

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АНИОН-ДЕФИЦИТНЫХ МАНГАНИТОВ $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.30$)

*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***

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

Поступила в редакцию 24 июня 2002 г.

Проведено экспериментальное исследование кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств анион-дефицитных составов $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ba}_x^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{3-x/2}^{2-}$ ($0 \leq x \leq 0.30$), не содержащих разновалентных ионов марганца. Установлено, что все восстановленные образцы являются однофазными перовскитами с *O*-орторомбической ($x = 0, 0.05$), ромбоэдрической ($x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) и кубической ($x = 0.30$) симметрией элементарной ячейки. Обнаружено, что системы рассматриваемых составов испытывают переход от слабоферромагнитного ($x = 0$) к неоднородному ферромагнитному ($0 < x \leq 0.10$) состоянию. Увеличение степени нестехиометрии по кислороду ведет к появлению антиферромагнитной орбитально-разупорядоченной фазы. Для соединений с $x > 0.20$ наблюдаются ярко выраженные свойства, характерные для кластерных спиновых стекол с температурой замерзания магнитных моментов $T_F \sim 45$ К. Максимальная величина ферромагнитной компоненты зафиксирована для $x = 0.15$. Все восстановленные образцы являются полупроводниками. С возрастанием уровня замещения удельное электрическое сопротивление (при комнатной температуре) сначала уменьшается по величине ($0 \leq x \leq 0.15$), а затем ($x > 0.15$) возрастает. Магнитосопротивление всех восстановленных образцов постепенно увеличивается при переходе в магнитоупорядоченное состояние, достигая своего наибольшего значения при температуре жидкого азота. Построена гипотетическая магнитная фазовая диаграмма для рассматриваемой системы анион-дефицитных составов $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ba}_x^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{3-x/2}^{2-}$ ($0 \leq x \leq 0.30$). Выполненные исследования внесли определенный вклад в понимание природы 180-градусных косвенных сверхобменных взаимодействий между ионами трехвалентного марганца. Предполагается, что сверхобменные взаимодействия $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ являются отрицательными в орбитально-разупорядоченной фазе в случае пентаэдрической координации ионов Mn^{3+} .

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Замещенные манганиты со структурой перовскита $\text{Ln}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ и т. д., $\text{D} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и т. д.) являются объектом пристального исследования уже более 50 лет [1]. Этот класс соединений проявляет уникальные взаимосвязи между химическим составом, кристаллической структурой

и магнитными и электрическими свойствами [2]. Ранние исследования этих материалов были вызваны необходимостью разработки и использования диэлектрических ферромагнетиков с большой величиной спонтанной намагниченности для высокочастотных применений, более поздние — изучением и использованием так называемого колоссального магнитосопротивления (КМС), обнаруженного в замещенных манганитах в начале 90-х годов прошлого столетия [3]. Хотя природа физических процессов, происходящих в манганитах, еще до конца не выяс-

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

**H. Szymczak

нена, уже в настоящее время эти соединения находят широкое применение на практике. Они используются в качестве записывающих и считывающих устройств в магнитной записи, твердых электролитов топливных ячеек, катализаторов и высокочувствительных датчиков магнитного поля [4–6].

Впервые условия получения, магнитные и электрические свойства керамических образцов из серии твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($\text{D} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) были сообщены Йонкером и Ван Сантеном [1]. Они обнаружили корреляцию между электропроводностью и намагниченностью при замещении манганита лантана двухвалентными щелочно-земельными ионами. Было установлено, что в интервале концентраций кальция $0.20 \leq x \leq 0.50$ это соединение становится ферромагнетиком и демонстрирует проводимость металлического типа ниже температуры Кюри. Магнитосопротивление и другие транспортные свойства для манганитов впервые были описаны Волгером [7], который показал, что магнитосопротивление $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ имеет отрицательную величину с пиком несколько ниже T_C . Ванг и др. [8] впервые исследовали магнитотранспортные свойства монокристаллов системы $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($0.20 \leq x \leq 0.44$). Они обнаружили проводимость металлического типа ниже T_C и большое отрицательное магнитосопротивление около 20 % в поле 1 Тл.

Исходное соединение LaMnO_3 представляет собой антиферромагнитный полупроводник с магнитной структурой *A*-типа [9]. Слабая ферромагнитная компонента возникает в результате обменных взаимодействий Дзялошинского–Мория. Температура Нееля для этого соединения равна примерно 140 К. Наличие ян-теллеровских ионов Mn^{3+} с электронной конфигурацией $t_{2g}^3 e_g^1$ ($S = 2$), входящих в состав стехиометрического $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$, обуславливает так называемую *O'*-орторомбическую симметрию элементарной ячейки данного соединения. Замещение ионов La^{3+} ионами Ca^{2+} 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 объясняется снятием кооперативных статических 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 .

