

ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА КИСЛОРОДА НА МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТА $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($0 \leq \gamma \leq 0.30$) СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

*С. В. Труханов**, *И. О. Троянчук*, *Н. В. Пушкарев*

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

*Г. Шимчак***

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

Поступила в редакцию 2 марта 2002 г.

Проведено экспериментальное исследование кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств манганита со структурой перовскита $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($0 \leq \gamma \leq 0.30$) в зависимости от концентрации вакансий кислорода. Установлено, что соединение $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ стехиометрического состава ($\gamma = 0$) характеризуется кубической симметрией элементарной ячейки, которая не изменяется при увеличении дефицита кислорода вплоть до $\gamma = 0.30$. Обнаружено, что с уменьшением содержания кислорода соединение исследованного состава испытывает ряд последовательных магнитных фазовых превращений в основном состоянии: от ферромагнетика ($\gamma = 0$) через фазу кластерного спинового стекла ($\gamma = 0.15$) к антиферромагнетику ($\gamma = 0.30$) с наличием небольшой ферромагнитной компоненты. С увеличением дефицита кислорода удельное электрическое сопротивление образцов растет, приобретая активационный характер ($\gamma = 0.11$), а переход металл–полупроводник исчезает. Обнаружено, что магнитосопротивление соединения анион-дефицитных составов включает в себя 1) магнитосопротивление вблизи температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние и 2) магнитосопротивление при низких температурах. По мере возрастания величины γ пик магнитосопротивления при T_C исчезает ($\gamma = 0.11$), в то время как низкотемпературная часть магнитосопротивления сначала возрастает, достигая своего максимума равно примерно 34 % при $\gamma = 0.15$, а затем уменьшается. Выполненные исследования позволили построить магнитную фазовую диаграмму. Полученные экспериментальные данные могут быть интерпретированы в рамках сверхобменной теории магнитного упорядочения. Выдвинуто предположение, что косвенные обменные взаимодействия $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ являются положительными в орбитально-разупорядоченной фазе только в случае октаэдрической координации ионов марганца, в то время как для пентаэдрической (и менее) координации хотя бы одного из ионов Mn^{3+} это взаимодействие становится отрицательным.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особый интерес исследователей в области магнитных и магниторезистивных явлений привлекают замещенные манганиты редкоземельных элементов со структурой перовскита

$\text{Ln}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$, где Ln представляет трехвалентный редкоземельный ион, а D — двухвалентный щелочноземельный ион [1]. Интерес к этим соединениям обусловлен тем многообразием физических свойств, которое они проявляют. Манганиты способны сочетать в себе свойства металлов и диэлектриков, ионных и ковалентных кристаллов, систем с магнитным, орбитальным и зарядовым упорядочениями, а также могут претерпевать фазовое расслоение. Мно-

*E-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

**H. Szymczak, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, PL-02-668, Warsaw, Poland

гообразии этих свойств обусловлено тесной взаимосвязью орбитальных, зарядовых, спиновых и решеточных степеней свободы [2].

Манганиты со структурой перовскита представляют собой термодинамически устойчивые соединения из семейства Раддлсдена–Поппера с общей химической формулой $(\text{Ln}_{1-x}\text{D}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n \geq 1$) при $n = \infty$ [3]. Кристаллоструктурные, магнитные и электрические свойства этих соединений были достаточно полно изучены в начале 50-х годов прошлого столетия [4]. Голландские физики Йонкер и Ван Сантен обнаружили неожиданную корреляцию между электропроводностью и намагниченностью в соединении LaMnO_3 при замещении лантана ионами Ca^{2+} . Было установлено, что в интервале концентраций кальция $0.20 \leq x \leq 0.50$ это соединение не только становится сильным ферромагнетиком, но и проявляет проводимость металлического типа, наблюдаемую ниже температуры Кюри. Однако особый интерес к этим составам возник значительно позже — в начале 90-х годов — в результате открытия так называемого эффекта колоссального магнитосопротивления [5, 6] и, в большей степени, индуцированных магнитным полем фазовых переходов металл–полупроводник и зарядовый порядок–беспорядок [7]. Суть явления колоссального магнитосопротивления заключается в том, что сопротивление замещенных манганитов резко уменьшается в момент фазовых переходов в ферромагнитное состояние при наложении внешнего магнитного поля. Величина магнитосопротивления манганитов на много порядков превышает аналогичную величину для многослойных пленок и гранулированных систем, причем это наблюдается при комнатных температурах и в слабых магнитных полях [8]. Это обстоятельство привело к большим перспективам для практического применения манганитов.

Однако интерес к манганитам в настоящее время связан не только с возможными техническими приложениями эффекта колоссального магнитосопротивления, но и с тем, что эти соединения являются очень хорошим модельным объектом для изучения физики сильно коррелированных систем. В частности, большой интерес представляет, как уже отмечалось выше, тесная взаимосвязь орбитальных, зарядовых, спиновых и решеточных степеней свободы.

На данный момент наиболее полно изучено соединение LaMnO_3 . Это антиферромагнитный полупроводник с магнитной структурой А-типа [9]. Слабая ферромагнитная компонента обусловлена ан-

тисимметричным обменом Дзялошинского–Мория. Температура Нееля для этого состава равна примерно 140 К. Отметим, что магнитные свойства всех манганитов обусловлены спинами ионов марганца, так как их орбитальные магнитные моменты «заморожены» в кристаллическом поле анионов. Наличие ян-теллеровских ионов Mn^{3+} с электронной конфигурацией $t_{2g}^3 e_g^1$ ($S = 2$), входящих в состав соединения стехиометрического состава $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$, обуславливает O' -орторомбическую симметрию элементарной ячейки данного соединения. В октаэдрическом окружении кислорода d -оболочка иона Mn^{3+} расщепляется на дублет и триплет. Трехкратно вырожденный уровень t_{2g} полностью занят тремя электронами, тогда как двукратно вырожденный e_g содержит только один электрон. Такая высокоспиновая конфигурация обусловлена сильной хундовской обменной связью, ориентирующей спины всех электронов в одном направлении, t_{2g}^3 -электроны образуют локальный спин $S = 3/2$. Полагают, что e_g^1 -электроны локализованы на ионах марганца и не могут свободно перемещаться по кристаллической решетке.

