

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Et, 75.30.Cr

Ф.Н. Буханько, В.П. Дьяконов, Н.А. Дорошенко,
В.И. Каменев, В.А. Бородин

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
РЕШЕТКИ НА МАГНЕТИЗМ ДОПИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
С ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИМИ ИОНАМИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 6 мая 2003 года

Исследовалась T-x-фазовая диаграмма соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ для трех режимов допирования кальцием: слабого ($0 \leq x < x_c$), оптимального ($x_c < x \leq 0.4$) и сильного ($0.4 \leq x \leq 1.0$), где $x_c = 1/8$ – критическая концентрация примеси Ca. Установлено, что для $x < x_c$ кооперативное ян-теллеровское (ЯТ) искажение решетки при 300 К соответствует тетрагональному сжатию элементарной ячейки вдоль c-оси, тогда как для $x > x_c$ доминируют некогерентные разупорядоченные деформации кислородных октаэдров. Концентрационный фазовый переход от упорядоченного распределения ЯТ-искажений к разупорядоченному сопровождается резким изменением температурных и концентрационных зависимостей магнитных свойств $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -образцов, что подтверждает тесную связь магнитных свойств этих соединений с динамикой ЯТ-искажений кислородных октаэдров. Предполагается, что с ростом концентрации примеси Ca вблизи критической концентрации $x_c = 1/8$ происходит фазовый переход от квазидвумерного ферромагнетизма к трехмерному.

1. Введение

Известно, что свойства основного состояния допированных манганитов $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R = La, Pr, Nd; A = Ca, Sr, Ba) во многом определяются конкуренцией между магнитным, орбитальным и зарядовым упорядочением. При нулевой и малой концентрациях x примеси e_g -орбитали ионов Mn^{3+} гибридизованы с p-орбиталями кислорода и принимают участие в кооперативном ЯТ-искажении MnO_6 -октаэдров [1]. Это приводит к появлению при достаточно низких температурах кооперативного упорядочения e_g -орбиталей в базисной ab-плоскости. Рост концентрации примеси сопровождается увеличением концентрации p-носителей заряда (дырок), изменением зарядового состояния марганца, разрушением антиферромагнитного (АФМ) состояния и появлением ферромагнитного (ФМ) упорядочения спинов при температурах ниже критической температуры Кюри T_c . Различные экспери-

менты указывают на существование в манганитах очень богатой T - x -магнитной фазовой диаграммы с АФМ-, ФМ-, металлическими или диэлектрическими областями. В большинстве случаев эти фазы микроскопически неоднородны, особенно в областях с колоссальным магнетосопротивлением.

Существует большой класс магнитных веществ, в которых ЯТ-эффект играет весьма значительную роль, во многом определяя не только структуру, но и магнитные свойства. В свою очередь, обменное взаимодействие, столь важное для магнетизма, может в этих соединениях существенно повлиять на решетку, индуцируя структурные переходы. Соединения, содержащие ионы с орбитальным вырождением (ЯТ-ионы), имеют ряд свойств, отличающихся от свойств веществ с «обычными» ионами: их кристаллическая структура оказывается искаженной, в них часто наблюдаются структурные фазовые переходы, более сложной является и магнитная структура, во многих случаях они обладают аномально-сильной магнитной анизотропией и магнитострикцией. Для веществ с ЯТ-ионами характерны более низкая симметрия и наличие структурных переходов. Кристаллические и магнитные свойства концентрированных ЯТ-систем объясняются обычно на основе кооперативного эффекта Яна–Теллера (КЭЯТ) [2]. В таком подходе понижение симметрии решетки и одновременное коллективное упорядочение орбиталей связывают с упругим взаимодействием локальных деформаций вблизи различных центров. Поскольку значения соответствующих констант взаимодействия обычно неизвестны, предсказать конкретный вид упорядочения в рамках этой модели весьма трудно.

К.И. Кугель и Д.И. Хомский [3] впервые предложили альтернативный механизм кооперативного упорядочения d -орбиталей ЯТ-ионов, основанный на суперобменном взаимодействии, который позволил предсказать как магнитную структуру, так и ряд особенностей упорядочения вырожденных орбиталей в магнитных диэлектриках с ЯТ- d -ионами. Согласно этой модели понижение энергии, стимулирующее орбитальное упорядочение, зависит от характера заполнения орбиталей соседних центров и вызвано виртуальными переходами электрона с центра на центр. Авторы [3] считают, что упорядочение орбиталей и спинов ЯТ-ионов в магнитных диэлектриках с решеткой типа перовскита определяется совместным действием и конкуренцией двух основных механизмов – КЭЯТ и сверхобмена. В магнитных диэлектриках, где прямое перекрытие d -орбиталей соседних ионов мало, главным механизмом является косвенный обмен Крамерса–Андерсона, названный суперобменом или сверхобменом. Он сводится к тому, что перекрываются не атомные d -функции, а их суперпозиции с s - и p -функциями лигандов. При этом наиболее существенными оказываются два фактора: выигрыш в энергии за счет виртуальных переходов электронов с центра на центр, определяемый эффективным интегралом перехода, и кулоновское отталкивание электронов на одном центре.