Манганиты, замещенные ионами бария, исследованы значительно слабее, чем соединения, заме-

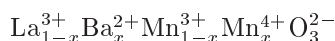
щенные ионами кальция и стронция. Отчасти это обусловлено трудностью получения качественных образцов в широком концентрационном интервале ионов заместителя [11]. В случае кальция при синтезе на воздухе образуется полный ряд твердых растворов, тогда как в случае стронция область растворимости ограничена значением $x = 0.70$. Для получения полного ряда ($0 \leq x \leq 1$) твердых растворов со стронцием необходима восстановительная среда, в которой должен проводиться синтез [12]. Как было установлено, предел растворимости для ионов бария составляет $x = 0.45$ [13]. Это обусловлено стремлением ионов марганца переходить в четырехвалентное состояние, образуя на воздухе гексагональный $\text{Ba}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$. Недавно однородный ряд манганитов, замещенных ионами бария, был продлен до $x = 0.50$ [14] с использованием двухэтапного восстановительно-окислительного синтеза. Более того, с помощью подобного метода был получен однофазный перовскит $\text{La}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{MnO}_3$, который обладает орторомбической симметрией элементарной ячейки и демонстрирует переход металл–диэлектрик при 230 К [15].

Среди прочих манганитов Ва-замещенные привлекают внимание тем, что они имеют температуру Кюри выше комнатной, например, для $\text{La}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ имеем $T_C = 362$ К и около нее наблюдается пик магнитосопротивления. Высокая T_C объясняется большой величиной среднего ионного радиуса в *A*-подрешетке структуры перовскита ABO_3 [16]. Температуры фазовых переходов, близкие к комнатной, создают для рассматриваемых материалов определенные перспективы с точки зрения практического использования.

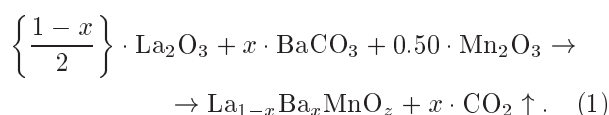
Основной теорией, объясняющей свойства замещенных манганитов, является теория так называемого двойного обмена Зинера [17, 18]. Она основана на реальном переходе электрона с полузаполненной e_g -орбитали иона Mn^{3+} на свободную e_g -орбиталь иона Mn^{4+} . Двойной обменный механизм «предпочитает» ферромагнитные свойства и металлический тип проводимости. Отклонение от стехиометрического по кислороду состава изменяет среднюю валентность марганца. Удаление из кристаллической решетки одного иона кислорода приводит к переходу $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{Mn}^{4+}$. При $\gamma = x/2$ соединения $\text{Ln}_{1-x}^{3+}\text{A}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x+2\gamma}^{3+}\text{Mn}_{x-2\gamma}^{4+}\text{O}_{3-\gamma}^{2-}$ содержат только ионы Mn^{3+} . Таким образом, представляется интересным исследовать анион-дефицитные образцы системы $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ba}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x+2\gamma}^{3+}\text{O}_{3-x/2}^{2-}$, магнитные и электрические свойства которых обусловлены моновалентными ионами Mn^{3+} .

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Керамические составы



($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) были получены по обычной керамической технологии. Оксиды La_2O_3 и Mn_2O_3 и особо чистый карбонат BaCO_3 взвешивались в необходимом катионном соотношении ($\text{Ln} : \text{Ba} : \text{Mn} = [1-x] : [x] : 1$) и тщательно перемешивались. Полученные смеси перетиралась в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта. Перед взвешиванием оксид лантана был отожжен на воздухе при 1000°C в течение 2 ч для удаления влаги и углекислого газа. Предварительный обжиг был выполнен на воздухе при 1100°C в течение 2 ч с последующим перемалыванием. Окончательно синтез был проведен на воздухе при 1550°C в течение 2 ч. Уравнение химической реакции, описывающее получение соединения исходных составов, выглядит следующим образом:



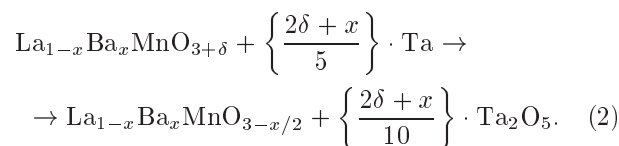
Во время синтеза образцы размещались на платиновой подложке. Для получения составов с содержанием кислорода, близким к стехиометрическому, образцы были закалены от 1000°C до комнатной температуры. Рентгенографический анализ продуктов реакции был выполнен на дифрактометре ДРОН-3 при K_α -излучении Cr при комнатной температуре в интервале углов $30^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$. Для отфильтровывания K_β -излучения Cr применялся графитовый монохроматор. Содержание кислорода было определено с помощью термогравиметрического анализа. Согласно нашим исследованиям, синтезированные на воздухе образцы в интервале $0 \leq x \leq 0.15$ имели содержание кислорода несколько выше стехиометрического значения. Избыток кислорода постепенно убывал с уменьшением концентрации ионов Ba от $\delta \sim 0.11$ ($x = 0$) до $\delta \sim 0$ ($x = 0.20$). Образцы с $x = 0.25$ и 0.30 были стехиометрическими по кислороду.

Анион-дефицитные составы



($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) 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 850°C в течение 20 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 градусов в час. Уравнение химической реакции восстановления следующее:



Содержание кислорода для восстановленных образцов было определено методом взвешивания до и после восстановления по изменению массы. Химическая формула восстановленных соединений может быть записана как $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2 \pm 0.01}$.

