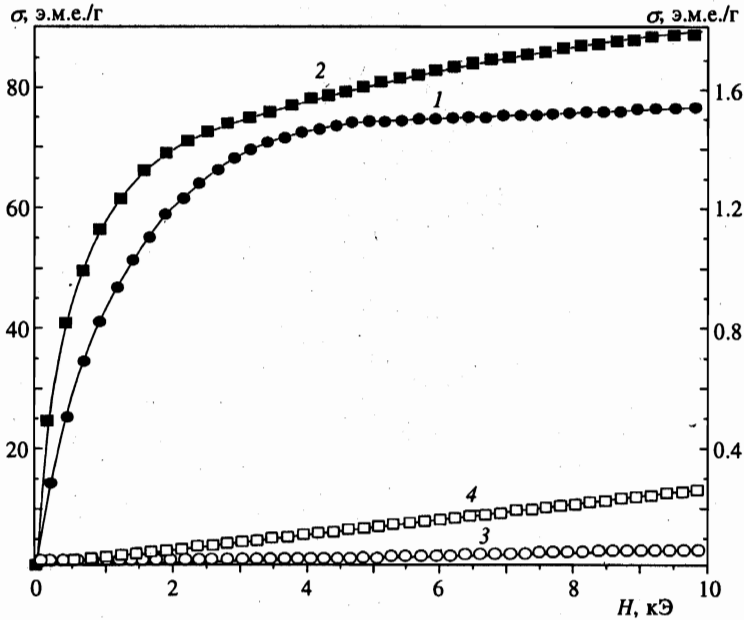


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности при $T = 77$ К (темные символы) и 300 К (светлые символы) для LaMnO_3 (кривые 1, 3 — шкала слева) и CaMnO_3 (кривые 2, 4 — шкала справа)

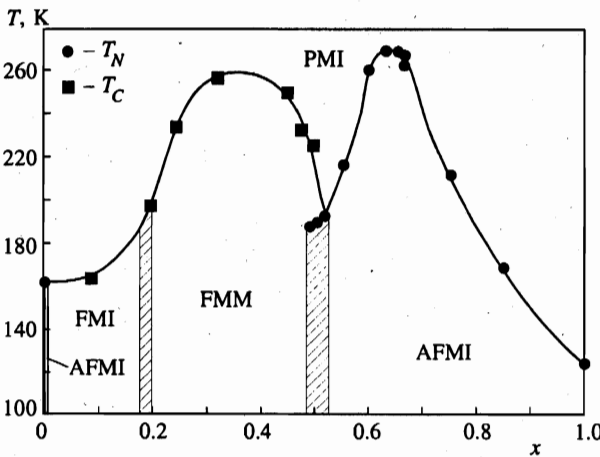


Рис. 3. Фазовая диаграмма магнитного и электронного состояний системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [4]: AFMI — антиферромагнитный изолятор; FMI — ферромагнитный изолятор; FMM — ферромагнитный металл; PMI — парамагнитный изолятор

σ_s , с ростом T по закону Блоха) довольно близки, для CaMnO_3 экспериментальное значение σ_s при 77 К на два порядка меньше теоретического. Такая низкая величина σ_s может быть связана с тем, что большая часть образца находится в антиферромагнитном состоянии, либо температура измерения близка к T_C , и дальний ферромагнитный порядок значительно разрушен тепловыми возбуждениями.

Фазовая диаграмма магнитного и электронного состояний системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

