

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАНГАНИТАХ $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

И. О. Троянчук, В. А. Хомченко*

*Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Республики Беларусь
220072, Минск, Беларусь*

*Г. Шимчак, М. Баран***

*Институт физики Польской академии наук
02-668, Варшава, Польша*

Поступила в редакцию 7 апреля 2002 г.

Проведено исследование магнитных свойств образцов системы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.15$). Показано, что магнитные свойства в концентрационном интервале $0.06 \leq x \leq 0.1$ можно интерпретировать в модели, согласно которой концентрационный переход от слабо ферромагнитного состояния ($x = 0$) к ферромагнитному состоянию ($x > 0.15$) происходит путем реализации состояния из смеси обменно-связанных ферромагнитной и слабо ферромагнитной фаз. В концентрационном интервале $0.06 \leq x \leq 0.1$ вблизи температуры 9 К имеет место спонтанный ориентационный магнитный фазовый переход, обусловленный переориентацией вектора слабо ферромагнетизма и обменно-связанной ферромагнитной фазы. В температурном диапазоне от 5 до 20 К для состава $\text{Nd}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_{2.98}$ обнаружено метамагнитное поведение. Построены магнитные фазовые диаграммы H - T и T - x . Появление ориентационных переходов объясняется в рамках магнитного аналога эффекта Яна–Теллера с учетом того, что, согласно нейтронографическим исследованиям, магнитные моменты ионов неодима в ферромагнитной фазе ориентированы по направлению магнитных моментов ионов марганца.

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Et, 75.50.Dd

1. ВВЕДЕНИЕ

К числу физических явлений, которым в последние время уделяется большое внимание, относится эффект колоссального магнитосопротивления [1–3], обнаруженный в марганцевых перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где А — двухвалентный элемент (Ca, Sr, Ba, Pb). Повышенный интерес к данному классу соединений во многом обусловлен перспективами их практического применения [4, 5]. С другой стороны, обладая широким разнообразием свойств, манганиты являются модельными объектами для изучения физики сильнокоррелированных электронных систем.

Взаимосвязь магнитных и электрических свойств, присущая этим материалам, наиболее полно исследована в работах по изучению

свойств манганитов лантана. Манганиты редкоземельных элементов изучены в гораздо меньшей степени. Однако известно, что величина ионного радиуса А-катиона перовскита ABO_3 оказывает существенное влияние на магнитные и электро-транспортные свойства манганитов. Так, например, стехиометрический LaMnO_3 является орбитально-упорядоченным антиферромагнетиком (слабым ферромагнетиком) А-типа с $T_N = 140$ К [6, 7]. Переход в орбитально-разупорядоченное состояние для данного состава осуществляется при температуре порядка 700 К [8, 9]. По мере уменьшения ионного радиуса редкоземельного иона в А-позиции происходит понижение температуры магнитного упорядочения и увеличение температуры перехода орбитальный порядок–беспорядок. Так, температура Нееля для соединения NdMnO_3 составляет около 85 К [10], в то время как температура разрушения антиферродисторсионного упорядочения

*E-mail: troyan@iftp.bas-net.by

**H. Szymczak, M. Baran

d_{22} -орбиталей возрастает до 1080 К [8].

Известно, что по мере замещения ионов La^{3+} двухвалентными ионами (Ca^{2+} , Sr^{2+} и т. п.) магнитные свойства системы $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ претерпевают ряд изменений. В частности, для соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в концентрационном интервале $0 \leq x < 0.5$ имеет место переход от диэлектрического антиферромагнитного состояния ($x = 0$) к металлическому ферромагнитному ($0.2 \leq x < 0.5$). При этом магнитное состояние промежуточного концентрационного интервала ($0 < x < 0.2$) может быть описано либо в терминах реализации неколлинеарного магнетизма [11], либо в рамках модели ферро-антиферромагнитного разделения фаз [12–14]. По сравнению с манганитами лантана механизм эволюции магнитного состояния редкоземельных манганитов при допировании может существенно меняться: например, соединения $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (где $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) не проявляют концентрационного перехода в однородное ферромагнитное состояние и в широком концентрационном интервале демонстрируют спин-стекольное поведение [15, 16].

Помимо размерного эффекта в А-подрешетке, магнитные свойства манганитов зависят от магнитного состояния лантаноида. Ионы Lu^{3+} , Y^{3+} , так же как и La^{3+} , являются диамагнитными ($L = S = 0$). Это означает, что магнитное поведение соединений LuMnO_3 , LaMnO_3 определяется только марганцевой подрешеткой. Напротив, магнитные свойства соединений LnMnO_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}–\text{Yb}$) обусловлены не только $d-d$ -взаимодействиями ионов марганца, но и межподрешеточными $f-d$ - и внутриподрешеточными $f-f$ -взаимодействиями редкоземельных ионов, причем их вклад в магнитное состояние при низкой температуре может быть сопоставимым с вкладом от марганцевой В-подрешетки.