Замещение La^{3+} , например, ионами Ca^{2+} формально приводит к появлению ионов Mn^{4+} с электронной конфигурацией t_{2g}^3 ($S = 3/2$). При значении концентрации ионов заместителя $x \sim 0.10$ наблюдается переход от O' -орторомбической симметрии элементарной ячейки к O -орторомбической, что обусловлено снятием статических кооперативных ян-теллеровских искажений [10]. При $x = 0.20$ наблюдается значительное увеличение спонтанной намагниченности и температуры магнитного упорядочения, а также переход к металлическому типу проводимости ниже T_C . Принято считать, что при этом e_g -электроны коллективизируются и могут свободно перемещаться по кристаллической решетке.

Для объяснения магнитных и электрических свойств замещенных манганитов в [11] была впервые предложена модель так называемого двойного обменного механизма, развитая более детально в [12]. Двойной обмен базируется на реальном переходе электрона с полузаполненной e_g -орбитали иона Mn^{3+} на свободную e_g -орбиталь Mn^{4+} . Такой перескок энергетически выгоден при параллельном расположении локальных спинов S ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , являющихся ближайшими соседями. Ферромагнитное упорядочение локальных спинов увеличивает вероятность перескоков e_g -электронов и способствует возникновению металлической проводимости в системе. Таким образом, двойной обмен «предпочитает» ферромагнетизм и металлический тип про-

димости. Однако некоторые исследователи полагают, что более приемлемой является модель сверхобменных взаимодействий [13]. Эта модель основана на виртуальном обмене электронов между ионами марганца и предсказывает анизотропный характер их обменных взаимодействий. Взаимодействие между ионами марганца зависит от ряда факторов, таких как длина связи Mn–O, угол связи Mn–O–Mn и величина отношения концентрации ионов разновалентного марганца [14]. Отметим, что, согласно теории сверхобмена, состояние ферромагнитного порядка может не коррелировать с поведением электропроводности. Несмотря на богатый накопленный материал о свойствах манганитов, природа происходящих в них магнитных и электрических процессов до сих пор непонятна и является предметом широкого обсуждения.

Изменять среднюю валентность ионов марганца можно различными методами [15]. Анализ литературных источников показывает, что из всех методов изменения отношения концентрации Mn^{i+}/Mn^{j+} ($i, j = 2, 3, 4$) влияние дефицита кислорода на магнитные и электрические свойства замещенных манганитов изучено наименее полно.

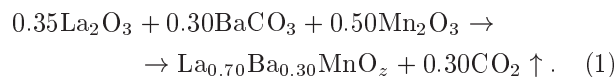
Следует отметить, что из всех соединений на основе переходных $3d$ -металлов манганиты обладают наиболее широкими возможностями изменения величины нестехиометрии по кислороду. Так, значение кислородного индекса для манганитов может изменяться от 2.5 [16] до 3.27 [17]. Намного меньшая степень нестехиометрии обнаружена для титанатов (от 3 до 3.08) и ванадатов (от 3 до 3.05), в то время как для хромитов и ферритов вообще фактически не обнаружено возможности отклонения от кислородной стехиометрии без разрушения структуры соединения. Такое поведение манганитов, возможно, является следствием намного большего, чем для других переходных $3d$ -металлов, изменения ионного радиуса при изменении окислительного состояния [18]. Этот факт позволяет широко использовать варьирование величины содержания кислорода для изменения отношения концентрации Mn^{i+}/Mn^{j+} .

В данной работе в качестве предмета исследования было выбрано соединение состава $La_{0.70}Ba_{0.30}MnO_3$. Ранее [19] было проведено исследование удельного электрического сопротивления, намагниченности и магниторезистивного эффекта соединения $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_z$ анион-дефицитного состава. Было установлено, что при уменьшении содержания кислорода z от 2.99 до 2.80 удельное сопротивление постепенно увеличивается и становится полупроводниковым по характеру поведения,

а температура перехода в магнитоупорядоченное состояние смещается вниз. Большая величина магнитосопротивления наблюдалась в широком температурном интервале для всех образцов, за исключением образца с $z = 2.80$. Однако определение температуры магнитного перехода было проведено в довольно сильном магнитном поле 5 кЭ, а структурные данные представлены недостаточно полно. В настоящей работе приведены экспериментальные данные детального исследования кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств соединения $La_{0.70}Ba_{0.30}MnO_{3-\gamma}$ анион-дефицитного состава. Вместе с тем, надо отметить, что манганиты довольно чувствительны к величине замещения [20], поэтому исследование влияния дефицита кислорода на магнитные и электрические свойства $La_{0.70}Ba_{0.30}MnO_{3-\gamma}$, где $0 \leq \gamma \leq 0.30$, представляет несомненный интерес.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Керамический образец $La_{0.70}Ba_{0.30}MnO_3$ был получен по обычной керамической технологии. Оксиды La_2O_3 и Mn_2O_3 и карбонат $BaCO_3$ (особо чистый) были взвешены в соответствии со следующим соотношением катионов $Ln : Ba : Mn = 0.70 : 0.30 : 1$ и тщательно перемешаны. Полученная смесь перетиралась в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта. Так как оксид лантана достаточно гигроскопичен, перед взвешиванием La_2O_3 был отожжен на воздухе при $1000^\circ C$ в течение 2 ч для удаления влаги и углекислого газа. Полученная таким образом смесь оксидов лантана и марганца, а также карбоната бария была спрессована в таблетку диаметром 2 см и высотой 1.5 см. Далее эта таблетка была отожжена на воздухе при $1100^\circ C$ в течение 2 ч с последующим перемальванием. Окончательно синтез был проведен на воздухе при $1550^\circ C$ в течение 2 ч. Уравнение химической реакции получения замещенного манганита лантана можно представить в виде