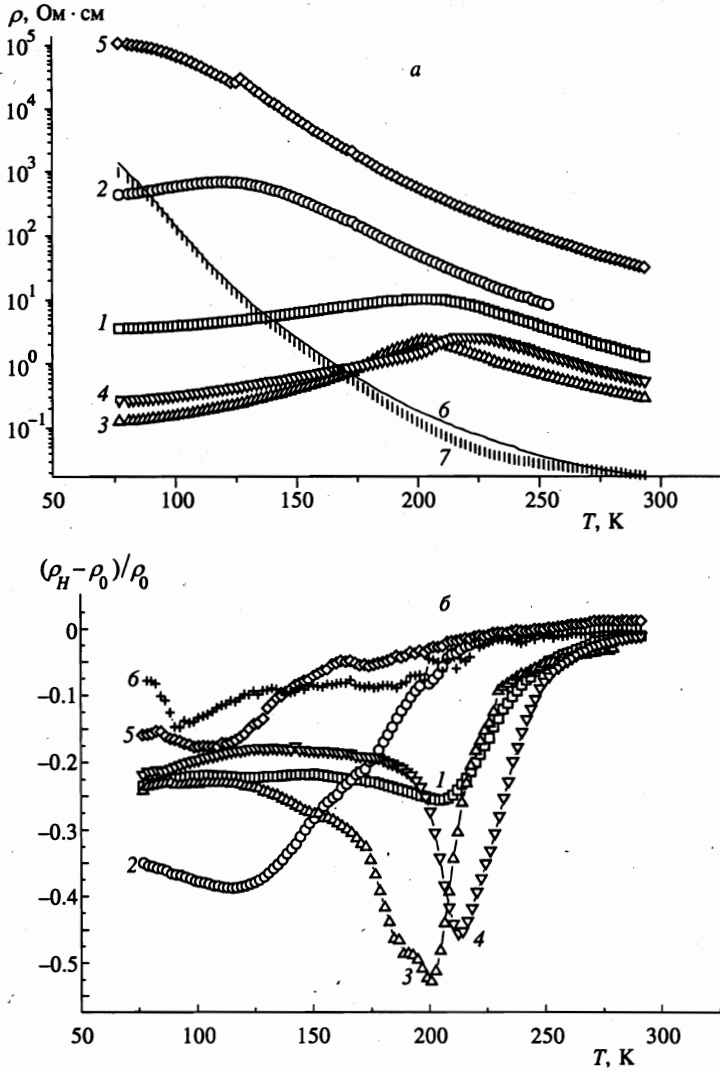


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления при $H = 0$ (а) и магнитосопротивления в поле $H = 20$ кЭ (б) для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0.1$; 3 — $x = 0.2$; 4 — $x = 0.3$; 5 — $x = 0.4$; 6 — $x = 0.6$; 7 — $x = 0.8$

получена Шифером, Рамиресом и др. [4, 5]. Согласно этой диаграмме (рис. 3), составы с небольшим уровнем легирования $x < 0.2$ должны быть ферромагнитными изоляторами с $T_C = 160\text{--}180$ К. При увеличении концентрации Ca^{2+} ($0.2 < x < 0.5$) твердые растворы становятся проводящими ферромагнетиками с высокими значениями $T_C \leq 270$ К и почти полным насыщением намагниченности при $T = 0$. Для этих составов вблизи T_C наблюдались переход металл-диэлектрик и гигантское магнитосопротивление. В области $0.5 < x < 1$ твердые растворы должны быть непроводящими антиферромагнетиками.

Мы провели измерения электросопротивления $\rho(T)$ образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в

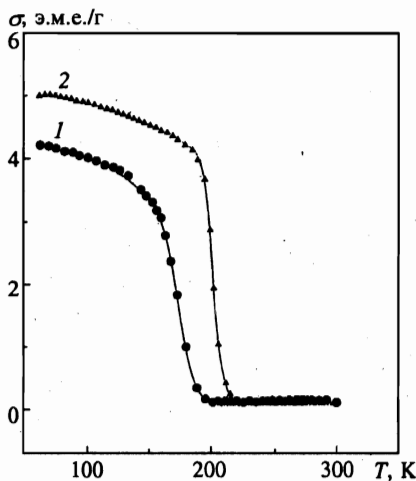


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности для $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ (1) и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (2) в поле $H = 60$ Э

области температур 77–300 К и магнитных полей $H \leq 20$ кЭ. Температурные зависимости ρ при $H = 0$ и $(\rho_H - \rho_0)/\rho_0$ при $H = 20$ кЭ приведены на рис. 4. Для составов с $x \leq 0.3$ наблюдался переход металл-диэлектрик. Максимальное отрицательное магнитосопротивление вблизи перехода составляло 55%. По мере удаления от температуры перехода магнитосопротивление уменьшалось. Образцы с $x > 0.3$ имели полупроводниковый характер проводимости во всем интервале температур. Магнитосопротивление для них значительно меньше.