Для значений $0.2 < x < 0.5$ манганиты проявляют дальнедействующее ферромагнитное упорядочение в низкотемпературной фазе, которое сопровождается резким уменьшением сопротивления ρ и «металлическим» поведением зависимости $\rho(T)$ при температурах ниже T_c . Такое необычное пове-

дение образцов принято описывать в рамках модели двойного обмена [4], согласно которой кубическое кристаллическое поле и связь Хунда в манганитах настолько велики, что три электрона располагаются на внутренних вырожденных t_{2g} -орбиталях ионов Mn^{3+} с эффективным спином $S_c = 3/2$, тогда как поведение четвертого валентного электрона на внешних e_g -орбиталях определяется во многом связью Хунда с внутренними электронами на t_{2g} -оболочке. Большая величина энергии связи приводит к тому, что вероятность прыжков дырок в e_g -оболочке между двумя соседними позициями Mn сильно зависит от взаимной ориентации эффективных спинов на внутренних орбиталях: она максимальна, если спины t_{2g} -электронов соседних ионов Mn параллельны друг другу, и минимальна, если они антипараллельны. В то же время прыжки дырок между соседними ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} повышают вероятность параллельной ориентации эффективных спинов S_c , что способствует появлению ФМ-упорядочения и резкому падению сопротивления при температурах ниже T_c .

В данной работе исследовано влияние сильного электрон-фононного взаимодействия на структуру и магнитные свойства допированных соединений $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Показано, что полученные нами экспериментальные результаты нельзя объяснить, оставаясь только в рамках модели двойного обменного взаимодействия.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Серия образцов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ с концентрацией примеси $0 \leq x \leq 0.1$ и шагом $\Delta x = 0.1$ была получена из высокочистых окислов La_2O_3 , $CaCO_3$ и металлического электролитического марганца, взятых в стехиометрических соотношениях. Смесь растворяли в разбавленной (1:1) азотной кислоте. Полученный раствор выпаривали до сухого продукта, а затем прокаливали на воздухе при $500\text{--}700^\circ\text{C}$, перетирали в ступке и повторно прокаливали при 900°C с целью окончательного удаления продуктов распада солей. По рентгеновским данным, эти операции еще не приводят к формированию кристаллической структуры манганитов, но они позволяют добиться гомогенного распределения компонентов. Поэтому полученные порошки прессовали в брикеты диаметром 15 mm и подвергали дополнительной термообработке в три этапа при температурах 1000, 1100 и 1150°C длительностью 10 h. Синтезированный порошок прессовали под давлением 10 kbar в диски диаметром 6 mm, толщиной 1.5 mm и спекали на воздухе при температуре 1150°C в течение 24 h с последующим снижением температуры со скоростью 60 grad/h. Полученные таблетки представляли собой однофазную (по рентгеновским данным) керамику.

Метод дифракции рентгеновских лучей в данной работе использовали для контроля гомогенности образцов, а также для установления особенностей в изменениях параметров решетки, вызванных изменениями стехиометрии образцов. Рентгенографические исследования проводили при 300 K на дифрактометре ДРОН-1.5 в излучении $Ni K_{\alpha 1+\alpha 2}$. Параметры a , b и c кристаллической решетки определяли по положению и характеру расщепления рефлекса

(321) псевдокубической решетки перовскита ($a_p \approx 3.9 \text{ \AA}$). Магнитную восприимчивость $\chi'_{ac}(T)$ измеряли резонансным методом в относительных единицах на частоте $f \cong 1 \text{ MHz}$ по изменениям частоты нагруженного образцом колебательного контура автодинного генератора в интервале температур 77–300 К в измерительном поле $h \approx 0.1 \text{ Oe}$. Критические температуры ферро- T_c и антиферромагнитного T_N фазовых переходов определяли соответственно по точке перегиба и максимуму кривых $\chi'_{ac}(T)$. Измерения намагнитченности производили на вибрационном магнитометре в интервале температур 4.2–300 К в диапазоне постоянных магнитных полей 0.005–1 Т.

2.1. Кристаллическая структура соединений
 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ при 300 °С

В данной работе было установлено, что кристаллическая структура соединений $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ изменяется с ростом концентрации x примеси Са от псевдотетрагональной фазы Т ($0 \leq x \leq 0.1$) с решеточными параметрами $a = b > c/\sqrt{2}$ к псевдокубическим фазам К' ($0.1 \leq x \leq 0.3$) и К ($0.3 \leq x \leq 1.0$) со средней постоянной решетки $a(x)$ элементарной ячейки типа перовскита (рис. 1). Эти три структурные фазы, по нашему мнению, соответствуют двум орторомбическим J ($0 \leq x \leq 0.1$), O ($0.1 \leq x \leq 0.3$) и одной ромбоэдрической R ($0.3 \leq x \leq 1.0$) фазам, обнаруженным ранее в $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [5], каждая из которых характеризуется различным типом малых искажений базисной структуры перовскита. Локальные искажения скомпонованы из трижды вырожденных вращательных мод Φ_x, Φ_y, Φ_z и дважды вырожденных ЯТ-активных мод Q_2, Q_3 . Согласно нашим данным, исходное соединение $LaMnO_3$ имеет относительно малое когерентное тетрагональное ЯТ-искажение $(c/\sqrt{2}a - 1) < 0$ элементарной ячейки с параметрами кристаллической решетки $a = b \cong 5.55 \text{ \AA}$