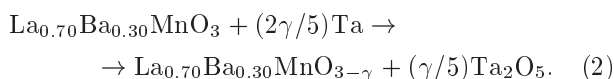


Образец размещался на платиновой подложке. Для получения состава с содержанием кислорода, близким к стехиометрическому, образец был охлажден до комнатной температуры со скоростью $100^\circ C/ч$. Известно, что сильно замещенные составы ($x > 0.30$), полученные по такой технологии, ха-

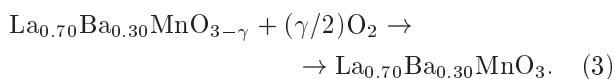
рактируются концентрацией кислорода, близкой к стехиометрической [21].

Рентгенографический анализ синтезированного образца был проведен на дифрактометре ДРОН-3 в K_α -излучении хрома при комнатной температуре в интервале углов $30^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$. Для отфильтровывания K_β -излучения применялся графитовый монохроматор. Величина содержания кислорода была определена термогравиметрическим анализом (ТГА). Согласно нашим исследованиям, синтезированный на воздухе образец был стехиометрическим по кислороду.

Восстановленные составы $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($\gamma = 0.05, 0.11, 0.15, 0.18, 0.20, 0.30$) были получены методом топотактических реакций. Образцы помещались в откачанные ($P \sim 10^{-4}$ Па) кварцевые ампулы вместе с определенным количеством металлического тантала, который использовался как поглотитель кислорода. Кварцевые ампулы выдерживались при 900°C в течение 10 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{ч}$. Уравнение химической реакции восстановления выглядит следующим образом:



Содержание кислорода для восстановленных образцов было определено методом взвешивания образцов до и после восстановления по изменению массы. Для того чтобы уменьшить относительную погрешность измерения содержания кислорода, обычно в кварцевую ампулу помещался образец массой 2–3 г. При этом условии погрешность не превышала 0.3%. Восстановленные образцы были подвергнуты переоксидации на воздухе при 900°C в течение 5 ч. Эта реакция может быть описана уравнением



После переоксидации также проводился контроль содержания кислорода методом взвешивания. Эти исследования показали, что точность определения кислородного индекса равна ± 0.01 .

Исследования намагниченности были проведены на коммерческом вибрационном магнитометре ОИ-3001 в интервале температур 4–400 К. Температура Кюри определялась как температура резкого убывания намагниченности в достаточно слабом магнитном поле 100 Э. Измерения электрического

сопротивления были выполнены на хорошо спеченных образцах без видимых макротрещин с размерами $10 \times 2 \times 2$ мм³ стандартным четырехточечным методом в интервале температур 77–370 К. Магнитосопротивление рассчитывалось в соответствии с формулой

$$MR[\%] = \{[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)\} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где MR — отрицательное изотропное магнитосопротивление, выраженное в процентах, $\rho(H)$ — удельное электросопротивление в магнитном поле 9 кЭ, $\rho(0)$ — удельное электросопротивление в нулевом магнитном поле. Направление электрического тока совпадало с длинной стороной образцов. Магнитное поле было приложено параллельно электрическому току в образце.

Величина энергии активации была рассчитана в соответствии с уравнением

$$E_{ac} = 2k_B [\partial(\ln \rho)/\partial(T^{-1})], \quad (5)$$

где E_{ac} — энергия активации, k_B — постоянная Больцмана, ρ — удельное электросопротивление.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Идеальная элементарная ячейка перовскита обладает кубической симметрией с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Однако соединения со структурой кубического перовскита встречаются довольно редко. Обычно кристаллическая решетка перовскита искажена в результате 1) несоответствия размеров катионов размерам занимаемых ими пор и 2) эффекта Яна–Теллера. Переход к минимуму свободной энергии в первом случае достигается за счет кооперативного поворота кислородных октаэдров. При повороте вокруг оси [100] исходной кубической ячейки возникают тетрагональные искажения ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma$), вокруг оси [110] — орторомбические ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma$), вокруг оси [111] — ромбоэдрические ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$). Во втором случае искажения возникают в результате снятия вырождения электронных e_g -уровней ян-теллеровских ионов Mn^{3+} в октаэдрическом поле анионов кислорода [8].