Магнитные измерения показали, что наши образцы с небольшим содержанием Са являются ферромагнетиками. Температурные зависимости намагниченности в поле $H = 60$ Э для $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ представлены на рис. 5. Температуры Кюри, полученные методом кинка [6], составляли $T_C = 170$ К ($x = 0.1$) и $T_C = 205$ К ($x = 0.3$). Полевые зависимости намагниченности этих образцов при $T = 77$ К и $T = 300$ К (выше и ниже T_C) приведены на рис. 6. Видно, что при 300 К оба образца находятся в парамагнитном состоянии. При 77 К зависимости $\sigma(H)$ имеют нелинейный вид. Намагниченности насыщения, полученные экстраполяцией к $H = 0$, равны $\sigma_s = 74.1$ Гс·см³/г для $x = 0.1$ и $\sigma_s = 81.9$ Гс·см³/г для $x = 0.3$, что меньше теоретических значений для полностью ферромагнитно упорядоченных спинов ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} : $\sigma_s^{th} = 93.9$ Гс·см³/г ($x = 0.1$) и $\sigma_s^{th} = 97.5$ Гс·см³/г ($x = 0.3$).

Необычное поведение намагниченности обнаружено в твердых растворах в области $0.6 \leq x \leq 0.9$. На рис. 7 приведены температурные зависимости намагниченности в разных магнитных полях для составов с $x = 0.6$ и $x = 0.8$. В небольших полях зависимости $\sigma(T)$ имеют обычный для ферромагнетиков вид с $T_C = 113$ К ($x = 0.6$) и $T_C = 98$ К ($x = 0.8$). Увеличение магнитного поля приводит не только к размытию фазового перехода, но и появлению выше T_C максимума намагниченности и восприимчивости. Максимумы σ и χ могут наблюдаться в антиферромагнетиках вблизи T_N , в ферримагнетиках, у которых $T_N > T_C$ [7], либо в спиновых стеклах вблизи температуры замерзания T_f . Для проверки реализации состояния спинового стекла в этих твердых растворах мы провели измерения зависимостей $\sigma(T)$ и $\chi(T)$ в двух режимах: образец

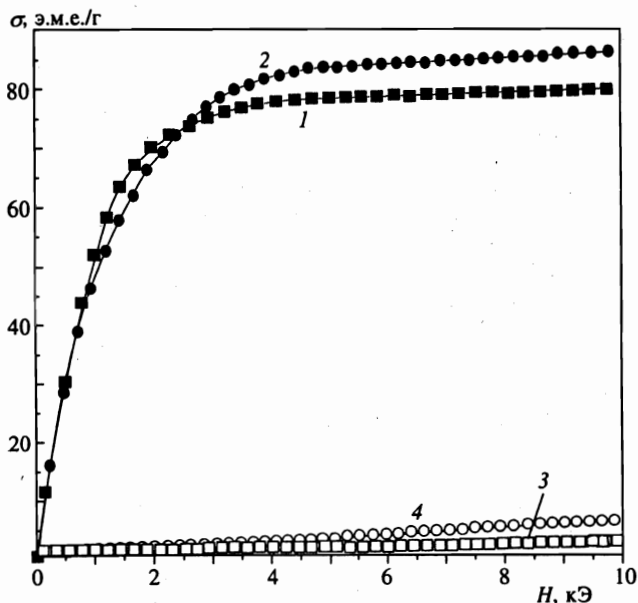


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности при 77 (темные символы) и 300 К (светлые символы) для $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ (1, 3) и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (2, 4)