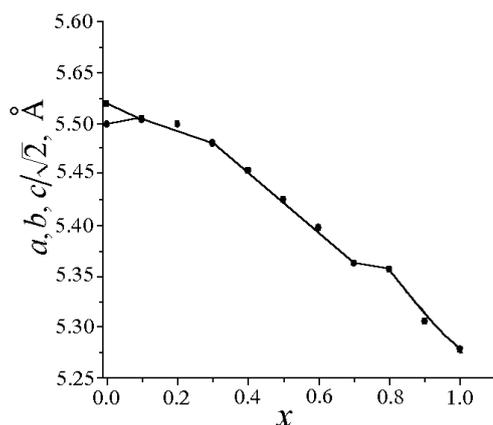


Рис. 1. Зависимость параметров кристаллической решетки a, b и $c/\sqrt{2}$ в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ от концентрации x примеси Са при 300 К

и $c/\sqrt{2} \cong 5.50 \text{ \AA}$, которое соответствует слабому сжатию элементарной ячейки вдоль c -оси. Абсолютная величина кооперативного ЯТ-искажения $|(c/\sqrt{2}a - 1)| \cong 0.01$ значительно меньше, чем наблюдается обычно в шпинелях и гранатах, содержащих ионы с орбитальным вырождением. Тетрагональное искажение решетки исчезает вблизи малой концентрации примеси Са $x \cong 0.1$. Для $x > 0.1$ постоянная псевдокубической решетки $a(x)$ линейно уменьшается с ростом x , но имеет различный наклон в фазах К' и К с резким изло-

мом вблизи $x \cong 0.3$. Предполагается, что при 300 К в фазе K' доминируют разупорядоченные локальные ЯТ-деформации кислородных $Mn^{3+}O_6$ -октаэдров, лежащие в ab -плоскости, тогда как в фазе K преобладают искажения решетки, вызванные поворотом MnO_6 -октаэдров, которые сопровождаются уменьшением угла между $Mn-O-Mn$ -связями. В псевдокубической фазе K обнаружена аномалия концентрационной зависимости параметра решетки $a(x)$ в виде узкого плато вблизи критического значения $x_c = 3/4$, соответствующего, согласно литературным данным, образованию суперструктуры зарядов в соединении $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [6].

Таким образом, мы установили три основные особенности концентрационной зависимости величины и характера распределения ЯТ-искажений в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ -соединениях при 300 К:

1) кооперативное ЯТ-искажение кристаллической решетки $|(c/\sqrt{2}a - 1)| \cong 0.01$ для $x = 0$ резко падает до нуля с ростом x вблизи критической концентрации $x_c \cong 0.1$;

2) в интервале концентраций примеси $0.1 \leq x \leq 0.3$ доминируют локальные неупорядоченные ЯТ-искажения кислородных $Mn^{3+}O_6$ -октаэдров;

3) при $x \geq 0.3$ влияние локальных ЯТ-деформаций кислородных октаэдров на изменения параметров кристаллической решетки незначительно: объем псевдокубической элементарной ячейки линейно уменьшается с ростом концентрации примеси Ca вследствие перехода части ионов марганца с зарядовым состоянием Mn^{3+} в ионы Mn^{4+} , имеющие значительно меньший радиус.

2.2. Фазовые переходы спинов в упорядоченное ФМ-состояние и состояние, подобное спиновому стеклу

Согласно полученным нами экспериментальным результатам, фазовый переход из высокотемпературной парамагнитной (ПМ) в низкотемпературную ФМ-фазу существенно отличается в образцах $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, синтезированных в режиме оптимального и слабого допирования. При оптимальном допировании температурная зависимость $\chi'_{ac}(T)$ вблизи критической температуры Кюри–Вейса $T_c(x)$ соответствует обычному фазовому переходу в ФМ-состояние в слабом магнитном поле для относительно узкого интервала концентрации примеси Ca $0.2 \leq x \leq 0.4$ в образцах с металлической проводимостью в низкотемпературной фазе. Этот интервал принято описывать в рамках модели двойного обменного взаимодействия за счет прыжков дырок между локализованными спинами ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Фазовый переход парамагнетик–ферромагнетик в режиме оптимального допирования сопровождается обычным резким увеличением восприимчивости вблизи критической температуры T_c до максимального значения вблизи T_{max} с последующим линейным по температуре уменьшением $\chi'_{ac}(T)$ (рис. 2). Такое уменьшение восприимчивости с понижением температуры обычно объясняют пиннингом ФМ-доменных стенок, который приводит к неполной намагниченности образцов в слабом переменном поле высокой частоты. Никаких других допол-

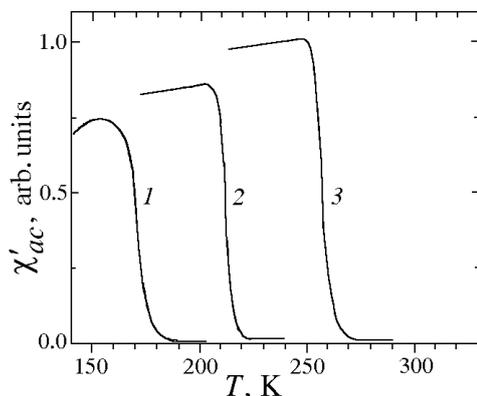


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi'_{ac}(T, x)$ в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в высокочастотном поле $h \approx 0.1$ Ое: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.2$; 3 – $x = 0.3$

нительных особенностей кривых $\chi'_{ac}(T)$ вблизи T_c в образцах с оптимальным допированием нами не было обнаружено.