Согласно данным порошкового рентгеноструктурного анализа, синтезированное вещество состава $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ обладает структурой перовскита с кубической симметрией элементарной ячейки. Известно, что оксидные соединения имеют структуру

Величина фактора толерантности Гольдсмита (t) и параметры (a , V) элементарной ячейки образцов $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($\gamma = 0.05, 0.11, 0.15, 0.18, 0.20, 0.30$), рассчитанные в предположении кубической симметрии

	t , Å	a , Å	V , Å ³
$\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$	0.9970	3.910	59.79
$\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.95}$	0.9912	3.916	60.04
$\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.89}$	0.9842	3.923	60.38
$\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$	0.9796	3.928	60.61
$\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.82}$	0.9722	3.933	60.84
$\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$	0.9673	3.935	60.93
$\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.70}$	0.9435	3.947	61.51

Примечание. Ионные радиусы взяты из работы [23]: $r[\text{La}^{3+}(12)] = 1.36$ Å, $r[\text{La}^{3+}(10)] = 1.27$ Å, $r[\text{Ba}^{2+}(12)] = 1.61$ Å, $r[\text{Ba}^{2+}(10)] = 1.52$ Å, $r[\text{Mn}^{2+}(6)] = 0.90$ Å, $r[\text{Mn}^{3+}(6)] = 0.645$ Å, $r[\text{Mn}^{3+}(5)] = 0.580$ Å, $r[\text{Mn}^{4+}(6)] = 0.530$ Å.

перовскита, если значение фактора толерантности Гольдсмита [22] t , который определяется как:

$$t = \frac{\langle r(A) \rangle + \langle r(O) \rangle}{\sqrt{2} (\langle r(B) \rangle + \langle r(O) \rangle)} \quad (6)$$

(где $\langle r(A) \rangle$, $\langle r(B) \rangle$ и $\langle r(O) \rangle$ — соответственно средние ионные радиусы ионов в А- и В-позициях перовскита ABO_3 и кислорода), лежит в пределах $0.82 < t < 1.02$.

При более низких значениях t образуется структура ильменита, при более высоких — кальцита или арагонита. Значения t для полученных составов даны в таблице. На полученных рентгенограммах не было обнаружено признаков наличия каких-либо других примесных фаз (рис. 1). Было установлено, что с увеличением дефицита кислорода для соединения $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ тип симметрии элементарной ячейки не изменился вплоть до величины $\gamma = 0.30$. Однако соответствующие рентгеновские рефлексы смещены в сторону меньших углов, что соответствует увеличению объема элементарной ячейки с ростом γ . Параметры даны в таблице. При удалении анионов кислорода из кристаллической решетки перовскита одновременно происходит несколько процессов: 1) появление вакансий на позиции аниона, 2) уменьшение координационного числа катионов и 3) уменьшение среднего окисленного состоя-

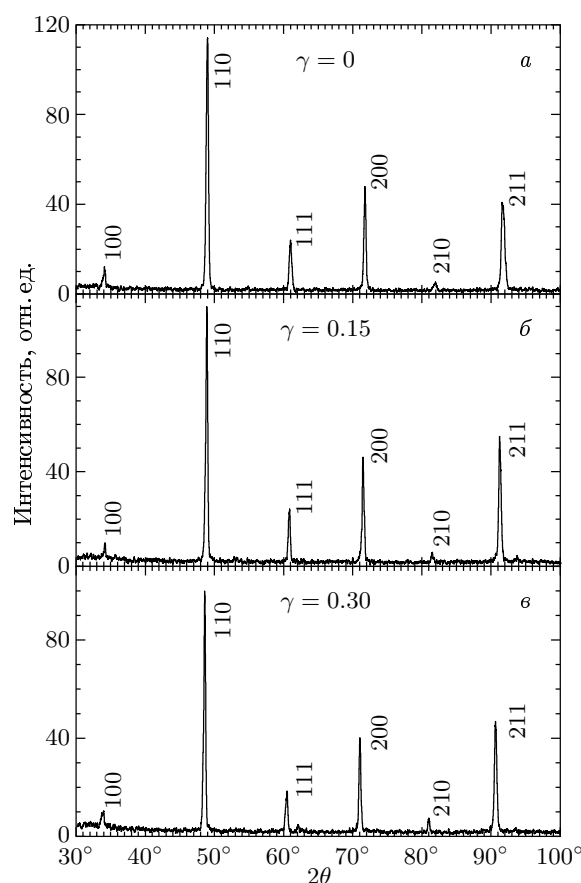


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы образцов $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ с $\gamma = 0$ (а), 0.15 (б), 0.30 (в), полученные при комнатной температуре

ния ионов марганца. Два первых процесса должны вести к уменьшению параметров элементарной ячейки, в то время как третий — к увеличению. Известно, что ионный радиус Mn^{i+} больше, чем Mn^{j+} при $i < j$ для одной и той же координации. Например, ион Mn^{3+} имеет радиус 0.645 Å, а Mn^{4+} — 0.530 Å в октаэдрической координации [23]. Таким образом, увеличение объема элементарной ячейки можно объяснить переходом ионов марганца в состояние с более низкой степенью окисления.

Для исследования магнитных свойств полученных соединений были выполнены измерения температурной зависимости намагниченности после охлаждения в нулевом поле (zero field cooling, ZFC) и после охлаждения в достаточно слабом поле 100 Э (field cooling, FC) (рис. 2), а также полевой зависимости при температуре 6 К (рис. 3). Соединение стехиометрического состава $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ является ферромагнетиком с температурой Кюри 350 К и величиной спонтанного магнитного момента рав-