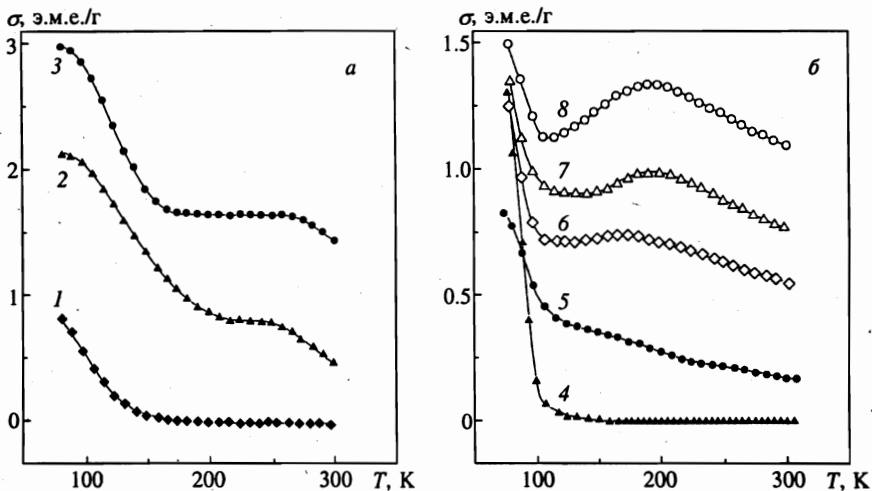


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности для $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ (а) и $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ (б) в разных магнитных полях: 1 — $H = 50$ Э; 2 — 5 кЭ; 3 — 10 кЭ; 4 — 13 Э; 5 — 2 кЭ; 6 — 5 кЭ; 7 — 8 кЭ; 8 — 10 кЭ (масштабы σ для кривой 1 — 1 : 3, для кривой 4 — 1 : 10)

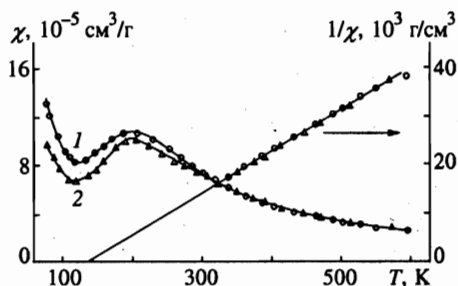


Рис. 8. Температурные зависимости восприимчивости и обратной восприимчивости для $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ в полях $H = 4.5$ кЭ (1) и $H = 8.9$ кЭ (2)

охлаждался в нулевом магнитном поле и в магнитном поле. Никаких гистерезисных явлений, характерных для спинового стекла, при $T > 140$ К не наблюдалось.

Температурные зависимости восприимчивости в полях $H = 4.5$ и 8.9 кЭ для $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ представлены на рис. 8. Видно, что выше 300 К образец находится в парамагнитном состоянии, так как для обратной восприимчивости выполняется закон Кюри—Вейсса с парамагнитной температурой Кюри $\Theta = 142$ К и $\mu_{\text{eff}} = 3.93\mu_B$ ($\mu_{\text{eff}}^{\text{theor}} = 4.1\mu_B$). Максимум восприимчивости вблизи 200 К, по-видимому, связан с температурой Нееля. При понижении температуры из области высоких T образец переходит из парамагнитного состояния в антиферромагнитное. В парамагнитной области восприимчивость антиферромагнетиков является не зависящей от магнитного поля величиной. В магнитоупорядоченной области ($T < T_N$) восприимчивость антиферромагнетиков зависит от напряженности поля, причем чем больше H , тем меньше значение χ [8]. Качественно подобную картину мы наблюдали в $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$. Следует отметить, что данные по магнитным свойствам $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$, полученные на вибромагнитометре и магнитных весах, хорошо согласуются между собой (см. рис. 7б и 8).

На температурную зависимость намагниченности манганитов оказывает влияние не только магнитное поле, но и собственные дефекты. Так, термообработка образцов с $x = 0.6$ и 0.8 при 1400°C с последующей закалкой на воздухе привела к сильному подавлению роста намагниченности в области низких температур $T < 150$ К. Максимум намагниченности в области 200–250 К стал более выраженным, но его положение на оси T сохранилось.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитные окислы со структурой перовскита ABO_3 представляют интерес для экспериментального изучения 180-градусного сверхобмена через анионы, так как прямой катион-катионный обмен и 90-градусный сверхобмен в них отсутствуют. Взаимодействие между одинаковыми магнитными ионами, кроме ян-теллеровских ионов (Mn^{3+} , Cr^{2+} , Cu^{2+}), антиферромагнитно, поэтому большинство $3d$ -перовскитов являются полупроводниковыми антиферромагнетиками. Идеальная структура ABO_3 — кубическая ($Pm\bar{3}m$), но обычно перовскиты имеют орторомбическую или ромбоэдрическую решетку из-за ян-теллеровских эффектов. Симметрия решетки определяется относительными размерами ионов и ее стремлением к плотнейшей упаковке. Эффекты Яна—Теллера играют важную роль в магнитных обменных взаимодействиях.