Исследования намагниченности были проведены на серийном вибрационном магнитометре ОI-3001 в интервале температур 4–300 К. Были выполнены измерения температурной зависимости намагниченности после охлаждения в достаточно слабом магнитном поле 100 Э (FC) и после охлаждения без поля (ZFC). Температура магнитного упорядочения (T_{mo}) определялась как температура минимума производной FC-намагниченности (dM_{FC}/dT). Величина спонтанного магнитного момента (M_s) была определена по полевой зависимости намагниченности экстраполяцией к нулевому полю. Измерения электрического сопротивления были выполнены на образцах с размерами $10 \times 2 \times 2$ мм³ стандартным четырехточечным методом в интервале температур 77–300 К. Магнитосопротивление рассчитывалось в соответствии с формулой

$$\text{MR}[\%] = \{[\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)\} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $\text{MR}[\%]$ — 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.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, все восстановленные образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25,$

Тип симметрии и параметры элементарной ячейки для образцов системы анион-дефицитных составов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.30$)

Соединения	Симметрия	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α	$V, \text{Å}^3$
LaMnO_3	O' -орторомбическая	5.537	5.749	7.692	—	244.72
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_{2.98}$	O' -орторомбическая	5.524	5.675	7.802	—	244.58
$\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{2.95}$	ромбоэдрическая	3.939	—	—	90.41°	61.13
$\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_{2.93}$	ромбоэдрическая	3.938	—	—	90.29°	61.09
$\text{La}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}\text{MnO}_{2.90}$	ромбоэдрическая	3.938	—	—	90.16°	61.07
$\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_{2.88}$	ромбоэдрическая	3.937	—	—	90.02°	61.03
$\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$	кубическая	3.937	—	—	—	61.02

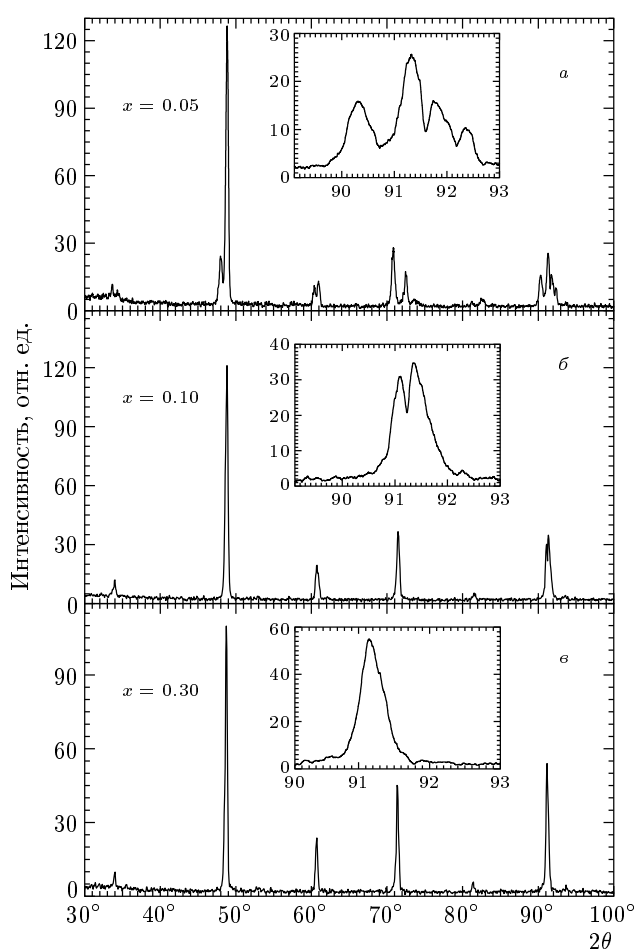


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы при комнатной температуре для соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ анион-дефицитных составов с $x = 0.05$ (а), 0.10 (б), 0.30 (в). Вставки демонстрируют рефлексы $132 + 024 + 312 + 204$ (а), $21\bar{1} + 211 + \bar{2}11$ (б), 211 (в)

0.30) представляют собой однофазный продукт со структурой перовскита (рис. 1). Расчет параметров проводился в предположении следующих симметрий элементарной ячейки: O' -орторомбической (O') для $x = 0, 0.05$, ромбоэдрической (R) для $0.10 \leq x \leq 0.25$ и кубической (C) для $x = 0.30$. Параметры даны в таблице. Согласно Гуденафу [19], O' -орторомбическая симметрия вызвана кооперативным статическим эффектом Яна–Теллера. Этот эффект обусловлен наличием ян-теллеровских ионов (например, высокоспинового Mn^{3+} или Cu^{2+}) в эквивалентных кристаллографических позициях. Как только концентрация ян-теллеровских ионов становится меньше 90%, наблюдается переход к локальному динамическому эффекту Яна–Теллера и вместе с этим к O -орторомбическим искажениям элементарной ячейки. Истинная симметрия элементарной ячейки в случае O' - и O -орторомбических искажений — моноклинная [20]. Однако мы наблюдали переход к ромбоэдрическим искажениям при $x = 0.10$. Как известно, кристаллическая решетка перовскита может быть искажена в результате двух факторов: 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. Во втором случае искажения возникают в результате снятия вырождения электронных e_g -уровней ян-теллеровских ионов в октаэдрическом поле анионов кислорода [4]. Таким образом, возможно, размерный фактор доминирует над ян-теллеровским для Ва-замещенных манганитов, а концентрация вакансий кислорода $\gamma = 0.05$ недостаточна для снятия ян-теллеровских искажений, и в результате наблюдается переход $O' \rightarrow R$. Интересно