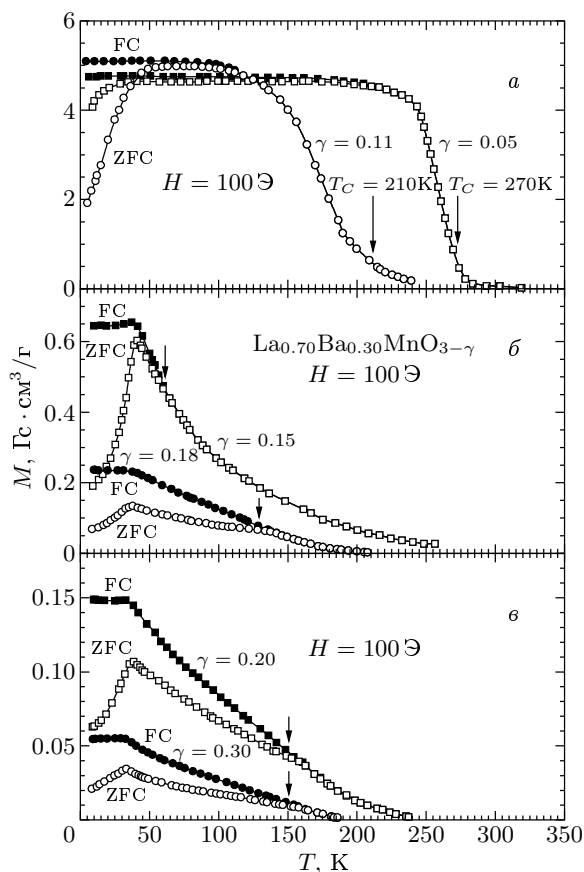


Рис. 2. Зависимость намагниченности от температуры после охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC) (светлые символы) и в магнитном поле 100 Э (FC) (темные символы) для образцов $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ при различных γ . Стрелки указывают на критические температуры магнитных переходов

ной примерно $3.6\mu_B$ на один ион марганца. При возрастании концентрации вакансий кислорода температура Кюри постепенно уменьшается до 210 К для $\gamma = 0.11$. Вместе с этим уменьшается и спонтанный момент до $2.3\mu_B$ на один ион марганца для $\gamma = 0.11$, что значительно ниже ожидаемого значения около $3.92\mu_B$ в случае полностью ферромагнитного упорядочения спинов марганца, если предположить, что $\mu(\text{Mn}^{3+}) = 4\mu_B$ и $\mu(\text{Mn}^{4+}) = 3\mu_B$. Зависимости ZFC- и FC-намагниченностей от температуры незначительно различаются для соединений в интервале $0 \leq \gamma \leq 0.11$. Такое поведение намагниченности указывает на то, что в рассматриваемом интервале сохраняется дальний ферромагнитный порядок.

Для $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ наблюдается резкое изменение магнитного состояния: ZFC-намагничен-

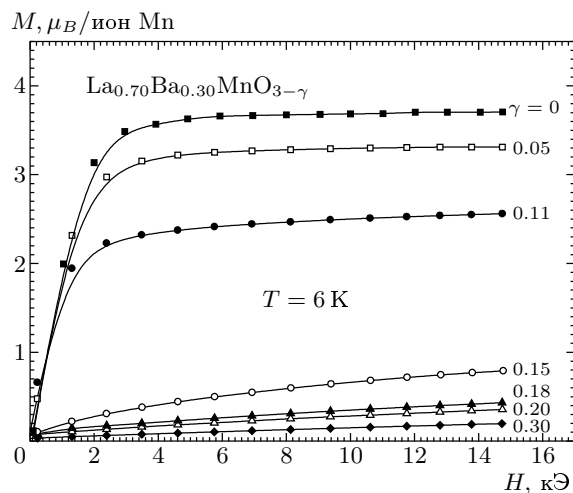


Рис. 3. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля при температуре 6 К для образцов $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ при различных γ

ность возрастает до максимального значения при 40 К, а затем плавно уменьшается до нуля, в то время как FC-намагниченность постоянна при низких температурах. Величина спонтанного момента для соединения с $\gamma = 0.15$ равна примерно $0.3\mu_B$ на один ион марганца. Следует отметить, что $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ содержит только ионы Mn^{3+} . Такая низкая величина спонтанного момента соответствует, вероятнее всего, неоднородному магнитному состоянию, которое представляет собой совокупность антиферромагнитно и ферромагнитно упорядоченных кластеров. Конкуренция во взаимодействии между этими кластерами может привести к состоянию кластерного спинового стекла [24]. Отметим также, что температура 40 К типична для состояния типа кластерного спинового стекла в манганитах [25]. Это температура замерзания магнитных моментов кластеров T_f .

Для образцов из интервала $0.15 < \gamma \leq 0.30$ наблюдаются аналогичные магнитные свойства. Область перехода в парамагнитное состояние остается достаточно широкой. Интересно, что температура расхождимости ZFC- и FC-кривых постепенно возрастает с увеличением γ . Так, для $\gamma = 0.15$ эта температура равна 60 К, а для $\gamma = 0.30$ составляет 150 К.

Зависимости удельного электрического сопротивления и магнитосопротивления от температуры для восстановленных образцов $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ представлены на рис. 4. Образцы с $\gamma = 0$ и 0.05 проявляют классическое поведение электросопротивления, характерное для вырожденных магнитных по-