Магнитные свойства перовскитов на основе LaMnO_3 были впервые изучены Джон-

кером и Ван-Сантеном [9]. Авторы обнаружили, что при замещении ионов La^{3+} щелочноземельными ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ в области $0.2 < x < 0.4$ становятся ферромагнетиками с высокой температурой Кюри $T_C < 280$ К и металлическим характером проводимости. Появление ферромагнетизма в легированных манганитах, так же как и в чистом LaMnO_3 с избытком кислорода, связывали с наличием ионов Mn^{4+} и объясняли конкуренцией слабого ферромагнитного обмена между ионами Mn^{3+} , сильного антиферромагнитного обмена между ионами Mn^{4+} и сильного ферромагнитного обмена между ионами Mn^{4+} и Mn^{3+} [10]. Зинер обратил внимание на большую электропроводность составов с высокими T_C и для объяснения ферромагнетизма предложил механизм двойного обмена с перескоками d -электронов между ионами Mn^{4+} и Mn^{3+} . Однако в работе [11] экспериментально показано, что ферромагнетизм возможен в непроводящем LaMnO_3 при одинаковой валентности ионов Mn. Появление ферромагнетизма автор связывает со снятием ян-теллеровского искажения решетки и стремлением решетки к кубической симметрии.

Гуденаф [12] дал качественную теорию 180-градусного сверхобмена с учетом ковалентной связи, который зависит от расстояния. Степень ковалентности оказывает сильное влияние на обменное взаимодействие и проводимость p -типа. Были получены значения критических расстояний между магнитными ионами при переходе локализованных $3d$ -состояний в нелокализованные и сформулированы полуэмпирические правила для знака и величины параметров сверхобмена. Согласно правилам Гуденафа—Канамори сверхобменное взаимодействие антиферромагнитно для малых параметров решетки, когда интеграл перекрытия $3d$ -орбиталей магнитных ионов максимален. В случае больших параметров решетки, слабого контакта $3d$ -орбиталей и нулевого интеграла перекрытия сверхобмен должен быть ферромагнитным. Таким образом, в манганитах, в которых отсутствует ян-теллеровское упорядочение, взаимодействия $\text{Mn}^{4+}\text{--O}_2\text{--Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+}\text{--O}_2\text{--Mn}^{3+}$ имеют ферромагнитный характер. На основе теории 180-градусного сверхобмена и анализа экспериментальных данных по магнитным, электрическим и кристаллографическим свойствам перовскитов Гуденаф построил полуэмпирическую фазовую диаграмму для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [12, 13]. Согласно этой диаграмме составы с $x < 0.2$ должны иметь орторомбическую симметрию и скошенное (неколлинеарное) антиферромагнитное упорядочение, составы с $0.2 < x < 0.4$ — ромбоэдрическую симметрию и ферромагнитное упорядочение, а составы с $0.5 < x < 0.9$ — тетрагональную симметрию и антиферромагнитный порядок.

Интерес к манганитам в 90-х годах связан с обнаруженным в них гигантским магнитосопротивлением. Обычно пик магнитосопротивления в магнитных полупроводниках наблюдается вблизи температуры Кюри и может достигать больших значений. В настоящее время нет единого мнения о причине возникновения магнитосопротивления. Гигантское магнитосопротивление объясняют либо механизмом двойного обмена [14, 15], либо косвенным обменом и разделением ферро- и антиферромагнитных фаз [16]. Следует отметить, что механизмы двойного и косвенного обменов качественно подобны, но различаются числом свободных носителей заряда. При замещении ионов La^{3+} на двухвалентные немагнитные ионы или при избытке кислорода появляются ионы Mn^{4+} , что приводит к ферромагнитному упорядочению и появлению свободных носителей заряда (дырок). Оба механизма объясняют гигантское магнитосопротивление и ферромагнетизм в манганитах, но в случае реализации двойного обмена магнитное состояние при $T < T_C$ должно быть однородным (коллинеарный ферромагнетизм или скошенный антиферромагнетизм). При реализации механизма Нагаева магнитное состояние

в области $T < T_C$ является двухфазным. Пространственное разделение ферро- и антиферромагнитных фаз должно проявиться в магнитных свойствах манганитов.