Стехиометрический NdMnO_3 , как и манганиты лантана, празеодима, самария, европия, является слабым ферромагнетиком [17]. Слабый ферромагнитный момент обусловлен небольшой неколлинеарностью магнитных моментов марганца вследствие взаимодействия Дзялошинского–Мория [18]. Как и манганит лантана, это соединение может проявлять кислородную нестехиометрию, которая, как и в случае $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, должна приводить к усилению ферромагнитной компоненты. Интерпретация нейтронографических исследований, выполненных для соединения $\text{NdMnO}_{3+\delta}$, содержащего избыток кислорода (образец был получен на воздухе при низкой температуре), была проведена для модели, согласно которой магнитные моменты ионов неодима ($1.2\mu_B$

при $T = 2$ К) упорядочиваются ниже температуры 13 К, тогда как марганцевая подрешетка проявляет как основную антиферромагнитную компоненту ($3.2\mu_B$ при $T = 2$ К) ниже 80 К, так и ферромагнитную компоненту (около $1.4\mu_B$ при $T = 2$ К) ниже 70 К [19]. При этом магнитные моменты ионов Nd^{3+} ниже температуры 13 К направлены вдоль магнитных моментов ионов марганца в ферромагнитной компоненте. Хотя из полученных данных нельзя было однозначно сказать, двухфазное или однородное неколлинеарное состояние реализуется, интерпретация была проведена в однофазной неколлинеарной модели. Однако магнитные свойства нестехиометрического $\text{NdMnO}_{3.04}$ указывают на то, что магнитные моменты ионов неодима упорядочиваются противоположно марганцевой подрешетке сразу вблизи точки Нееля [10]. Кроме того, совокупность исследований слабо легированных манганитов лантана методами ЯМР и нейтронографии в магнитном поле указывают на образование двухфазного состояния [6, 14].

Ранее при исследовании свойств перовскитов $\text{Nd}(\text{Mn}_{0.9}\text{Me}_{0.1})\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$) было обнаружено, что частичное замещение ионов марганца в этих соединениях приводит к низкотемпературному магнитному фазовому переходу, природа которого оставалась непонятной [20]. С целью выявления особенностей взаимодействия магнитных подрешеток неодима и марганца, а также установления механизма концентрационного превращения антиферромагнетик–ферромагнетик мы провели изучение магнитных свойств образцов системы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.15$). В результате выполненной работы было показано, что ионы неодима сильно модифицируют свойства манганитов и концентрационный переход в ферромагнитное состояние происходит путем образования промежуточного неоднородного состояния, для которого характерно наличие спин-переориентационных магнитных фазовых переходов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез поликристаллических образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.06 \leq x \leq 0.15$) был проведен путем применения стандартной керамической технологии. В качестве реагентов использовались оксиды Nd_2O_3 , Mn_2O_3 и карбонат CaCO_3 . После предварительного обжига Nd_2O_3 (1000°C , 1 ч), проведенного с целью удаления абсорбированной воды, смесь реагентов, взятых в стехиометри-

ческом катионном соотношении, отжигалась на протяжении 2 ч при температуре 1000 °С. Далее полученный продукт был размолот, спрессован в таблетки и обожжен на воздухе в течение 5 ч при $T = 1500$ °С с последующим охлаждением со скоростью 100 °С/ч. Содержание кислорода в синтезированных образцах определялось методом термогравиметрического анализа путем определения потери массы при восстановлении до простых оксидов. Погрешность измерения не превышала 0.4% от общего содержания кислорода в образце. Для устранения сверхстехиометрического кислорода образцы отжигались в вакуумированных кварцевых ампулах. Часть образцов была восстановлена ниже стехиометрического значения кислорода, при этом в качестве восстановителя использовался металлический тантал.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН-3 в K_{α} -излучении Sr. На основании данных рентгеновской дифракции было установлено, что полученные образцы $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x \leq 0.15$) являются однофазными и характеризуются так называемым O' -орторомбическим ($c/\sqrt{2} < a < b$) типом искажения элементарной ячейки с пространственной группой $Pbnm$. По мере увеличения содержания кальция наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки, что является следствием возрастания концентрации ионов Mn^{4+} (в октаэдрическом кислородном окружении эффективные ионные радиусы ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} соответственно равны 0.645 и 0.530 Å [21]).

Измерения намагниченности образцов проводились на коммерческом вибрационном магнитометре OI-3001 в температурном интервале от 4.2 до 150 К. В процессе измерений использовались режимы нагревания после охлаждения в поле (FC) и нагревания после охлаждения в отсутствие поля (ZFC). Измерения зависимости намагниченности от величины приложенного магнитного поля для некоторых образцов были проведены с помощью SQUID-магнитометра.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Температурные зависимости намагниченности для образцов серии $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.06 \leq x \leq 0.15$) представлены на рис. 1. Аномальное поведение намагниченности, указывающее на появление магнитного упорядочения, для соединения $Nd_{0.94}Ca_{0.06}MnO_3$ наблюдается при температуре 73 К (рис. 1а). В районе 68 К кривая ZFC демон-

стрирует пик, ниже которого появляется резкое различие между ZFC- и FC-намагниченностями. При понижении температуры вблизи $T_{eff} \approx 9$ К происходит скачкообразное падение FC-намагниченности, так что направление суммарного магнитного момента становится противоположным направлению внешнего магнитного поля. На кривой ZFC при данной температуре наблюдается максимум. Температурный гистерезис, обнаруженный в этой области, указывает на магнитный фазовый переход первого рода.

Для соединения $Nd_{0.92}Ca_{0.08}MnO_3$ температура перехода в магнитоупорядоченное состояние возрастает до 84 К (рис. 1б). Восстановление данного образца приводит к изменению его магнитных свойств: для соединения $Nd_{0.92}Ca_{0.08}MnO_{2.98}$ имеет место уменьшение температуры перехода в парамагнитное состояние, тогда как низкотемпературный переход становится более ярко выраженным (рис. 1в). Как и в случае $Nd_{0.94}Ca_{0.06}MnO_3$, для стехиометрического по кислороду и для восстановленного образцов с катионным составом при $x = 0.08$ в низкотемпературной области при $T_{eff} \approx 9$ К наблюдается скачок FC-намагниченности и пик на кривой ZFC.