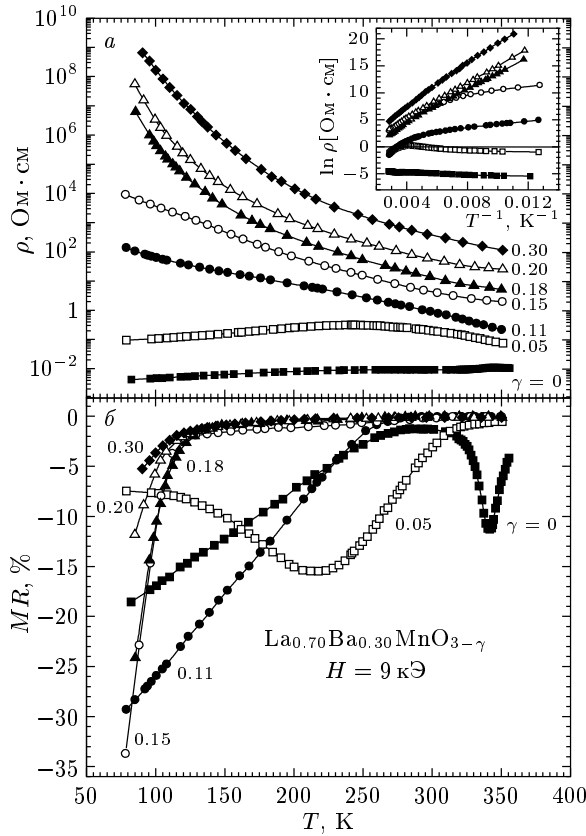


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления (а) и магнитосопротивления (б), измеренные во внешнем магнитном поле 9 кЭ для образцов $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ при различных γ . Вставка демонстрирует зависимость логарифма удельного электрического сопротивления от обратной температуры для тех же образцов

лупроводников с переходом металл–полупроводник ниже T_C и пиком магнитосопротивления, достигающим около 15 %. Рост магнитосопротивления с понижением температуры для стехиометрического состава ($\gamma = 0$), по-видимому, обусловлен межгранульными эффектами, как и в других поликристаллических манганитах.

Образцы из интервала $0.11 \leq \gamma \leq 0.30$ демонстрируют активационный характер электрического сопротивления, которое непрерывно возрастает с уменьшением температуры. Отметим, что при низких температурах удельное электросопротивление образцов из рассматриваемого интервала удовлетворительно описывается уравнением $\ln \rho \propto T^{-1}$ (см. также вставку на рис. 4). Магнитосопротивление образцов из интервала $0.11 \leq \gamma \leq 0.30$ коррелирует с отсутствием каких-либо аномалий электросопротив-

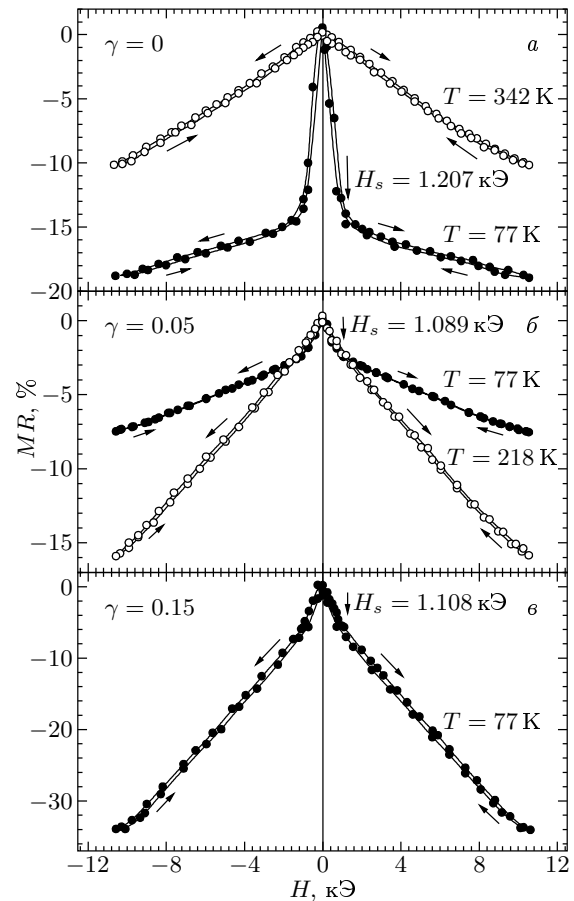


Рис. 5. Полевые зависимости магнитосопротивления для образцов $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ при различных γ и температурах. Стрелки указывают направление измерения

ления вблизи температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние. Ниже этой температуры магнитосопротивление начинает постоянно возрастать вплоть до температуры жидкого азота и не имеет пика. С увеличением γ низкотемпературное магнитосопротивление сначала возрастает, достигая своего максимума около 34 % при $\gamma = 0.15$, а затем постепенно убывает примерно до 5 % при $\gamma = 0.30$. При комнатной температуре величина электросопротивления постоянно повышается с ростом γ .

Зависимость магнитосопротивления от приложенного магнитного поля для восстановленных образцов $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ представлена на рис. 5. Измерения были проведены при двух специально выбранных температурах: 1) температуре пика магнитосопротивления и 2) температуре жидкого азота. На рисунке видно, что полевая зависимость магнитосопротивления при температуре пика для об-