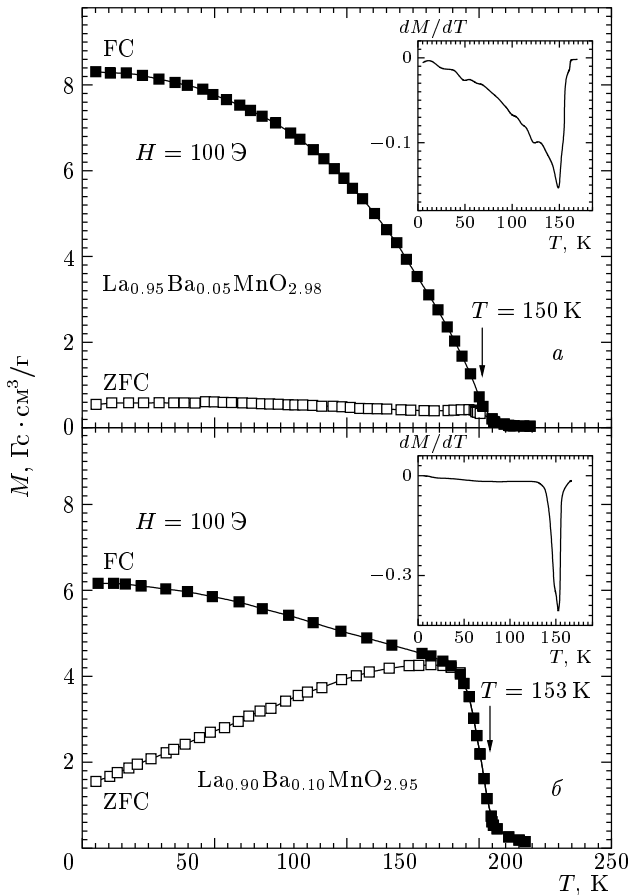


Рис. 2. Температурные зависимости ZFC (светлые символы) и FC (темные символы) намагниченностей в магнитном поле 100 Э для анион-дефицитных составов $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_{2.98}$ (а) и $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{2.95}$ (б). Вставки демонстрируют температурную зависимость производной FC-намагниченности

отметить, что с увеличением концентрации ионов заместителя наблюдается постепенное уменьшение удельного (на одну ячейку) объема элементарной ячейки. Известно, что ионы La^{3+} и Ba^{2+} с координационным числом, кратным 12, имеют эффективные ионные радиусы соответственно 1.36 \AA и 1.61 \AA [21]. Следовательно, замещение ионов La^{3+} ионами Ba^{2+} должно вести к увеличению объема элементарной ячейки. Однако наблюдается уменьшение объема, что может объясняться уменьшением координационного числа Mn^{3+} и появлением вакансий кислорода. Эффективные ионные радиусы Mn^{3+} для октаэдрического и пентаэдрического типов симметрии равны соответственно 0.645 \AA и 0.580 \AA [21].

Образец $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_{2.98}$ демонстрирует увеличение FC-намагниченности (рис. 2) ниже

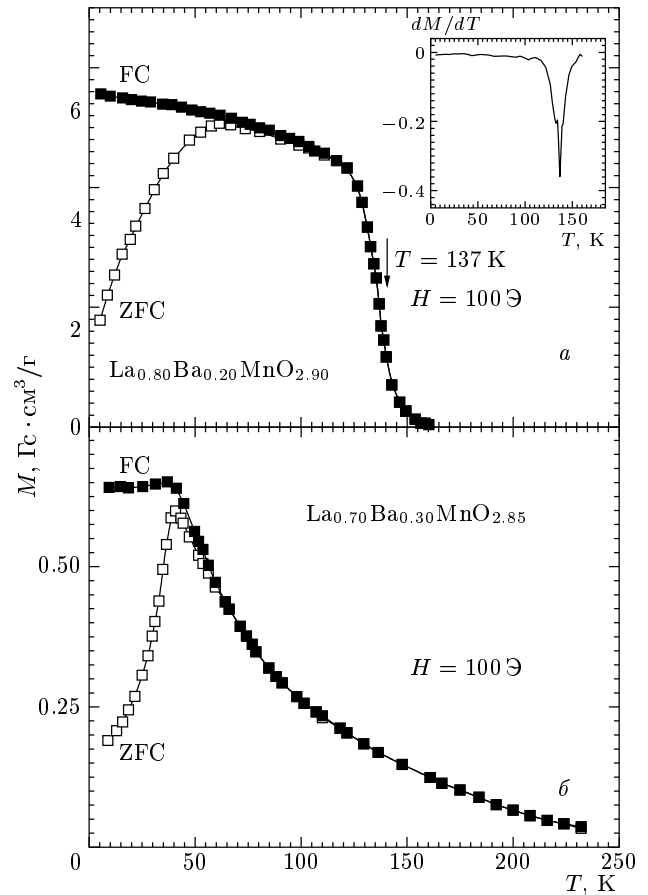


Рис. 3. Температурные зависимости ZFC (светлые символы) и FC (темные символы) намагниченностей в магнитном поле 100 Э для анион-дефицитных составов $\text{La}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}\text{MnO}_{2.90}$ (а) и $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ (б). Вставка демонстрирует температурную зависимость производной FC-намагниченности