При последующем возрастании концентрации ионов Ca^{2+} имеет место дальнейшее увеличение температуры Кюри, которая для образца $Nd_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$ составляет 104 К (рис. 1г). Низкотемпературный магнитный фазовый переход происходит вблизи той же температуры 9 К, однако, в отличие от составов с $x = 0.06$ и $x = 0.08$, намагниченность образца остается положительной во всем температурном интервале.

Дальнейшее увеличение содержания кальция не приводит к существенному изменению T_c . Температура перехода парамагнетик–ферромагнетик для образцов с $x = 0.12$ и $x = 0.15$ равна 107 К (рис. 1д, е). Аномальное поведение намагниченности вблизи температуры 9 К не обнаружено. В отличие от составов с $0.06 \leq x \leq 0.08$, для образцов с $x = 0.12$ и $x = 0.15$ в низкотемпературной области наблюдается увеличение FC-намагниченности.

Результаты измерения полевых зависимостей намагниченности образца $Nd_{0.92}Ca_{0.08}MnO_{2.98}$ (в котором аномальное поведение намагниченности при низких температурах выражено наиболее ярко) представлены на рис. 2. Измерения выполнялись после охлаждения образца в отсутствие поля (ZFC) в интервале температур от 5 до 30 К при варьировании поля до 50 кЭ. Прежде всего отметим, что слабо легированные манганиты неодима являются

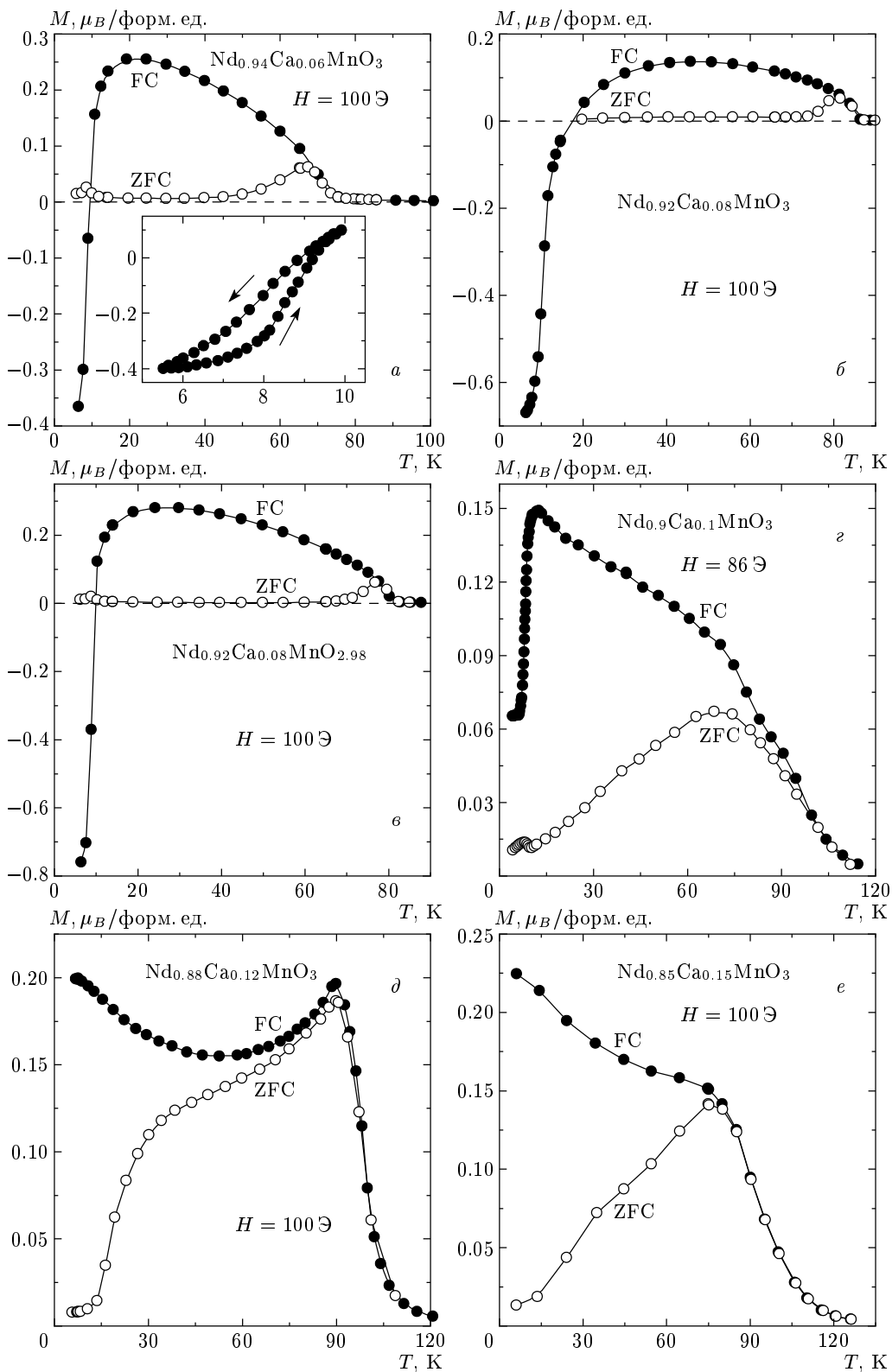


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности для образцов серии $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.06 \leq x \leq 0.15$). Вставка показывает поведение FC-намагниченности в районе фазового перехода

