

# ПЕРЕХОД ИЗ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ В ФЕРРОМАГНИТНОЕ В СИСТЕМАХ $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ И $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$

*И. О. Троянчук\**, *О. С. Мантыцкая*, *А. Н. Чобот*

*Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси  
220076, Минск, Беларусь*

*Г. Шимчак\*\**

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

Поступила в редакцию 28 января 2002 г.

Проведены исследования кристаллической структуры, магнитных и упругих свойств системы  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  в зависимости от содержания кислорода. При увеличении содержания кислорода орбитально-упорядоченная фаза переходит в орбитально-разупорядоченную через кристаллоструктурно двухфазное состояние в интервале  $0.04 < \lambda < 0.06$ . При этом наблюдалось скачкообразное увеличение температуры Кюри и спонтанной намагниченности. Исследования магнитных свойств в малых полях и температурной зависимости модуля Юнга показали наличие свойств, присущих орбитально-упорядоченной антиферромагнитной фазе, вплоть до  $\lambda = 0.08$ . Высказано предположение, что двухфазное состояние обусловлено мартенситным характером фазового превращения орбитальный порядок–беспорядок. В системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$ , в которой все ионы марганца находятся в трехвалентном состоянии, наблюдалась последовательность переходов антиферромагнетик–ферромагнетик ( $x > 0.2$ ) и ферромагнетик–спиновое стекло ( $x > 0.4$ ). В обеих системах орбитально-разупорядоченные фазы являются ферромагнитными, что указывает на ключевую роль орбитального упорядочения в формировании магнитных свойств.

PACS: 72.15.Gd, 75.30.Kz, 75.70.Pa

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Манганит лантана является родоначальником класса манганитов со структурой перовскита, которые демонстрируют большое разнообразие фазовых превращений. Больше всего привлекает связь между магнитным состоянием и электрической проводимостью [1, 2]. В настоящее время большое внимание исследователей привлекают слабодопированные соединения, в которых происходит переход из антиферромагнитного состояния, присущего стехиометрическому  $\text{LaMnO}_3$ , к ферромагнитному. Согласно теории двойного обмена [3, 4], это превращение должно происходить путем образования неколлинеарной магнитной структуры. Однако имеется

ряд теоретических [5, 6] и экспериментальных [7–9] исследований, в которых указывается на возможность фазового расслоения. Особенно большой интерес представляет роль орбитального упорядочения в формировании магнитной структуры [5, 10–12]. Как правило, магнитное состояние манганитов меняется путем замещения ионов лантаноидов на щелочноземельные двухвалентные ионы. Однако хорошо установлено, что свойства манганита лантана  $\text{LaMn}_{1-2\lambda}^{3+}\text{Mn}_{2\lambda}^{4+}\text{O}_{3+\lambda}$  можно изменять в широких пределах в зависимости от содержания кислорода в образцах [13, 14]. При появлении избыточного кислорода возникает равное количество вакансий лантана и марганца, так как установлено, что кислород не может внедряться в межузельные позиции плотноупакованной структуры перовскита [15]. Поэтому реальная формула такова:  $\text{La}_{1-\varepsilon}\text{Mn}_{1-\varepsilon}\text{O}_3$ ,

\*E-mail: troyan@iftt.p.bas-net.by

\*\*H. Szymczak

где  $\varepsilon = \lambda/(3 + \lambda)$ . Появление ионов  $Mn^{4+}$  ведет к переходу из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное, что описывалось в рамках концепции двойного обмена. Однако ферромагнитная фаза в  $LaMnO_{3+\lambda}$  не является металлической [16]. Следовательно, носители заряда в этой фазе, как правило, локализованы. Согласно модели двойного обмена, ферромагнитное состояние реализуется как следствие реальных переходов носителей заряда между разновалентными ионами марганца [3, 4, 16, 17]. Поэтому мы провели исследование системы  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}^{3+}Nb_{x/2}^{5+})O_3$ , в которой магнитное состояние меняется не в результате появления разновалентных ионов марганца, а путем замещения ионов марганца на пятивалентные ионы ниобия. В результате выполнения работы обнаружилось качественно одинаковые магнитные свойства в  $LaMnO_{3+\lambda}$  и  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Nb_{x/2})O_3$ .