150 К. Эта температура близка к температуре Нееля для LaMnO_3 , которая составляет примерно 140 К. Кривые ZFC и FC очень сильно различаются непосредственно ниже T_{mo} ; ZFC-намагниченность демонстрирует небольшой пик около T_{mo} и далее практически не зависит от температуры при охлаждении. Такое поведение возможно в случае большой магнитной анизотропии образца. Образец $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{2.95}$ имеет $T_{mo} = 153 \text{ K}$. Кривые ZFC и FC начинают различаться значительно ниже этой температуры. Намагниченность ZFC достигает своего максимального значения при значении критической температуры $T_c = 138 \text{ K}$ и затем постепенно уменьшается. Переход в парамагнитное состояние довольно резкий, что характерно для однородных в магнитном плане магнетиков. Самую низкую

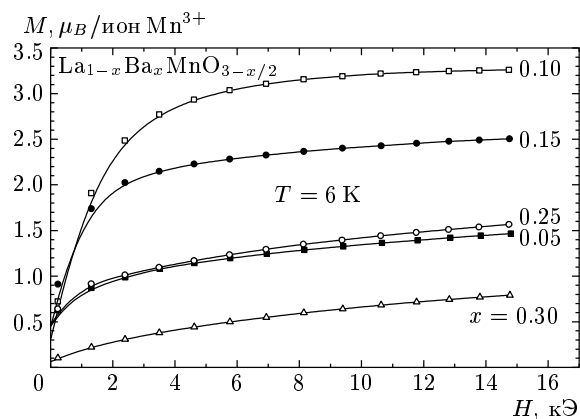


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности при температуре 6 К, полученные в режиме уменьшения поля для анион-дефицитных составов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ с $x = 0.05$ (темные квадраты), 0.10 (светлые квадраты), 0.15 (темные кружки), 0.25 (светлые кружки), 0.30 (светлые треугольники)

$T_{mo} = 124$ К имеет образец $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_{2.93}$.

Для $\text{La}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}\text{MnO}_{2.90}$ (рис. 3) ZFC-кривая ниже $T_c = 60$ К носит резко убывающий характер. Температура магнитного упорядочения для этого состава 137 К. Такое поведение ZFC-намагниченности характерно для процесса постепенного замерзания магнитных моментов кластеров, распределенных случайным образом. Однако переход в размагниченное состояние довольно резкий. Наиболее ярко выраженные свойства кластерного спинового стекла наблюдаются для соединения $\text{La}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$. Кривая ZFC демонстрирует резкий пик вблизи 45 К. Эта температура взята нами как температура замерзания магнитных моментов кластеров T_{fr} . Для соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ с $x = 0.25, 0.30$ переход в парамагнитное состояние очень широкий, поэтому мы не применяли стандартную процедуру определения T_{mo} .

На рис. 4 представлена полевая зависимость намагниченности при температуре 6 К, полученная в режиме уменьшения поля, для некоторых восстановленных составов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$. Намагниченность не полностью насыщается в полях до 16 кЭ, поэтому достаточно сложно определить величину спонтанного магнитного момента. Соединение $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_{2.98}$ демонстрирует величину M_s , равную $0.81 \mu_B/\text{ион Mn}^{3+}$. Напомним, что полностью ферромагнитному состоянию соответствует значение M_s , равное $4\mu_B$ (магнитный момент иона Mn^{3+}). На рис. 4 видно, что с возрастанием уров-