В режиме слабого допирования соединения $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) сохраняют свойства изолятора при всех температурах, тогда как магнитная структура в низкотемпературной фазе может быть ФМ-, АФМ- или смешанной в зависимости от технологии получения образцов. В наших образцах в режиме слабого допирования реализовалось ФМ-состояние с критической температурой $T_c = 170\text{--}180$ К, слабо зависящей от концентрации примеси Са, вблизи которой магнитная восприимчивость резко возрастала от нуля до максимальной величины. Однако при температурах чуть ниже T_c поведение действительной компоненты магнитной восприимчивости в слабом измерительном поле 0.1 Ое сильно отличается от зависимости, характерной для обычного ферромагнетика: вместо линейного уменьшения $\chi'_{ac}(T)$ с понижением температуры мы наблюдали формирование широкого максимума восприимчивости, характерного для перехода в состояние спинового стекла с температурой «замерзания» спинов $T_f \cong 154$ К (рис. 2). Известно, что переход ферромагнетика в состояние спинового стекла происходит при наличии в образце конкуренции между ФМ- и АФМ-обменными

температурой $T_c = 170\text{--}180$ К, слабо зависящей от концентрации примеси Са, вблизи которой магнитная восприимчивость резко возрастала от нуля до максимальной величины. Однако при температурах чуть ниже T_c поведение действительной компоненты магнитной восприимчивости в слабом измерительном поле 0.1 Ое сильно отличается от зависимости, характерной для обычного ферромагнетика: вместо линейного уменьшения $\chi'_{ac}(T)$ с понижением температуры мы наблюдали формирование широкого максимума восприимчивости, характерного для перехода в состояние спинового стекла с температурой «замерзания» спинов $T_f \cong 154$ К (рис. 2). Известно, что переход ферромагнетика в состояние спинового стекла происходит при наличии в образце конкуренции между ФМ- и АФМ-обменными

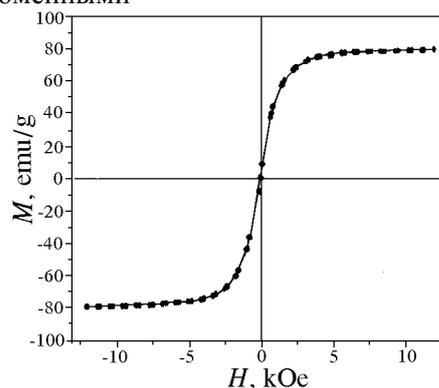
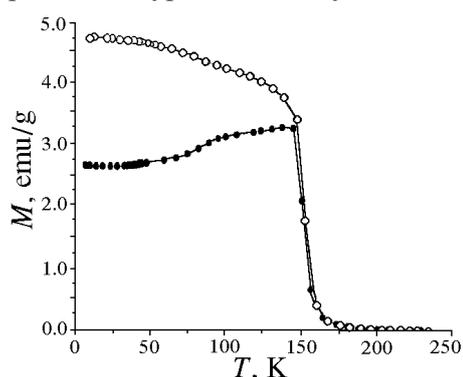


Рис. 3. Температурные зависимости ZFC- (—●—) и FC-намагниченности (—○—) LaMnO_3 в поле $H_{\text{ext}} = 50$ Ое

Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности LaMnO_3 при температуре 4.2 К

взаимодействиями. Поэтому появление характерного признака спинового стекла в образцах с малым количеством дырок, разрушающих АФМ-упорядочение спинов, представляется вполне возможным. Это предположение подтверждается также результатами проведенных нами в широком интервале температур и полей дополнительных исследований температурных и полевых зависимостей намагниченности LaMnO_3 в постоянном магнитном поле (рис. 3, 4). Как видно из рис. 3, температурная зависимость намагниченности $M(T)$ образца LaMnO_3 , полученная при его охлаждении в статическом внешнем магнитном поле $H_{\text{ext}} = 50$ Ое (FC-режим), существенно отличается от кривой $M(T)$, полученной при нагреве образца после его охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC-режим). Это явление наблюдалось ранее многими авторами, однако удовлетворительное объяснение причин резкого отличия кривых $M(T)$ нам не известно. Обращает на себя внимание необычная ступенька ZFC-кривой $M(T)$ при температурах ниже 100 К, а также резкое отличие кривых $M(T)$, снятых в ZFC-режиме, от температурной зависимости высокочастотной магнитной восприимчивости $\chi'_{\text{ac}}(T)$ вблизи 150 К (см. рис. 2). По-нашему мнению, перечисленные выше особенности кривых $\chi'_{\text{ac}}(T)$ и $M(T)$ свидетельствуют в пользу существования в низкотемпературной фазе исследованных нами образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) примеси необычного магнитного состояния, подобного спиновому стеклу с температурой «замерзания» спинов $T_f \cong 154$ К. Вместе с тем полевая зависимость $M(T)$ образца LaMnO_3 , измеренная при температуре 4.2 К (рис. 4), имеет вид, характерный для обычного ферромагнетика, что свидетельствует о незначительности примеси спин-глас-подобной фазы в образцах с $0 \leq x \leq 0.1$.