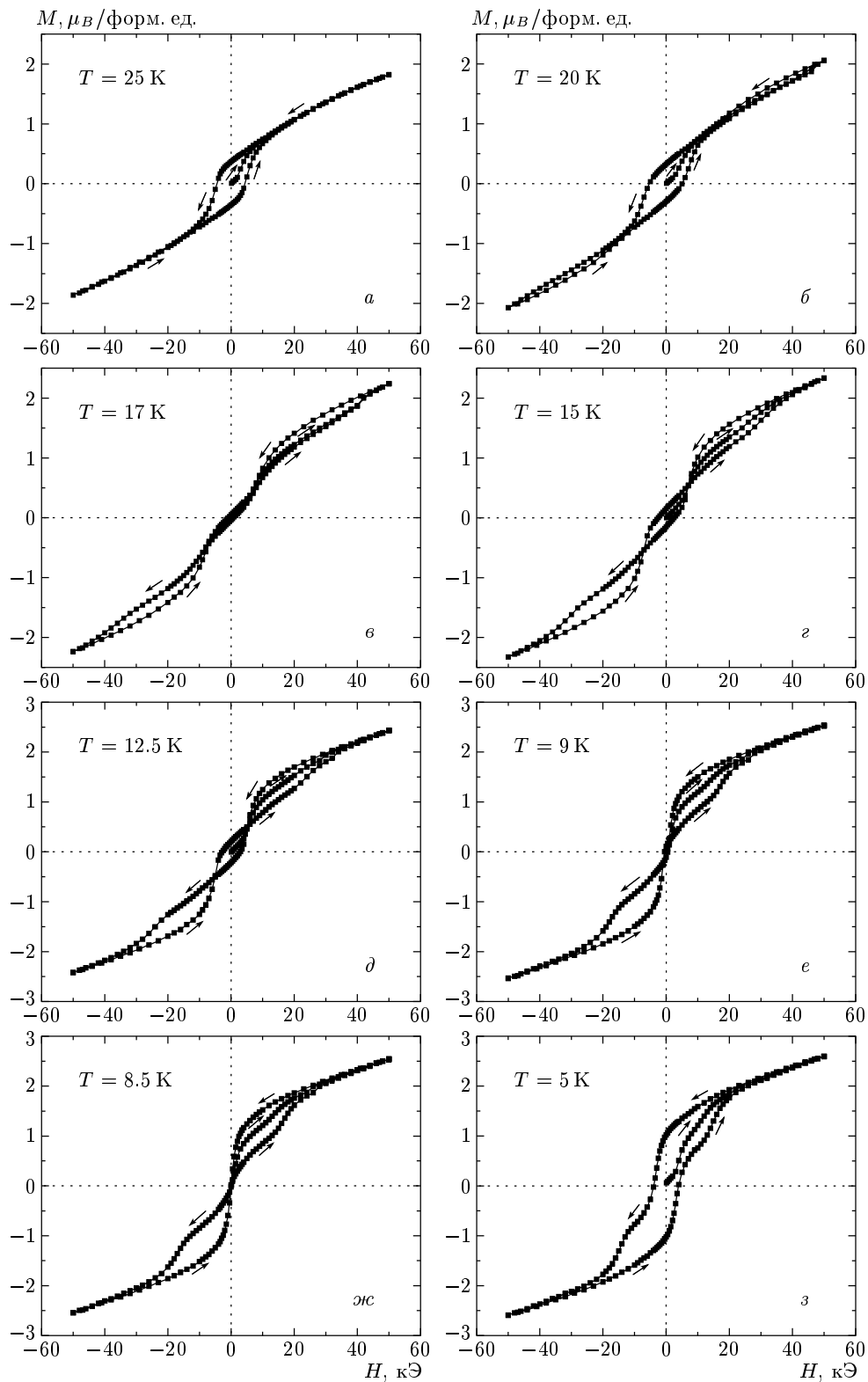


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности образца $\text{Nd}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_{2.98}$ при различных температурах

сильно анизотропными материалами. Так, согласно данным нейтронографии, спонтанный магнитный момент $\text{NdMnO}_{3+\lambda}$ должен быть равен $2.6\mu_B$ на формульную единицу, тогда как в поле 30 кЭ магнитный момент составляет только $2\mu_B$ [19]. Поэтому спонтанный магнитный момент при измерениях в полях до 50 кЭ правильно оценить весьма сложно.

При температуре 25 К образец характеризуется коэрцитивной силой равной 4.6 кЭ. Величина коэрцитивной силы указывает на то, что соединение $\text{Nd}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_{2.98}$ является магнито жестким материалом. Намагниченность не насыщается в полях до 50 кЭ, что также свидетельствует о большой магнитной анизотропии. Выше температуры 25 К никаких существенных изменений в характере кривой $M(H)$ не наблюдается.

Ниже температуры 25 К полевая зависимость намагниченности начинает приобретать качественно новый вид. Уменьшение температуры до 20 К приводит к появлению отчетливо выраженного гистерезиса в интервале полей от 19 до 50 кЭ (рис. 2б). Наличие гистерезиса свидетельствует о магнитном фазовом переходе первого рода. По мере дальнейшего понижения температуры гистерезисный цикл смещается в область более низких полей. При температурах 20 К и ниже при увеличении поля на кривых $M(H)$ наблюдаются скачки намагниченности. По мере уменьшения температуры скачки намагниченности становятся более ярко выраженными.