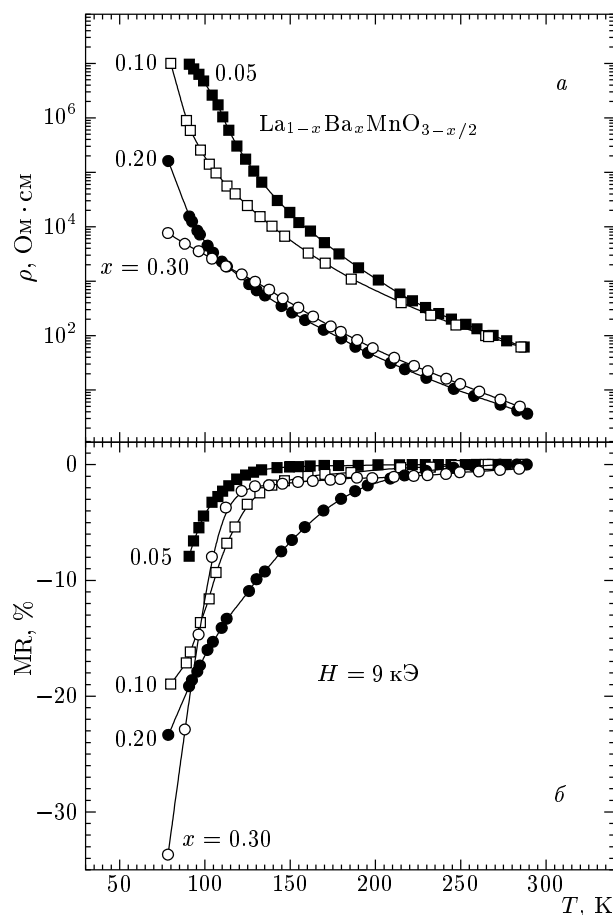


Рис. 5. Удельное электрическое сопротивление (а) и магнитосопротивление (б) в поле 9 кЭ в зависимости от температуры для анион-дефицитных составов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ с $x = 0.05$ (темные квадраты), 0.10 (светлые квадраты), 0.20 (темные кружки), 0.30 (светлые кружки)

ня замещения M_s сначала возрастает до значения $3\mu_B/\text{ион Mn}^{3+}$ ($x = 0.10$), а затем убывает до $0.20 \mu_B/\text{ион Mn}^{3+}$ ($x = 0.30$).

Температурные зависимости удельного электро-сопротивления и магнитосопротивления для восстановленных составов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ с $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ представлены на рис. 5. Все образцы демонстрируют сопротивление активированного типа. Не наблюдалось каких-либо аномалий на зависимости электро-сопротивления в области перехода в магнитоупорядоченное состояние. С увеличением уровня замещения электро-сопротивление при комнатной температуре вначале уменьшается по величине до $x = 0.15$, а затем постепенно возрастает вплоть до $x = 0.30$. Наименьшим значением удельного электро-сопротивления при комнатной температу-

ре обладает образец с $x = 0.15$, который характеризуется значительной ферромагнитной компонентой. Магнитосопротивление для всех образцов коррелирует с отсутствием каких-либо аномалий электросопротивления вблизи температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние и постепенно возрастает, достигая своего максимального значения при температуре жидкого азота. Такое поведение магнитосопротивления характерно для гранулированных пленочных систем и поликристаллических образцов и, вероятно, обусловлено межгранульным электрическим транспортом. Максимальное значение магнитосопротивления равно примерно 34% наблюдается для образца с $x = 0.30$.

Природа происходящих в восстановленных образцах $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ магнитных процессов понятна из следующих соображений. Реализация двойного обмена возможна в системе со смешанной валентностью марганца ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$). Образцы рассматриваемой системы формально содержат только ионы Mn^{3+} . Поэтому мы полагаем, что для интерпретации магнитных свойств необходимо пользоваться выводами теории Гуденафа [22] для 180-градусных косвенных сверхобменных взаимодействий. Сверхобменные взаимодействия $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 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 соединения LaMnO_3 наблюдается антиферродисторсионное орбитальное упорядочение (упорядочение орбиталей $d_{2,2}$) в результате реализации эффекта Яна–Теллера, поэтому сверхобменные взаимодействия $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ являются антиферромагнитными. Небольшая ферромагнитная компонента обусловлена антисимметричным обменом Дзялошинского–Мория [23]. Исходя из этих фактов, можно заключить, что LaMnO_3 представляет собой слабый ферромагнетик (рис. 6). Информацию о фазовых состояниях стехиометрических Ва-замещенных манганитов можно найти в работах [1, 24–27]. С увеличением концентрации ионов заместителя выше критического значения $x \sim 0.1$ происходит постепенное снятие кооперативного статического эффекта Яна–Теллера и вместе с этим орбитального упорядочения. Следовательно, восстановленные соединения в области $0 \leq x \leq 0.10$ должны демонстрировать увеличение ферромагнитной компоненты, что и наблюдается в эксперименте. Снятию кооперативного статического эффекта Яна–Теллера способствует также