2.3. Орбитальное и зарядовое упорядочение в соединениях $La_{1-x}(Sr, Ca)_xMnO_3$ для концентраций примеси вблизи $x_c = 1/8$

Особенностью зарядового упорядочения в манганитах является то, что ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} выстраиваются регулярно в базисной ab -плоскости, тогда как ионы Mn^{3+} – вдоль c -оси. Упорядочение носителей зарядов в кристаллах происходит, если дальнедействующее кулоновское взаимодействие между носителями превышает их кинетическую энергию. Обычно упорядочение зарядов наблюдается или в низкоразмерных металлах, или в тех случаях, когда концентрация носителей составляет определенную часть (1/8, 1/3, 1/2 и т.д.) от числа узлов решетки в узкозонных проводниках. Большой интерес вызывают обнаруженные нами аномалии в концентрационных зависимостях $T_c(x)$, $\chi'_{ac}(x)$ и $\Delta T_c(x)$ вблизи критической концентрации примеси $x_c = 1/8$, соответствующей концентрационному фазовому переходу от упорядоченного распределения ЯТ-искажений решетки к разупорядоченному (рис. 5–7). Этот переход сопровождается резким изменением температурных и концентрационных зависимостей магнитных свойств $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, что подтверждает тесную связь магнитных свойств данных соединений с динамикой ЯТ-искажений кислородных октаэдров. Мы установили появление ряда новых особенностей магнитных свойств исследованных образцов для концентраций примеси $x \geq x_c$: исчезновение признаков АФМ-упорядочения спинов в низкотемпературной фазе, резкое увеличение производной $\partial T_c / \partial x$, мини-

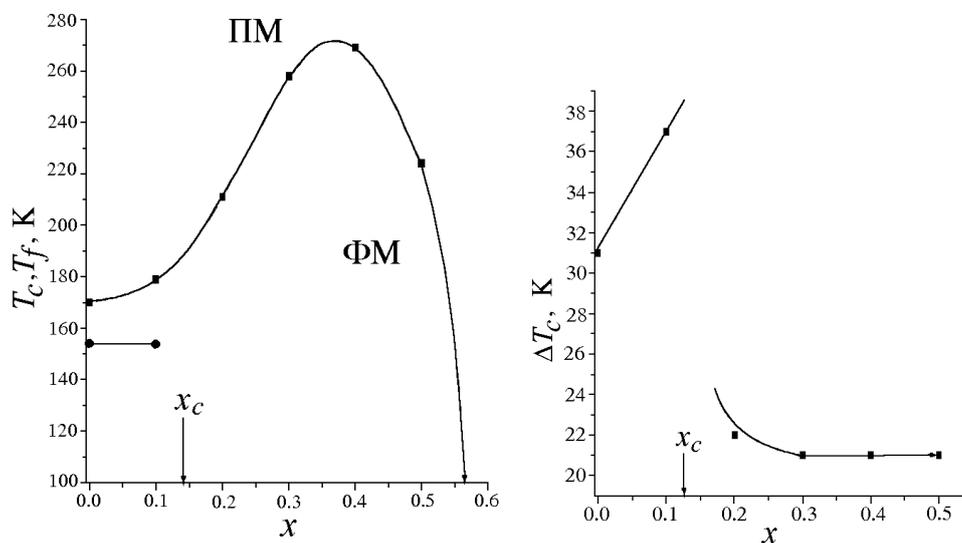


Рис. 5. Зависимости температур фазовых переходов в ФМ-состояние T_c и спин-стекольное состояние T_f от концентрации x примеси Ca

Рис. 6. Скачок зависимости ширины перехода в ФМ-состояние от концентрации примеси Ca вблизи критического значения $x_c = 1/8$

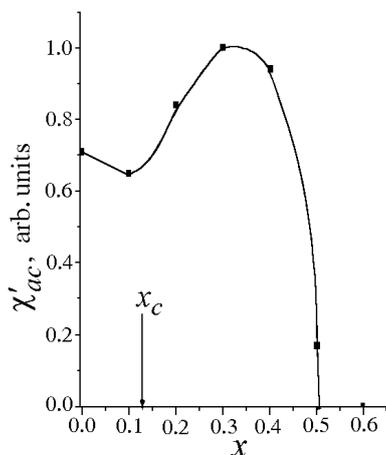


Рис. 7. Зависимость максимальной величины высокочастотной магнитной восприимчивости $\chi'_{ac}(T, x)$ в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ от концентрации x примеси Ca

– r^2)/(3 y^2 – r^2), при этом стабилизирован A -тип АФМ-взаимодействия в образце. Такая структура орбиталей и спинов характерна для Mn^{3+} оксида LaMnO_3 типа перовскита, который имеет свойства изолятора и проявляет свойства A -типа антиферромагнетика. В ab -плоскости e_g -орбитали поляризованы в чередующиеся $(3x^2 - r^2)$ - и $(3y^2 - r^2)$ -орбитали, что сопровождается наличием кооперативного ЯТ-искажения.

Без ЯТ-искажения как ФМ-, так и АФМ-состояния A -типа сопровождаются $(3x^2 - r^2)/(3y^2 - r^2)$ -поляризацией орбиталей со значительной примесью $(3z^2 - r^2)$. В этом случае энергия ФМ-состояния оказывается меньше, чем АФМ, так как ФМ-связь между спинами сильнее не только внутри ab -плоскостей, но и между плоскостями благодаря возникшей в отсутствие КЭЯТ поляризации орбиталей ионов Mn^{3+} . Если подавить ЯТ-искажение, то должен наблюдаться переход от антиферромагнетика A -типа к ферромагнетик. Как показано в [11], такой фазовый переход ожидается для отношения $(pd\sigma)_s/(pd\sigma)_l \approx 1.4$, где $(pd\sigma)_s$ и $(pd\sigma)_l$ – интегралы переноса для короткой и длинной Mn-O -связей соответственно. Подавление КЭЯТ в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ допированием дырками приводит к ферромагнетизму образцов. Ширина энергетической щели для ФМ-состояния меньше, чем для АФМ, она уменьшается с ростом допирования и обращается в нуль при исчезновении КЭЯТ. Это говорит о том, что металлизация $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ связана с изменениями спиновой и орбитальной поляризации, индуцированной допингом дырок.