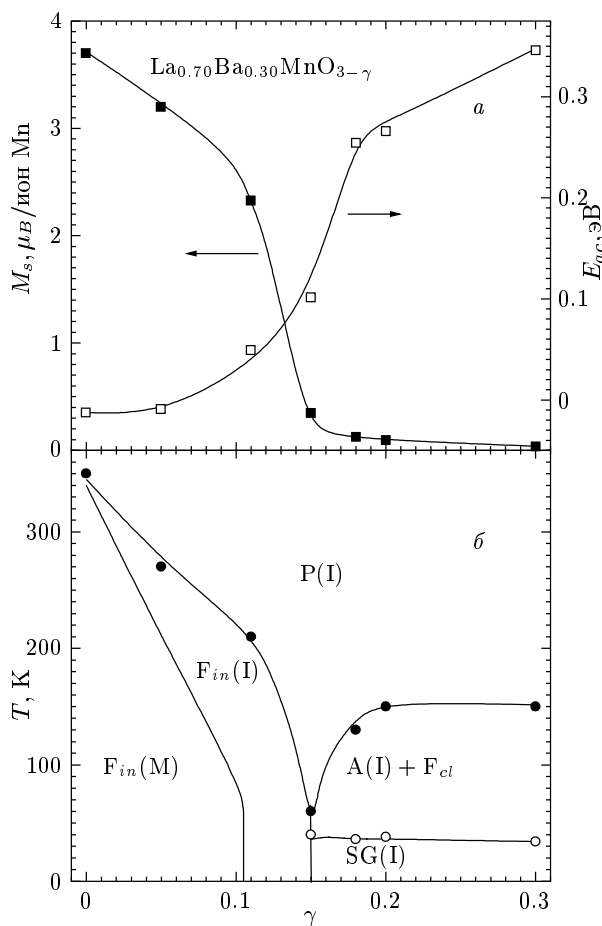


Рис. 6. Зависимости спонтанной намагниченности, определенной при 6 К, и энергии активации, определенной при 77 К, от концентрации вакансий кислорода (а) и гипотетическая магнитная фазовая диаграмма (б) для соединения $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$; $F_{in}(M)$ означает неоднородное ферромагнитное металлическое состояние, $F_{in}(I)$ — неоднородное ферромагнитное полупроводниковое состояние, $SG(I)$ — состояние типа кластерного спинового стекла с полупроводниковым типом проводимости, $A(I) + F_{cl}$ — антиферромагнетик с небольшим количеством ферромагнитных кластеров, $P(I)$ — полупроводниковый парамагнетик

разцов с $\gamma = 0, 0.15$ является линейной с небольшим гистерезисом. Зависимость магнитосопротивления при 77 К имеет другой вид. Магнитосопротивление быстро возрастает при небольших полях, а затем продолжает линейно расти с очень малой скоростью при увеличении поля. Для низкотемпературного магнитосопротивления также наблюдается небольшой гистерезис. Величина поля насыщения равна примерно 1.1 кЭ.

Выполненные исследования магнитных и элект-

рических свойств восстановленных образцов $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ позволили построить гипотетическую магнитную фазовую диаграмму (рис. 6).

Соединения с $\gamma = 0, 0.05$ и 0.11 демонстрируют резкий переход в парамагнитное состояние, а также постепенное уменьшение температуры магнитного упорядочения и спонтанного момента по мере увеличения γ . Энергия активации, напротив, возрастает. Эти соединения могут рассматриваться как неоднородные ферромагнетики. Образцы с $\gamma = 0.15, 0.18, 0.20$ и 0.30 проявляют свойства, типичные для кластерных спиновых стекол с температурой замерзания магнитных моментов кластеров около 40 К. Постепенное возрастание температуры, соответствующей началу расхожести ZFC- и FC-кривых, вероятнее всего, указывает на то, что температура Нееля антиферромагнитных взаимодействий, возникающих при восстановлении составов, возрастает с γ . Эти соединения представляют собой антиферромагнитную матрицу с небольшим количеством ферромагнитной фазы выше температуры 40 К. Самое резкое изменение магнитных и электрических свойств наблюдается для соединения $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Замещенные манганиты со структурой перовскита представляют интерес для экспериментального изучения 180-градусного катион-катионного косвенного обмена между ионами марганца через анионы кислорода, так как прямой обмен, так же как и 90-градусный катион-катионный косвенный обмен, в этих соединениях отсутствует [26].

Как было отмечено выше, для объяснения магнитных свойств замещенных манганитов Зинер разработал специальную теорию косвенных обменных взаимодействий через носители зарядов — двойной обмен. Для этого вида взаимодействия характерны ферромагнетизм и металлический тип проводимости. Однако существует много фактов, не нашедших объяснения в рамках теории двойного обмена [27].

Гуденаф сформулировал основные принципы теории сверхобмена — специфического типа косвенного обменного взаимодействия. Он предположил, что ферромагнетизм обусловлен не только сильным двойным обменом, но и спецификой обменных взаимодействий в системе ян-теллеровских ионов Mn^{3+} . Орбитальная конфигурация 3d-электронов в случае снятия статических ян-теллеровских искажений определяется положением ядер ионов марганца, т. е. должна наблюдаться корреляция между электрон-

ной конфигурацией и колебательными модами ядра, для того чтобы взаимодействия $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ стали ферромагнитными. Эта так называемая квазистатическая гипотеза Гуденафа, основанная на виртуальном обмене электронов между ионами марганца, предсказывает анизотропный характер их обменных взаимодействий.

Известно [13], что сверхобменные взаимодействия $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ являются анизотропными в орбитально-упорядоченной фазе (положительные в плоскости (001) и отрицательные вдоль направления [001]), но изотропными в орбитально-разупорядоченной (положительные вдоль всех направлений). Для стехиометрического состава $La_{0.70}Ba_{0.30}MnO_3$ не наблюдается орбитальное упорядочение, поэтому сверхобменные взаимодействия $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ являются положительными. Имеются экспериментальные данные [28, 29], указывающие на то, что с уменьшением координационного числа ионов марганца сверхобменные взаимодействия $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ меняют свой знак с положительного на отрицательный. Таким образом, с увеличением концентрации вакансий кислорода должна возрастать антиферромагнитная компонента обменных взаимодействий. Для соединений с $0 \leq \gamma \leq 0.11$ этот процесс приводит к постепенному уменьшению температуры Кюри и спонтанного магнитного момента без радикального изменения магнитного состояния. Концентрация вакансий кислорода $\gamma < 0.15$, вероятно, является критической, при которой объемы двух фаз (ферромагнитной и антиферромагнитной) становятся сопоставимыми. Система разбивается на кластеры с разным магнитным порядком. Конкуренция во взаимодействии между ферромагнитно- и антиферромагнитно-упорядоченными кластерами приводит к возникновению состояния типа кластерного спинового стекла с температурой замерзания магнитных моментов кластеров около 40 К. Наличие температуры расходимости ZFC- и FC-кривых намагниченности может указывать на то, что температура упорядочения антиферромагнитной фазы ниже, чем ферромагнитной. Постепенное увеличение температуры расходимости, скорее всего, свидетельствует о том, что объем антиферромагнитной фазы постоянно возрастает с увеличением концентрации вакансий кислорода вплоть до $\gamma = 0.30$.