В отличие от полевых зависимостей, полученных при температурах выше 20 К, при температуре 17 К уменьшение магнитного поля вызывает значительное убывание намагниченности, намного превышающее скачок при увеличении поля, при этом остаточная намагниченность образца характеризуется величиной $0.05\mu_B$ на формульную единицу (рис. 2в). Необычное явление наблюдается в температурном интервале от 9 до 15 К: при уменьшении поля намагниченность резко убывает и в положительном поле принимает отрицательное значение. Данный феномен наиболее ярко проявляется при температуре 12.5 К, когда в нулевом поле намагниченность образца становится равной $-0.22\mu_B$ на формульную единицу (рис. 2д). Последующее уменьшение температуры приводит к исчезновению указанного эффекта: при температуре 8.5 К намагниченность образца в нулевом поле равна нулю.

Ниже температуры 8.5 К при сбрасывании внешнего магнитного поля намагниченность образца остается положительной. При температуре 5 К образец характеризуется остаточной намагниченностью $1\mu_B$ на формульную единицу и величиной коэрци-

тивного поля 4 кЭ (рис. 2з). Однако возрастание намагниченности, наблюдаемое в полях свыше 13 кЭ, свидетельствует о наличии фазового превращения. Отметим, что намагниченность образца в поле 50 кЭ закономерно увеличивается с понижением температуры.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Редкоземельные магнетики являются классическим объектом для изучения физики фазовых переходов. В манганитах основное внимание уделялось исследованию магнитных фазовых переходов типа порядок–беспорядок (точки Кюри и Нееля). Переходы типа порядок–порядок, при которых происходит изменение магнитной структуры вещества, менее изучены. Ориентационные (или спин-переориентационные) переходы могут происходить как при изменении температуры (спонтанные переходы), так и при изменении внешнего магнитного поля (индуцированные переходы). Наиболее ярко подобные переходы проявляются в редкоземельных ортоферритах и ферритах-гранатах [22–24]. По нашим данным, комплексное исследование магнитных ориентационных переходов в манганитах пока не проводилось.

Исследование температурной зависимости намагниченности в концентрационном интервале $0.06 \leq x \leq 0.1$ выявило аномальный ход ZFC- и FC-кривых в районе температуры 9 К (рис. 1а–г). Подобное поведение спонтанной намагниченности не может быть связано со сценарием резкого упорядочения неодимовой подрешетки, поскольку, согласно результатам исследования температурной зависимости намагниченности, проведенного для соединения $\text{NdMnO}_{3.04}$ в различных режимах [10], неодимовая подрешетка упорядочивается сразу вблизи точки Нееля.

Твердые растворы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ содержат магнитные подрешетки неодима и марганца, так что магнитное состояние исследуемых образцов определяется обменными взаимодействиями $f-f$, $f-d$ и $d-d$ магнитоактивных ионов Nd^{3+} и Mn^{3+} . Магнитное взаимодействие в редкоземельной подрешетке значительно слабее по сравнению с $d-d$ -обменом между ионами марганца. Кроме того, замещение ионов неодима немагнитными ионами кальция должно приводить к еще большему ослаблению $f-f$ -обмена. В этой связи можно предположить, что упорядочение неодимовой подрешетки обусловлено обменным взаимодействием $f-d$ между неодимовой

и марганцевой подрешетками. По всей видимости, с изменением концентрации ионов Mn^{4+} знак $f-d$ -обмена меняется. Об этом свидетельствуют следующие факты.

1. В почти ферромагнитном образце $Nd_{0.88}Ca_{0.12}MnO_3$ магнитные моменты неодима ориентируются по направлению марганцевой подрешетки, т. е. обменное взаимодействие $f-d$ положительно [25].

2. Согласно результатам исследования температурной зависимости намагниченности, вблизи точки Нееля в $NdMnO_{3.04}$ знак $f-d$ -обмена отрицателен [10].

3. Данные нейтронной дифракции, проведенной для образца $NdMnO_{3+\lambda}$, интерпретируются в модели, согласно которой ниже температуры 13 К знак $f-d$ -обмена положителен, тогда как выше температуры 13 К неодимовая подрешетка не упорядочена [19].

Два последних утверждения не согласуются между собой. Устранить противоречие позволяет двухфазная модель слабо легированных манганитов. В этой модели ферромагнитная фаза должна иметь положительный знак $f-d$ -обмена, в то время как слабо ферромагнитная — отрицательный знак при температурах выше 13 К. Поскольку доля ферромагнитной фазы в образце, изученном в работе [19], составляет не менее 40 %, выше температуры 13 К вклад от двух фаз в неодимовую подрешетку должен быть почти скомпенсирован. Ниже температуры 13 К магнитные моменты ионов неодима в слабо ферромагнитной фазе переориентируются вдоль ферромагнитной компоненты, что приводит к регистрации магнитного момента неодима, равного $1.2\mu_B$, направленного так же, как и ферромагнитная компонента марганца, равная $1.4\mu_B$ [19]. Возникает вопрос: почему происходит переориентация магнитных моментов ионов неодима? Нужно учесть, что обе фазы находятся в обменно-связанном состоянии как тонкие магнитные слои в мультислойных пленках. По-видимому, молекулярное поле со стороны ферромагнитной фазы действует в некотором роде как внешнее поле, являясь направленным противоположно внутреннему обменному полю слабо ферромагнитной фазы. При некоторой температуре эти поля могут компенсировать друг друга. Мы предполагаем, что вблизи этой температуры происходит вырождение основного состояния ионов Nd^{3+} (кроссовер). С теоретической точки зрения такое состояние не может быть стабильным, что должно приводить к трансформации магнитной структуры [24]. Вследствие магнитного фазового перехо-

да вырождение снимается. Кроссовер обуславливает процесс спиновой переориентации, который имеет место как фазовый переход первого рода. Наличие в ионах Nd^{3+} близко расположенных энергетических уровней и присутствие электронных переходов между ними подтверждается спектроскопическими исследованиями [26].