Ранее в режиме слабого допирования вблизи $x_c = 1/8$ было обнаружено существование в манганитах ФМ-диэлектрического состояния, что противоречит модели двойного обмена. Электросопротивление монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $x \approx 0.12$ вначале уменьшается при температурах ниже T_c ,

мум магнитной восприимчивости $\chi'_{ac}(x)$ вблизи x_c , резкое уменьшение ширины $\Delta T_c(x)$ фазового перехода из ПМ- в ФМ-состояние.

Известно, что исходное соединение LaMnO_3 сохраняет свойства изолятора при всех температурах, тогда как магнитная структура в низкотемпературной фазе может быть ФМ, АФМ или смешанной в зависимости от малых изменений отношения La/Mn . Как видно из рис. 2, смешанное состояние существует в образцах, содержащих при 300 К T -фазу с кооперативным ЯТ-искажением кристаллической решетки ($x \leq 0.1$), которое стабилизирует АФМ-упорядочение спинов. Согласно [10] при наличии коллективного ЯТ-искажения поляризация орбиталей строго $(3x^2$

но при дальнейшем понижении температуры резко возрастает [12]. Согласно результатам исследования рассеивания нейтронов [5], рост сопротивления в этих соединениях при температурах ниже T_c вызван появлением дальнедействующего поляронного упорядочения. Однако в работе [10] методом дифракции нейтронов не было обнаружено коллективное зарядовое упорядочение в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $x = 0.12$, поэтому было высказано предположение, что низкотемпературная аномалия сопротивления вызвана орбитальным упорядочением. В то же время результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости, сопротивления и намагниченности монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $x_c = 1/8$ указывают на то, что низкотемпературное упорядоченное состояние зарядов стабилизируется приложением сильного внешнего магнитного поля [13]. Авторы объясняют это взаимодействием ЯТ-эффекта, магнетизма и зарядового упорядочения. Обнаруженные нами аномалии магнитных свойств вблизи фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик в образцах с $x \approx 1/8$ свидетельствуют о возможности появления локального динамического орбитального (зарядового) упорядочения при температурах вблизи T_c в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -соединениях.

В слабодопированных соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.2$) также существует низкотемпературное ферромагнитное диэлектрическое состояние, аналогичное рассмотренному выше [14]. Исследование диффузного рассеяния нейтронов в монокристаллах с примесью Ca $x = 0.15; 0.20; 0.25; 0.30$ позволило установить существование в них парных полярон-полярон корреляций, соответствующих короткодействующему упорядочению зарядов, которое сильно влияет на транспортные свойства. Длина когерентности корреляций поляронов в монокристаллах с диэлектрическими свойствами ($x = 0.15$ и 0.20), равная 12 \AA при 300 K , практически не изменялась с понижением температуры. В то же время длина когерентности в образцах с металлическими свойствами ($x = 0.25$ и 0.30) существенно возрастает с понижением температуры от значения $\sim 13 \text{ \AA}$ при 300 K до 28 \AA при температурах чуть выше T_c . Таким образом, согласно [15] в образцах с малой примесью Ca ($x = 0.15$ и 0.20) при понижении температуры отсутствуют признаки развития дальнедействующего поляронного или зарядового упорядочения. Диэлектрические свойства образцов с малым уровнем допирования, по-видимому, обусловлены формированием в низкотемпературной фазе разупорядоченного (стекольного) состояния поляронов [16], вызванного фрустрацией АФМ-упорядочения спинов, характерного для LaMnO_3 , с кооперативным ЯТ-искажением MnO_6 -октаэдров. Существует ряд экспериментальных результатов [17], свидетельствующих о неустойчивости орбитального состояния e_g -электронов в низкотемпературных фазах слабодопированных манганитов, однако для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -соединений в настоящее время отсутствует ясность в понимании природы этой неустойчивости.

Таким образом, обнаруженное нами расслоение слабодопированных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ на ФМ-, АФМ- и спин-стекольную микрофазы тесно связано с существованием в низкотемпературной фазе микрообластей с различной степенью фрустрации АФМ-упорядочения спинов, характерного для

LaMnO_3 , с кооперативным ЯТ-искажением MnO_6 -октаэдров. Появление в образцах признаков кластеров с магнитными свойствами, подобными свойствам спинового стекла, по-видимому, вызвано формированием разупорядоченного (стекольного) состояния d -орбиталей ионов Mn^{3+} . В температурных зависимостях $\chi'_{ac}(T)$ и $M(T)$ мы не обнаружили каких-либо признаков появления в низкотемпературной фазе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -соединений ФМ-упорядочения орбиталей.