Поведение электрического сопротивления поликристаллических восстановленных составов $La_{0.70}Ba_{0.30}MnO_{3-\gamma}$ можно понять, исходя из того факта, что оно состоит из двух вкладов: 1) от внутригранульных и 2) от межгранульных областей

(поверхность гранул). Известно, что коэффициент диффузии для анионов кислорода, находящихся на поверхности гранул, на порядок выше, чем для анионов внутри гранулы [30], поэтому при восстановлении на поверхности гранул создаются микрообласти, обедненные анионами кислорода. Известно также, что при восстановлении размеры гранул уменьшаются, а их количество возрастает [31]. Таким образом, восстановление приводит к доминированию межгранульного вклада и увеличению сопротивления. Переход металл-полупроводник, обусловленный внутригранульным вкладом, исчезает при определенном γ . Чем выше концентрация вакансий кислорода, тем выше сопротивление. Поведение магнитосопротивления подтверждает доминирование межгранульного вклада для сильно восстановленных образцов. Наличие поля насыщения связано с тем, что обменные взаимодействия на поверхности гранул обладают более низкой энергией и магнитные моменты ориентируются уже в достаточно слабых полях, что приводит к облегчению туннелирования носителей зарядов между гранулами. Дальнейший рост магнитосопротивления при увеличении поля связан с изменением ориентации магнитных моментов внутри гранулы. Для неоднородных магнитных систем наибольшая величина магнитосопротивления наблюдается при низких температурах, потому что степень магнитного порядка возрастает.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено экспериментальное исследование свойств манганита со структурой перовскита $La_{0.70}Ba_{0.30}MnO_{3-\gamma}$ ($0 \leq \gamma \leq 0.30$). Установлены параметры кристаллической структуры, магнитные и электрические свойства поликристаллического образца $La_{0.70}Ba_{0.30}MnO_{3-\gamma}$ ($0 \leq \gamma \leq 0.30$) в зависимости от концентрации вакансий кислорода. Установлено, что по мере возрастания концентрации вакансий кислорода дальний ферромагнитный порядок разрушается и возрастает объем антиферромагнитной фазы. Конкуренция между ферромагнитно- и антиферромагнитно-упорядоченными кластерами, вероятно, приводит к состоянию типа кластерного спинового стекла. Выполненные исследования позволили построить магнитную фазовую диаграмму для соединения $La_{0.70}Ba_{0.30}MnO_{3-\gamma}$ в зависимости от концентрации вакансий кислорода. Полученные экспериментальные данные могут быть

интерпретированы в рамках теории 180-градусных косвенных сверхобменных взаимодействий. Сверхобменные взаимодействия $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ являются анизотропными (положительные в плоскости (001) и отрицательные в направлении [001]) в орбитально-упорядоченной фазе и изотропными (положительные во всех направлениях) в орбитально-разупорядоченной фазе. Выдвинуто предположение, что косвенные обменные взаимодействия $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ являются положительными в орбитально-разупорядоченной фазе только в случае октаэдрической координации ионов марганца, в то время как для пентаэдрической (и менее) координации хотя бы одного из ионов Mn^{3+} это взаимодействие становится отрицательным.

Работа была частично поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Ф02М-069) и Комитетом по науке Республики Польша (KBN grant 5 РОЗВ 016 20).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
2. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
3. V. M. Loktev and Yu. G. Pogorelov, *Low Temp. Phys.* **26**, 171 (2000).
4. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica (Utrecht)* **16**, 337 (1950).
5. R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
6. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack et al., *Science* **264**, 413 (1994).
7. Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5108 (1995).
8. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
9. G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jap.* **29**, 606 (1970).
10. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
11. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
12. P.-G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
13. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
14. E. E. Havinga, *Philips Res. Rep.* **21**, 432 (1966).
15. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk et al., *Low Temp. Phys.* **27**, 247 (2001).
16. F. Millange, V. Caignaert, B. Domenges et al., *Chem. Mater* **10**, 1974 (1998).
17. I. Maurin, P. Barboux, Y. Lassailly et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **211**, 139 (2000).
18. B. C. Tofield and W. R. Scott, *J. Sol. St. Chem.* **100**, 183 (1974).
19. H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng et al., *Phys. Rev. B* **51**, 6143 (1995).
20. S. I. Patil, S. M. Bhagat, Q. Q. Show et al., *Phys. Rev. B* **62**, 9548 (2000).
21. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
22. V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII* (1928).
23. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
24. K. Moorjani and J. M. D. Coey, in *Magnetic Glasses, Methods and Phenomena*, Vol. 6, Elsevier, The Netherlands (1984).
25. I. O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, H. Szymczak et al., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **120**, 183 (2001).
26. J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley, New-York (1963).
27. I. O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, H. Szymczak, and K. Bärner, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L155 (2000).
28. K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, and J. M. Longo, *J. Sol. St. Chem.* **44**, 89 (1982).
29. K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon et al., *J. Sol. St. Chem.* **45**, 71 (1982).
30. K. A. Thomas, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Cohen et al., *J. Appl. Phys.* **84**, 3939 (1998).
31. J. M. Gonzalez-Calbet, E. Herrero, N. Rangavittal et al., *J. Sol. St. Chem.* **148**, 158 (1999).