Отметим следующую особенность магнитного перехода, происходящего вблизи 9 К. Магнитный момент неодимовой подрешетки в ферромагнитной фазе марганца должен быть равным около $0.6\mu_B$ на формульную единицу с учетом того, что содержание ферромагнитной фазы составляет около 50 % (мы полагаем, что образцы с $x \geq 0.06$ более сильно легированы ионами Mn^{4+} , чем $NdMnO_{3+\lambda}$, изученный в работе [19]) и магнитный момент неодима равен $1.2\mu_B$ как в ферромагнитной, так и в слабо ферромагнитной фазе [25, 19]. Однако изменение магнитного момента, связанное с фазовым переходом, даже в поле 100 Э после процедуры FC составляет значительно больше $1\mu_B$ (рис. 1*в*). С учетом того, что образец является сильно анизотропным поликристаллом, изменение намагниченности должно достигать еще большей величины. В этой связи можно предположить, что в процесс спиновой переориентации должны быть вовлечены магнитные моменты ионов марганца. Мы полагаем, что фазовое превращение в слабо ферромагнитной фазе влечет за собой переориентацию магнитного момента менее анизотропной ферромагнитной фазы по направлению, противоположному направлению внешнего поля величиной 100 Э. Это обусловлено сильной обменной связью между двумя фазами. При этом магнитные моменты ионов неодима в слабо ферромагнитной фазе не меняют своего направления. Меняет направление слабо ферромагнитная компонента ионов марганца. Таким образом, ниже температуры 9 К реализуется состояние, в котором все четыре подрешетки обеих фаз имеют направления магнитных моментов противоположные внешнему полю 100 Э. Исследование в высоких магнитных полях подтверждает эту точку зрения.

Мы полагаем, что скачки намагниченности, наблюдаемые для образца $Nd_{0.92}Ca_{0.08}MnO_{2.98}$ во внешнем магнитном поле (рис. 2), имеют аналогичное происхождение, что и в случае охлаждения в поле 100 Э. Как известно, расщепление уровней редкоземельного иона в магнитоупорядоченном кристалле определяется совместным действием кристаллического поля, обменных взаимодействий и внешнего поля [23]. Если обменное взаимодействие $f-d$ вызывает увеличение расстояния между

подуровнями, то внешнее поле должно приводить к их сближению, так как эти поля противоположны по направлению (в то время как обменное поле $f-d$ устанавливает магнитные моменты неодимовой и марганцевой подрешеток в слабо ферромагнитной фазе антипараллельно, внешнее поле стремится установить их параллельно). Достаточно сильное внешнее магнитное поле может привести к пересечению подуровней, т. е. к их вырождению.

При температуре 20 К скачок намагниченности, связанный с переориентацией неодимовой подрешетки, весьма мал. Возможно, это связано с недостаточностью внешнего магнитного поля для завершения перехода, а также с сильной зависимостью магнитного момента неодима от температуры. Начиная с температуры 17 К, скачок намагниченности при уменьшении поля значительно превышает скачок намагниченности при увеличении поля, причем в интервале 9–15 К намагниченность в положительном поле принимает отрицательное значение (рис. 2*d*). Это говорит о том, что при «включении» и снятии поля происходят разные процессы. Мы полагаем, что при увеличении поля происходит переориентация магнитных моментов ионов неодима в слабо ферромагнитной фазе по направлению поля, тогда как при снятии поля переориентируются магнитные моменты ионов марганца в слабо ферромагнитной и ферромагнитной фазах. При этом магнитные моменты ионов неодима в слабо ферромагнитной фазе остаются направленными по полю. По этой причине возникающий в положительном поле отрицательный магнитный момент имеет меньшее значение, чем в случае охлаждения в поле 100 Э (рис. 1*в*).

Картина несколько меняется при измерении полевых зависимостей ниже T_{eff} (рис. 2*з*). Отрицательная остаточная намагниченность не наблюдается, однако процесс переориентации магнитных моментов ионов неодима можно наблюдать, приложив некоторое поле, противоположное по направлению их моментам. Поэтому в широком интервале полей также может реализовываться состояние с антипараллельной ориентацией магнитных моментов ионов неодима и марганца в слабо ферромагнитной фазе.