Выявленные нами отличия фазового перехода в ФМ-состояние в образцах, синтезированных в режиме слабого и оптимального допирования, можно объяснить выравниванием рельефа локального адиабатического ЯТ-потенциала ионов Mn^{3+} , индуцированного исчезновением КЭЯТ. При этом в основное состояние e_g -электронов примешивается $(3z^2 - r^2)$ -орбитальное состояние, за счет чего происходит переход от квазидвумерного ферромагнетизма к трехмерному, что сопровождается резким изменением характерных параметров перехода в ФМ-состояние.

2.4. Двойной фазовый переход ферромагнетик–антиферромагнетик, индуцированный зарядовым упорядочением в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Наибольший интерес представляют результаты проведенного нами исследования температурной зависимости высокочастотной восприимчивости $\chi'_{ac}(T)$ в соединении $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, в котором в низкотемпературной фазе возникает состояние с коллективным зарядовым упорядочением [9]. В узком интервале концентраций примеси вблизи $x_c = 1/2$ наблюдается конкуренция двух типов магнитного порядка, которая сопровождается появлением неоднородного распределения носителей заряда, связанного с их локализацией и упорядочением. Особенностью зарядового упорядочения в манганитах является то, что ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} выстраиваются регулярно в базисной ab -плоскости, тогда как ионы Mn^{3+} – вдоль c -оси. Упорядочение носителей зарядов в кристаллах происходит, если дальнедействующее кулоновское взаимодействие между носителями превышает их кинетическую энергию. При концентрации примеси вблизи $x_c = 1/2$ в манганитах существует метастабильная фаза с упорядочением заряда ионов марганца при температурах ниже T_c , вызванная периодической локализацией дырок на марганце, что приводит к образованию статической волны зарядовой плотности. В данной неустойчивой фазе существует сильная конкуренция между непроводящим основным состоянием антиферромагнетик–изолятор и состоянием ферромагнетик–металл. Этой конкуренцией можно управлять с помощью внешних воздействий (давления, магнитного поля). Фазовые переходы с зарядовым и орбитальным упорядочением наблюдались в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ многими исследователями для концентраций примеси вблизи $x = 0.5$. Зарядовое упорядочение было также обнаружено в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и при более высоком уровне допирования для определенных концентраций примеси $x = 1/2, 2/3, 3/4$ [6].

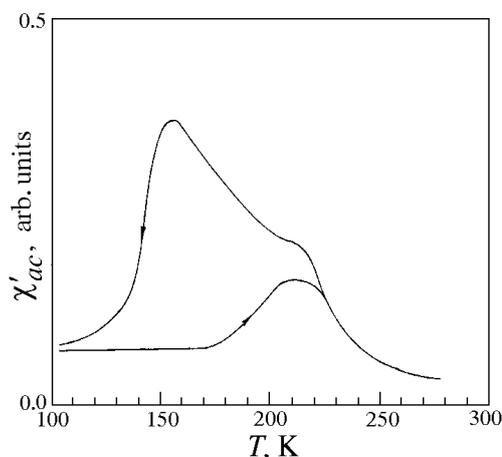


Рис. 8. Температурный гистерезис высокочастотной магнитной восприимчивости $\chi'_{ac}(T, x)$ в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ в поле $h \approx \approx 0.1$ Oe

В наших экспериментах переход в состояние с зарядовым упорядочением в образце $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ проявлялся в аномальном поведении магнитной восприимчивости $\chi'_{ac}(T)$ в низкотемпературной фазе (рис. 8). При охлаждении мы наблюдали вначале «размазанный» переход в ФМ-состояние с $T_c \approx 224$ K, который при более низких температурах сменяется на переход в АФМ-состояние в виде пика $\chi'_{ac}(T)$ вблизи $T_N \approx 155$ K с последующим резким падением магнитной восприимчивости до величины, близкой к нулю. При нагреве пик $\chi'_{ac}(T)$ был обнаружен при более

высокой критической температуре $T_N \approx 218$ K.

Таким образом, метастабильное состояние с зарядовым упорядочением типа волны зарядовой плотности существует в низкотемпературной фазе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в очень узком интервале концентраций примеси Ca вблизи $x = 0.5$. Фазовый переход в это состояние является фазовым переходом первого рода и сопровождается гигантским температурным гистерезисом высокочастотной магнитной восприимчивости образцов.

3. Заключение

Результаты проведенного нами исследования магнитной T - x -фазовой диаграммы гомогенных по рентгеновским данным образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -керамики свидетельствуют о существовании тесной взаимосвязи магнитных свойств этих соединений с динамикой ЯТ-искажений кислородных октаэдров Mn^{3+}O_6 . Обнаруженное нами расслоение слабодопированных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ на ФМ-, АФМ- и спин-стекольную микрофазы тесно связано с существованием в низкотемпературной фазе областей с различной степенью фрустрации АФМ-упорядочения спинов, характерного для LaMnO_3 с кооперативным ЯТ-искажением MnO_6 -октаэдров.

Появление в образцах признаков формирования кластеров с магнитными свойствами, подобными свойствам спинового стекла, по-видимому, вызвано возникновением разупорядоченного (стекольного) состояния d -орбиталей ионов Mn^{3+} . Мы не обнаружили в температурных зависимостях $\chi'_{ac}(T)$ и $M(T)$ каких-либо признаков появления в низкотемпературной фазе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -соединений ФМ-упорядочения орбиталей.