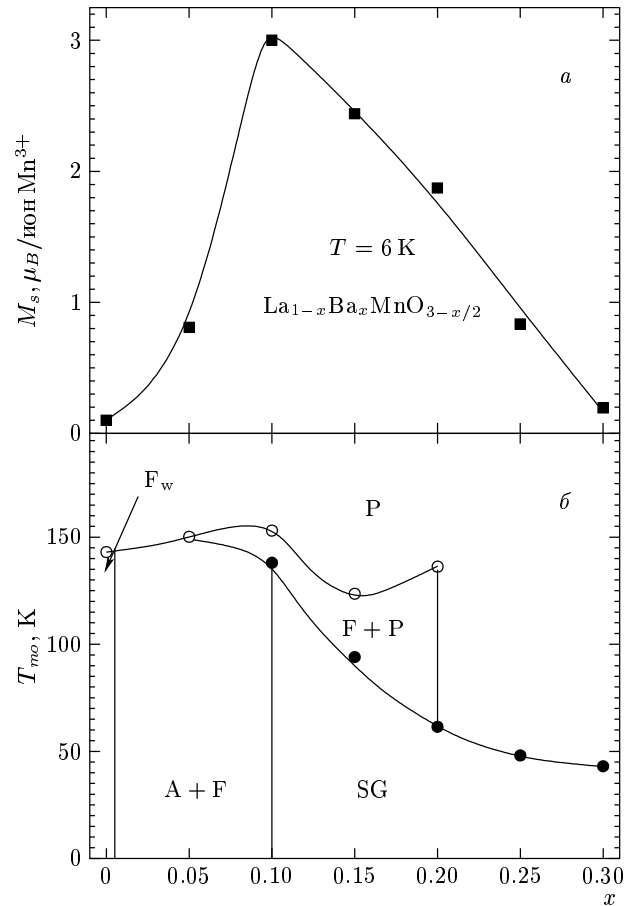


Рис. 6. Спонтанная намагниченность (а) и предположительная магнитная фазовая диаграмма (б) для системы анион-дефицитных составов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.30$); F_w означает слабоферромагнитное состояние, $A+F$ — неоднородное магнитное состояние, представляющее собой смесь антиферромагнитной и ферромагнитной фаз, SG — состояние, подобное кластерному спиновому стеклу, $F+P$ — неоднородное магнитное состояние, при котором наблюдаются ближние ферромагнитные корреляции, P — парамагнитное состояние. Светлые кружки обозначают температуру магнитного упорядочения, темные — критическую температуру замерзания магнитных моментов

появление вакансий кислорода [28]. Переход к ферромагнетизму осуществляется, по всей видимости, через неоднородное магнитное состояние. Реализация такой возможности подтверждается многочисленными исследованиями [29]. Однако на процесс снятия орбитального упорядочения накладывается процесс уменьшения координации ионов марганца. Известно, что $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.50}$ с

перовскитоподобной структурой, в котором Mn^{3+} находится в пентаэдрах, является антиферромагнетиком [30, 31]. Поэтому разумно предположить, что сверхобменное взаимодействие $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ для пентаэдрической симметрии ионов марганца является антиферромагнитным, и однородное ферромагнитное состояние для $0 \leq x \leq 0.10$ не может реализоваться еще и по причине появления вакансий кислорода (рис. 6). Мы полагаем, что соединения в этой области составов представляют собой в магнитном плане смесь антиферромагнитной (орбитально-упорядоченной и разупорядоченной) и ферромагнитной (орбитально-разупорядоченной) фаз. Для $x > 0.10$ объем антиферромагнитной орбитально-разупорядоченной фазы начинает значительно возрастать, что приводит к уменьшению спонтанного магнитного момента. Конкуренция во взаимодействии между антиферромагнитно- и ферромагнитно-упорядоченными кластерами, вероятно, приводит к состоянию типа кластерного спинового стекла с постепенно уменьшающейся температурой замерзания магнитных моментов кластеров. Реализация такой возможности демонстрируется ярко выраженным пиком на температурной зависимости ZFC-намагниченности. Постепенное уменьшение T_{fr} свидетельствует об уменьшении размеров ферромагнитно-упорядоченных кластеров. Состояние типа кластерного спинового стекла часто наблюдается в неоднородных магнитных системах, таких как, например, гранулированные пленки Co-Cu и Co-Ag [32, 33]. В них ферромагнитные гранулы внедрены в неферромагнитную матрицу. Значительный температурный интервал ниже T_{cr} , в котором ZFC-кривая почти совпадает с FC-кривой для соединений с $0.10 < x \leq 0.20$, может свидетельствовать о существовании ближних ферромагнитных корреляций при переходе в размагниченное состояние, т.е. температура ферромагнитного упорядочения выше, чем антиферромагнитного. Для соединений с $0.20 < x \leq 0.30$ свойства кластерных спиновых стекол выражены наиболее ярко.

Для объяснения электро- и магнитотранспортных свойств может быть предложена простая модель. С увеличением концентрации ионов заместителя объем ферромагнитных кластеров возрастает, приводя к более простому перемещению носителей заряда, что выражается в уменьшении сопротивления для $x \leq 0.15$. Вне ферромагнитных кластеров распределение спинов по направлениям имеет меньшую степень порядка, чем внутри этих кластеров. При возрастании объема антиферромагнитной (орбитально-разупорядоченной) фазы для $x > 0.15$ рас-

сеяние носителей зарядов случайно распределенными спинами увеличивается, а вместе с ним растет и сопротивление. Кроме того, надо учесть влияние межгранульного эффекта. Коэффициент диффузии для анионов кислорода, находящихся на поверхности гранул, на порядок выше, чем для анионов внутри гранулы [34], поэтому при восстановлении на поверхности гранул создаются микрообласти, обедненные анионами кислорода. Известно, что при восстановлении размеры гранул уменьшаются, а их количество возрастает [35]. Таким образом, восстановление приводит к доминированию межгранульного вклада в электрический транспорт и увеличению сопротивления. Вывод о межгранульном вкладе в электротранспорт подтверждается и поведением магнитосопротивления. Наложение внешнего магнитного поля увеличивает степень порядка для спинов вне ферромагнитных кластеров. Это приводит к появлению магнитосопротивления. Причем увеличение степени порядка должно быть тем сильнее, чем ниже температура и чем меньше была степень порядка спинов до приложения магнитного поля. По этой причине максимальное магнитосопротивление наблюдается для образца с наиболее резко выраженными свойствами кластерного спинового стекла ($x = 0.30$) при температуре жидкого азота.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено экспериментальное исследование кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств анион-дефицитных соединений $La_{1-x}Ba_xMnO_{3-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.30$), которые не содержат разновалентных ионов марганца. Установлено, что все восстановленные образцы являются однофазными перовскитами с O' -орторомбической ($x = 0, 0.05$), ромбоэдрической ($x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) и кубической ($x = 0.30$) симметрией элементарной ячейки. С увеличением концентрации ионов заместителя наблюдается постепенное уменьшение удельного объема элементарной ячейки. Обнаружено, что составы рассматриваемой системы испытывают переход от слабоферромагнитного ($x = 0$) к неоднородному ферромагнитному ($0 < x \leq 0.10$) состоянию. Увеличение степени нестехиометрии по кислороду ведет к появлению антиферромагнитной орбитально-разупорядоченной фазы. Конкуренция между антиферромагнитными и ферромагнитными взаимодействиями приводит к состоянию кластерного спинового стекла. Для соединений с $x > 0.20$ наблюдаются ярко выраженные свойства, характерные для кластерных спиновых стекол с