На основании представленных данных мы предлагаем магнитную фазовую $H-T$ -диаграмму соединения $Nd_{0.92}Ca_{0.08}MnO_{2.98}$ (рис. 3). На фазовой диаграмме видно, что при увеличении температуры та область, в которой в зависимости от предыстории могут реализоваться фазы либо с параллельной, либо с антипараллельной ориентацией неодимовой и марганцевой подрешеток в слабо ферромагнитной

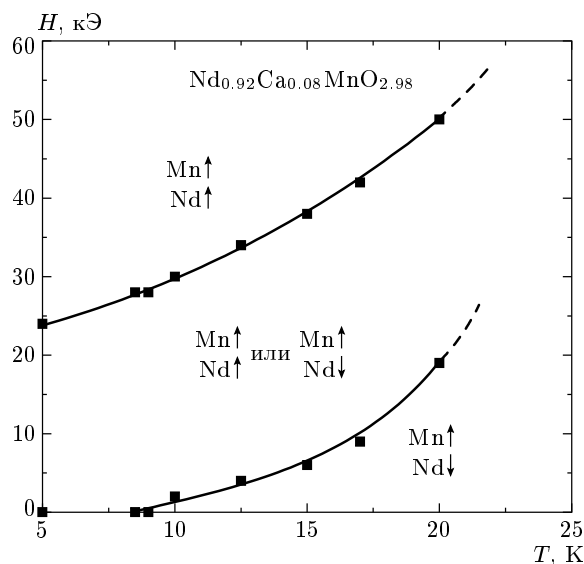


Рис. 3. Магнитная фазовая диаграмма $H-T$ соединения $Nd_{0.92}Ca_{0.08}MnO_{2.98}$. Обозначения стрелками приводятся только для слабо ферромагнитной фазы, так как в ферромагнитной фазе магнитные моменты обеих подрешеток направлены одинаково

фазе, смещается в область более высоких полей. При этом интервал полей, в котором наблюдается термодинамический гистерезис, слабо зависит от температуры. Такой тип фазовой диаграммы соответствует интерпретации фазовых превращений в терминах пересечения уровней.

Следует отметить, что поскольку измерения проводились на поликристаллическом образце, интервал полей, в котором происходят метамагнитные фазовые превращения, весьма широк. На монокристаллах переходы должны происходить скачкообразно в узком интервале полей.

По результатам исследования температурной зависимости намагниченности образцов серии $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x \leq 0.15$) построена гипотетическая магнитная фазовая диаграмма (рис. 4) (данные для соединения $NdMnO_3$ взяты из предыдущей работы [10]).

Остановимся на вопросе о механизме концентрационного перехода антиферромагнетик–ферромагнетик в системе $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$. Как уже было упомянуто, существует несколько моделей, описывающих магнитное состояние промежуточного концентрационного интервала. В рамках модели двойного обмена, предложенной Зинером для объяснения ферромагнетизма в соединениях с высокой электропроводностью и основанной на идее о реаль-

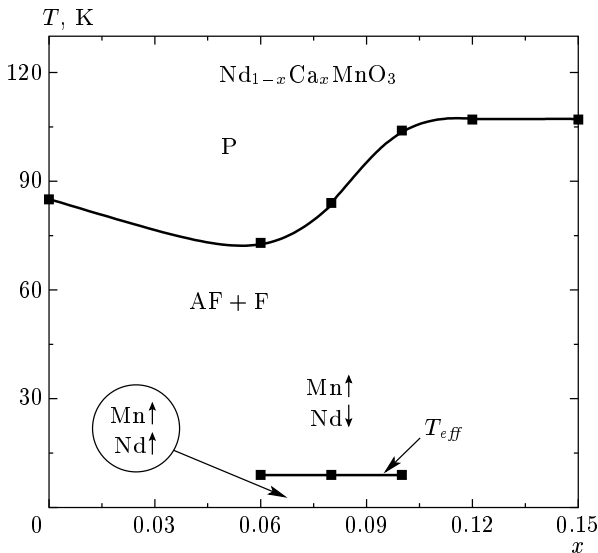


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.15$). AF — антиферромагнетик, F — ферромагнетик, P — парамагнетик, T_{eff} — эффективная температура, при которой anomальное убывание FC-намагниченности, связанное с ориентационным фазовым переходом, выражено наиболее ярко. Стрелками обозначены относительные направления магнитных моментов неодимовой и марганцевой подрешеток в слабо ферромагнитной фазе

ных переходах d -электронов между ионами Mn^{4+} и Mn^{3+} [27], предполагается, что переход антиферромагнетик–ферромагнетик осуществляется посредством формирования неколлинеарной магнитной структуры [11]. Альтернативный механизм реализации ферромагнитного состояния в манганитах был предложен Волланом и Келлером [6]. Согласно их работам, неоднородное (двухфазное) магнитное состояние с коллинеарным расположением магнитных моментов в этих фазах является энергетически более выгодным по сравнению с однородной по всему образцу магнитной структурой с неколлинеарным упорядочением магнитных моментов. Разделение магнитных фаз может быть связано с тем, что ферромагнитное упорядочение магнитных моментов благоприятствует движению носителей заряда. При этом минимум энергии достигается путем сосредоточения носителей в отдельных частях кристалла. В результате кристалл разбивается на высокопроводящие ферромагнитные и диэлектрические антиферромагнитные области. По мере роста концентрации носителей происходит увеличение объема ферромагнитной фазы. Начиная с критической концен-

трации, соответствующей порогу перколяции, ферромагнитные капли приходят в контакт друг с другом, происходит переход металл–диэлектрик и кристалл переходит в ферромагнитное состояние [12]. Трудности в определении приоритета упомянутых моделей связаны с тем, что в экспериментах двухфазное магнитное состояние может проявлять себя таким же образом, как и неколлинеарная магнитная структура. Например, результаты нейтронографических исследований интерпретируются как в рамках модели неколлинеарного упорядочения [28], так и в предположении о реализации двухфазного состояния, представляющего собой смесь ферромагнитных и антиферромагнитных областей [6].