Выявленные нами отличия фазового перехода в ФМ-состояние в образцах, синтезированных в режиме слабого и оптимального допирования, можно

объяснить выравниванием рельефа локального адиабатического потенциала ЯТ-ионов Mn^{3+} , индуцированного исчезновением КЭЯТ. При этом к основному состоянию e_g -электронов примешивается $(3z^2 - r^2)$ -орбитальное состояние, за счет чего происходит переход от квазидвумерного ферромагнетизма к трехмерному, что сопровождается резким изменением характерных параметров перехода в ФМ-состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Украины (проект № 2М/736–2001).

1. *A. Lanzara, N.L. Saini, M. Brunelli, F. Natali, A. Bianconi, P.G. Radaelli, S.W. Cheong*, Phys. Rev. Lett. **81**, 878 (1998).
2. *З.А. Казей, П. Новак, В.И. Соколов*, ЖЭТФ **23**, 1483 (1982).
3. *К.И. Кугель, Д.И. Хомский*, УФН **136**, 621 (1982).
4. *C. Zener*, Phys. Rev. **10**, 403 (1951); *P.W. Anderson, H. Hasegawa*, Phys. Rev. **100**, 675 (1955); *P.-G. de Gennes*, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
5. *Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, S. Katano*, Phys. Rev. Lett. **77**, 904 (1996).
6. *J.L. Martinez, A. de Andres, M. Garcia-Hernandez, C. Prieto, J.M. Alonso, E. Herrero, J. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi*, JMMM **196–197**, 520 (1999).
7. *A.J. Millis, Boris I. Shraiman, R. Mueller*, Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996).
8. *H. Röder, Jun Zang, A.R. Bishop*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1356 (1996).
9. *P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.W. Cheong*, Phys. Rev. **B55**, 3015 (1997).
10. *Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, S. Maekawa*, Phys. Rev. Lett. **82**, 4328 (1999).
11. *T. Mizokava, A. Fujimori*, Phys. Rev. **B51**, 12880 (1995).
12. *A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura*, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
13. *S. Uhlenbruck, R. Teipen, R. Klingeler, B. Büchner, O. Friedt, M. Hücker, H. Kierspel, T. Niemöller, L. Pinsard, A. Revcolevschi, R. Gross*, Phys. Rev. Lett. **82**, 185 (1999).
14. *P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.W. Cheong*, Phys. Rev. Lett. **75**, 336 (1995).
15. *P. Dai, J.A. Fernandez-Baca, N. Wakabayashi, E.W. Plummer, Y. Tomioka, Y. Tokura*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2553 (2000).
16. *M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi*, Phys. Rev. Lett. **81**, 1957 (1998).
17. *P. Papavassiliou, M. Belesi, M. Fardis, C. Dimitropoulos*, Phys. Rev. Lett. **87**, 177204-1 (2001).

*F.N. Bukhanko, N.A. Doroshenko, V.P. Dyakonov,
V.I. Kamenev, V.A. Borodin*

INFLUENCE OF CRYSTAL-LATTICE LOCAL DEFORMATIONS
ON MAGNETISM OF DOPED $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ COMPOUNDS
WITH JAHN-TELLER IONS

In this paper, the magnetic T - x phase diagram of doped $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ compounds was investigated by the methods of X-ray diffraction, magnetization in static magnetic field $M(T, x)$ and a high-frequency susceptibility $\chi'_{ac}(T, x)$ for three conditions of the calcium doping: low ($0 \leq x < x_c$), optimum ($x_c < x \leq 0.4$) and high ($0.4 \leq x \leq 1.0$), where $x_c = 1/8$ is the critical concentration of Ca impurity. It has been established that for $x < x_c$ the cooperative Jahn-Teller (JT) lattice distortion at 300 K corresponds to tetragonal compression of a unit cell along the c -axis, whereas for $x > x_c$ the incoherent disordered strains of oxygen octahedrons are predominant. There is the concentration phase transition from ordered distribution of the JT distortions to a distribution with the disordered local distortions of the Mn^{3+}O_6 octahedrons, which is accompanied with sharp changes of the temperature and concentration dependences of magnetic properties of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ samples. The obtained experimental results are evidence of a close relationship between the magnetic properties of these compounds and the JT distortions dynamics.

Fig. 1. Dependence of crystal lattice parameters a , b and $c/\sqrt{2}$ in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ on concentration δ of impurity Ca at 300 K

Fig. 2. Temperature dependence of magnetic susceptibility $\chi'_{ac}(T, x)$ in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ in a high-frequency field $h \approx 0.1$ Oe: 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0.2$; 3 - $x = 0.3$

Fig. 3. Temperature dependences of ZFC- (—●—) and FC-magnetization (—î—) of LaMnO_3 in a field $H_{ext} = 50$ Oe

Fig. 4. Field dependences of LaMnO_3 magnetization at temperature of 4.2 K

Fig. 5. Dependences of temperatures of phase transitions to a ferromagnetic (FM) state $T_c(\delta)$ and a spin-glass state $T_f(x)$ in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ on concentration δ of impurity Ca

Fig. 6. Jump in dependence of the width of transition to a FM-state of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ on concentration of impurity Ca near the critical value $x_c = 1/8$

Fig. 7. Dependence of the peak quantity of high-frequency magnetic susceptibility $\chi'_{ac}(T, x)$ in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ on concentration δ of impurity Ca

Fig. 8. A temperature hysteresis of a high-frequency magnetic susceptibility in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ in a field $h \approx 0.1$ Oe