В настоящее время имеется большое число работ по магнитным, электрическим и кристаллографическим свойствам манганитов, но даже для одних и тех же составов данные могут различаться, так как собственные дефекты оказывают на них сильное влияние. Исследование образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с различными x , полученных по одной технологии, и анализ литературных данных позволяют отделить влияние легирования от собственных дефектов.

Магнитные свойства наших твердых растворов качественно согласуются с фазовыми диаграммами Гуденафа и Рамиреса, но имеется ряд особенностей. Нелегированный LaMnO_3 показывает свойства коллинеарного однородного ферромагнетика ниже $T_C = 193$ К (рис. 1 и 2). Довольно высокое значение T_C , по-видимому, связано с наличием ионов Mn^{4+} за счет собственных дефектов. Большая электропроводность этого образца и переход от полупроводникового характера проводимости к металлическому вблизи T_C указывают на достаточное количество свободных носителей заряда (рис. 4). Легированные образцы в области $x < 0.4$ также являются ферромагнетиками. Они имеют кубическую структуру, высокое магнитосопротивление и хорошо выраженный переход металл-диэлектрик. Магнитные и электрические свойства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.4$) могут быть объяснены на основе модифицированной модели двойного обмена [15]. Размытость магнитного фазового перехода обусловлена спиновыми поляронами. В области высоких температур образование спиновых поляронов энергетически выгоднее однородного парамагнитного состояния. Поляроны имеют малый размер и пространственно не перекрываются. Система как целое остается парамагнитной, так как направления магнитных моментов флуктуируют. При понижении температуры размеры спиновых поляронов увеличиваются и последние начинают перекрываться. В результате этого локализованные вблизи магнитных моментов электроны становятся делокализованными и система переходит в однородное ферромагнитное состояние.

Как отмечалось выше, твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в области $0.5 < x < 1$ должны быть антиферромагнетиками. Наши образцы с $0.6 \leq x \leq 0.9$ показывают свойства как антиферромагнетиков, так и ферромагнетиков с ярко выраженными температурами Кюри и Нееля (рис. 7, 8). Максимум намагниченности и восприимчивости в области температур $T = 200\text{--}250$ К мы связываем с температурой Нееля, так как в температурном интервале $T_C < T < T_N$ намагниченность линейно зависит от поля и отсутствуют гистерезисные явления, типичные для спинового стекла. Наши значения T_N хорошо согласуются с данными работы [4], в которой приведены значения $T_N = 255$ К для состава с $x = 0.6$ и $T_N = 205$ К для $x = 0.75$. Однако, если бы весь образец при $T < T_N$ находился в антиферромагнитном состоянии, восприимчивость должна либо уменьшаться, либо оставаться постоянной при понижении температуры. Резкое увеличение σ и χ при $T < 100$ К, нелинейный вид кривой намагниченности при 77 К, характер температурной зависимости σ в малом магнитном поле указывают на присутствие ферромагнитной фазы при низких температурах. Экстраполяция обратной восприимчивости в область положительных Θ также свидетельствует о сильном ферромагнитном взаимодействии между магнитными моментами. Магнитные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) могут быть объяснены на основе теории Нагаева [16] для двухфазного состояния вырожденных антиферромагнитных полупроводников. При наличии ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} системе энергетически выгодно разбиться на проводящие и изолирующие области. В проводящих областях концентрация носителей заряда достаточна,

чтобы установить магнитный порядок. Однако весь кристалл остается полупроводниковым (рис. 4), так как большая часть областей находится в изолирующем антиферромагнитном состоянии. При низких температурах намагниченность кристалла определяется намагниченностью ферромагнитных областей, так как намагниченность антиферромагнитных областей близка к нулю. В ферромагнитных областях по мере приближения к температуре Кюри общая намагниченность уменьшается. В интервале промежуточных температур, $T_C < T < T_N$, ферромагнитная фаза находится в парамагнитном состоянии, а антиферромагнитная фаза — в магнитоупорядоченном состоянии. Полная восприимчивость является суперпозицией этих вкладов. В области высоких температур, $T > T_N$, весь образец переходит в парамагнитное состояние.