Описанные модели объясняют эффект колоссального магнитосопротивления и наличие ферромагнитного упорядочения в проводящих материалах, но они не способны раскрыть причину ферромагнетизма в неметаллических манганитах с достаточно высокой концентрацией допирующего элемента. Принимая во внимание эффект орбитального упорядочения, Гуденаф предположил, что наряду с двойным обменом, ферромагнетизм в манганитах обусловлен специфическим характером сверхобменных взаимодействий в системах $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{4+}$, содержащих ян-теллеровские ионы [29, 30]. Согласно рассмотрению Гуденафа, знак 180-градусного $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{3+}$ сверхобмена определяется орбитальным состоянием ионов Mn^{3+} . Снятие статических ян-теллеровских искажений приводит к появлению изотропного ферромагнитного взаимодействия, что является результатом связи электронной конфигурации с колебаниями атомов. В этой модели двухфазное состояние обусловлено разбиением кристалла на области с различной орбитальной динамикой.

Поскольку ферромагнитное состояние в твердых растворах $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ не является металлическим [10], преимущество описания механизма концентрационного превращения антиферромагнетик–ферромагнетик в этой системе в рамках модели двойного обмена или сценария электронного разделения фаз не является очевидным. Наиболее вероятно, что в системе $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ реализуется смешанное магнитное состояние, обусловленное механизмом орбитального разделения фаз. При этом, согласно идее Гуденафа [29, 30], орбитально-упорядоченная фаза является антиферромагнитной, в то время как орбитально-разупорядоченная фаза является ферромагнитной. Обе фазы имеют очень близкий химический состав, равное число носителей заряда, но различаются локальными иска-

жениями кристаллической структуры и орбитальной динамикой.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования магнитных свойств образцов системы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ дают возможность сформулировать следующие выводы.

1. Поведение намагниченности слабо замещенных образцов системы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ можно объяснить в рамках концепции, согласно которой образцы состоят из обменно-связанных ферромагнитной и слабо ферромагнитной фаз. В ферромагнитной фазе магнитные моменты ионов неодима ориентированы по направлению моментов ионов марганца, тогда как в слабо ферромагнитной фазе при $T > T_{\text{eff}}$ магнитные моменты ионов неодима направлены противоположно вектору слабого ферромагнетизма.

2. Низкотемпературное фазовое превращение вблизи $T_{\text{eff}} \approx 9$ К в образцах $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.06 \leq x \leq 0.1$) обусловлено переориентацией вектора слабого ферромагнетизма по направлению магнитных моментов неодима в слабоферромагнитной фазе. При этом происходит переориентация магнитного момента обменно-связанной ферромагнитной фазы.

3. Наблюдаемые при увеличении внешнего поля скачки намагниченности обусловлены переориентацией магнитных моментов ионов неодима в слабо ферромагнитной фазе по направлению вектора слабого ферромагнетизма и момента ферромагнитной фазы. При уменьшении поля переориентируются вектор слабого ферромагнетизма и магнитный момент ферромагнитной фазы, тогда как магнитные моменты ионов неодима в слабо ферромагнитной фазе остаются направленными вдоль поля.

4. Причина возникновения ориентационных переходов объясняется в рамках магнитного аналога теоремы Яна–Теллера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Ф02Р-122).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack et al., *Science* **264**, 413 (1994).
2. S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel, and R. Ramesh, *J. Appl. Phys.* **76**, 6929 (1994).

3. R. von Helmolt, J. Wecker, K. Samwer et al., *J. Appl. Phys.* **76**, 6925 (1994).
4. K. Chabara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
5. C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, and R. Mahesh, *Chem. Mater.* **8**, 2421 (1996).
6. E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
7. C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa et al., *Phys. Rev. B* **56**, 8902 (1997).
8. N. V. Kasper and I. O. Troyanchuk, *J. Phys. Chem. Sol.* **57**, 1601 (1996).
9. J. Rodriguez Carvajal, M. Hennion, F. Moussa et al., *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998).
10. I. O. Troyanchuk, D. A. Efimov, N. V. Samsonenko et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 7957 (1998).
11. P. G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
12. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
13. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
14. G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi et al., *Phys. Rev. B* **56**, 6036 (1997).
15. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. Garcia et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3392 (1996).
16. A. Sundaresan, A. Maignan, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **55**, 5596 (1997).
17. S. Quezel-Ambrunas, *Bull. Soc. Mineral. Crystallogr.* **91**, 339 (1968).
18. I. E. Dzyaloshinskii, *J. Sol. St. Chem.* **4**, 241 (1958).
19. A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 1361 (2000).
20. I. O. Troyanchuk, *J. Magn. Magn. Mater.* **231**, 53 (2001).
21. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
22. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).
23. К. П. Белов, *Редкоземельные магнетики и их применение*, Наука, Москва (1980).
24. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).

- 25.** H. Gamari-Seale, H. Szymczak, I. O. Troyanchuk, and A. Hoser, *Physica B* **276–278**, 668 (2000).
- 26.** A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, V. D. Travkin, and A. M. Balbashov, *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 1139 (2001).
- 27.** C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- 28.** Z. Jirak, S. Vratislav, and J. Zajicek, *Phys. Stat. Sol. A* **52**, K39 (1979).
- 29.** J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
- 30.** J.-S. Zhou, H. Q. Yin, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **63**, 184423 (2001).