температурой замерзания магнитных моментов $T_f \sim 45$ К. Максимальное значение ферромагнитной компоненты зафиксировано для образца с $x = 0.10$. Все восстановленные составы являются полупроводниками. С возрастанием уровня замещения удельное электросопротивление образцов вначале уменьшается по величине при комнатной температуре ($0 \leq x \leq 0.15$), а затем ($x > 0.15$) возрастает. Магнитосопротивление всех восстановленных образцов постепенно увеличивается при переходе в магнитоупорядоченное состояние, достигая своего наибольшего значения при температуре жидкого азота. Построена гипотетическая магнитная фазовая диаграмма для рассматриваемой системы анион-дефицитных составов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.30$). Полученные экспериментальные данные могут быть интерпретированы на основе теории Гуденафа для 180-градусных косвенных сверхобменных взаимодействий. Предполагается, что сверхобменные взаимодействия $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ являются отрицательными в орбитально-разупорядоченной фазе в случае пентаэдрической координации ионов Mn^{3+} .

Работа была частично поддержана ФФИ Республики Беларусь (проект Ф02М-069) и Комитетом по науке Республики Польша (КВН грант 5 РОЗВ 016 20).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica (Utrecht)* **16**, 337 (1950).
2. M. B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
3. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
4. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
5. D. Hawe, *Sensors & Actuators A* **81**, 268 (2000).
6. Y. Xu, U. Memmert, and U. Hartmann, *Sensors & Actuators A* **91**, 26 (2001).
7. J. Volger, *Physica* **20**, 46 (1954).
8. C. Searle and S. T. Wang, *Can. J. Phys.* **47**, 2703 (1969).
9. G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jap.* **29**, 606 (1970).
10. И. О. Троянчук, *ЖЭТФ* **102**, 132 (1992).
11. I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, S. V. Trukhanov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 8707 (1999).
12. K. Kikuchi, H. Chiba, M. Kikuchi, and Y. Syono, *J. Sol. St. Chem.* **146**, 1 (1999).
13. I. O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, D. D. Khalyavin, and H. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mater.* **208**, 217 (2000).
14. B. Raveau, C. Martin, A. Maignan, and M. Hervieu, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 1297 (2002).
15. S. L. Yuan, Y. Jiang, X. Y. Zeng et al., *Phys. Rev. B* **62**, 11347 (2000).
16. F. Millange, A. Maignan, V. Caignaert et al., *Z. Phys. B* **101**, 169 (1996).
17. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
18. P.-G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
19. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
20. V. M. Loktev and Yu. G. Pogorelov, *Low Temp. Phys.* **26**, 171 (2000).
21. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
22. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
23. I. Dzialoshinsky, *J. Phys. Chem. Sol.* **4**, 241 (1958).
24. F. K. Lotgering, *Philips Res. Rep.* **25**, 8 (1970).
25. C. Roy and R. C. Budhani, *J. Appl. Phys.* **85**, 3124 (1999).
26. R. C. Budhani, C. Roy, L. Lewis et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 2490 (2000).
27. H. L. Ju, Y. S. Nam, J. E. Lee, and H. S. Shin, *J. Magn. Magn. Mater.* **219**, 1 (2000).
28. И. О. Троянчук, С. В. Труханов, Д. Д. Халявин и др., *ФТТ* **42**, 297 (2000).
29. G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, F. Licci, and M. W. Pieper, *Phys. Rev. B* **56**, 6036 (1997).
30. K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, and J. M. Longo, *J. Sol. St. Chem.* **44**, 89 (1982).
31. K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon et al., *J. Sol. St. Chem.* **45**, 71 (1982).
32. S. Nafis, J. A. Woollam, Z. S. Shan, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **70**, 6050 (1991).
33. F. Conde, C. Gomez-Polo, and A. Hernando, *J. Magn. Magn. Mater.* **138**, 123 (1994).
34. K. A. Thomas, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Cohen et al., *J. Appl. Phys.* **84**, 3939 (1998).
35. J. M. Gonzalez-Calbet, E. Herrero, N. Rangavittal et al., *J. Sol. St. Chem.* **148**, 158 (1999).