Вид температурных зависимостей намагниченности и восприимчивости манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ определяется соотношением объемов ферро- и антиферромагнитных фаз. Наши исследования показали, что уменьшение путем термообработки содержания кислорода в образцах с $x = 0.6$ и 0.8 привело к уменьшению объема ферромагнитной фазы и подавлению ферромагнитного вклада. В результате термообработки эти образцы имеют типичную для антиферромагнетиков зависимость $\sigma(T)$, т. е. при понижении температуры, $T < T_N$, намагниченность уменьшается и составляет небольшую величину при $T \rightarrow 0$, что согласуется с данными работы [4].

Разделение на ферро- и антиферромагнитную фазы может реализоваться и в образцах, в которых содержание Са составляет $x < 0.5$. Отклонение магнитного момента насыщения этих образцов от теоретического значения может быть вызвано присутствием антиферромагнитной фазы. Однако проявление антиферромагнитных свойств завуалировано ферромагнитной фазой. Причинами этого могут быть малый объем антиферромагнитной фазы, меньшие на два-три порядка значения намагниченности и восприимчивости антиферромагнетиков по сравнению с ферромагнетиками, низкие значения температуры Нееля, $T_N < T_C$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при увеличении концентрации двухвалентных ионов Са в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ симметрия кристаллической решетки изменяется от орторомбической до кубической. Замещение части ионов La^{3+} ионами Ca^{2+} в области малых концентраций x , так же как и отклонения от стехиометрического состава, приводит к увеличению проводимости и появлению ферромагнетизма. Максимальные значения T_C , намагниченности насыщения и магнитосопротивления наблюдаются при $x = 0.3$. При дальнейшем увеличении содержания ионов Ca^{2+} температура Кюри, намагниченность и электросопротивление уменьшаются. Особого внимания заслуживают составы близкие к составу $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$, для которых выше T_C наблюдается максимум намагниченности и восприимчивости. Проявление одновременно ферромагнитных и антиферромагнитных свойств с ярко выраженными температурами Кюри и Нееля является подтверждением сосуществования двух магнитных фаз — ферромагнитной и антиферромагнитной. Магнитные свойства всей системы твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 1$) можно объяснить на основе модели косвенного обмена и разделения магнитных фаз.

Работа поддержана Федеральной программой «Поверхностные атомные структуры» (проект 2.4.99).

Литература

1. H. Croft, D. Sills, M. Greenblatt et al., Phys. Rev. B **55**, 8726 (1997).
2. E. O. Wollan and W. C. Kochler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
3. G. J. Matsumoto, J. Phys. Soc. Jap. **29**, 606 (1970).
4. P. Shiffer, A. P. Ramirez, W. Bao et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
5. A. P. Ramirez, P. Shiffer, S. G. Cheong et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 3188 (1996).
6. P. J. Woitowicz and M. Reyl, Phys. Rev. Lett. **20**, 1489 (1968).
7. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты*, ИИЛ, Москва (1962).
8. *Антиферромагнетизм*, Сб. статей под ред. С. В. Вонсовского, ИИЛ, Москва (1956).
9. G. H. Jonker and J. H. van Santen, Physica **16**, 337 (1950).
10. З. Метфессель, Д. Маттис, *Магнитные полупроводники*, Мир, Москва (1972).
11. G. H. Jonker, J. Appl. Phys. **37**, 1424 (1966).
12. J. V. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
13. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968).
14. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
15. X. Wang and A. F. Freeman, J. Magn. Magn. Mat. **171**, 103 (1997).
16. Э. Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).