Необходимо отметить, что несмотря на наличие ряда работ, посвященных исследованию манганита лантана, магнитные свойства в интервале концентраций кислорода, где устанавливается ферромагнитное состояние, плохо изучены. Не исследовались также и упругие свойства в зависимости от содержания кислорода. Поэтому в настоящей работе поставлена цель обобщить имеющиеся в литературе данные, описывающие поведение манганита лантана в зависимости от содержания кислорода, а также провести дополнительные измерения, необходимые для построения фазовых диаграмм и установления природы фазовых превращений в  $LaMnO_{3+\lambda}$ .

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Соединение  $LaMnO_{3.08}$  было синтезировано при  $T = 1500^\circ C$  на воздухе с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью  $50^\circ C/ч$ . Содержание кислорода определялось путем термogravиметрического анализа в процессе восстановления манганита лантана до  $La_2O_3$  и  $MnO$ . Манганиты с различным содержанием кислорода были получены путем восстановления  $LaMnO_{3.08}$  в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии металлического тантала или путем отжига в кислороде при  $T = 900^\circ C$  в течение 24 ч. Твердые растворы  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Nb_{x/2})O_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) синтезировались по обычной керамической технологии при  $T = 1550^\circ C$  в течение 2 ч. Для минимизации содержания четырехвалентного марганца таблетки после синтеза были отожжены в потоке аргона при температуре  $T = 900^\circ C$ . Рентгеноструктурные исследова-

ния проведены на дифрактометре ДРОН-3 при  $K\alpha$ -излучении Sr. Магнитные измерения выполнялись на коммерческом вибрационном магнитометре типа Foner. Электропроводность измерялась стандартным четырехконтактным методом. В качестве контактов использовался индий, нанесенный ультразвуковым методом. Упругие свойства измерены резонансным методом в области звуковых частот на образцах длиной 40–50 мм и диаметром 5 мм.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения  $LaMnO_{3+\lambda}$  в интервале концентраций  $0 \leq \lambda \leq 0.07$  кристаллизуются в орторомбической симметрии типа  $GdFeO_3$  (пространственная группа  $Pbnm$ ). Наиболее искажен стехиометрический перовскит  $LaMnO_3$ . При появлении избыточного кислорода величина структурных искажений сначала постепенно (вплоть до состава с  $\lambda = 0.04$ ), а затем резко ( $0.05 \leq \lambda \leq 0.07$ ) уменьшается. В интервале  $0.05 \leq \lambda \leq 0.07$   $O'$ -орторомбическая симметрия ( $c\sqrt{2} < a < b$ ) переходит в  $O$ -орторомбическую ( $a \approx c\sqrt{2} < b$ ). Как и в работах [15, 16], мы не наблюдали сверхструктурных рефлексов, появление которых можно было бы интерпретировать в рамках модели упорядочения вакансий лантана или марганца. Мы полагаем, что вакансии катионов распределены по решетке случайно. Следует отметить, что, согласно рассмотрению Гуденафа [16],  $O'$ -орторомбические искажения в манганитах обусловлены орбитальным упорядочением. Соединение с  $\lambda = 0.05$  было достаточно хорошо рассчитано в модели, согласно которой оно состоит из смеси  $O'$ - и  $O$ -фаз (рис. 1). Полученный результат согласуется с данными работы [14]. Для соединения с  $\lambda = 0.07$  орторомбические искажения были минимальны. Ромбоэдрическая симметрия (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) обнаружена в образцах при  $\lambda \geq 0.08$ , причем с  $\lambda = 0.08$  было рассчитано в предположении, что оно состоит из смеси орторомбической и ромбоэдрической фаз.

Все образцы системы  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Nb_{x/2})O_3$  в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0.5$  были однофазными перовскитами. Соединения с  $x = 0$  и  $x = 0.1$  обладают  $O'$ -орторомбической симметрией, тогда как соединения при  $0.2 \leq x \leq 0.5$   $O$ -орторомбически искажены. Однако величина орторомбических искажений очень мала, что однозначно свидетельствует о снятии кооперативного орбитального упорядочения. Как хорошо известно [16], кооперативное орбитальное упорядочение

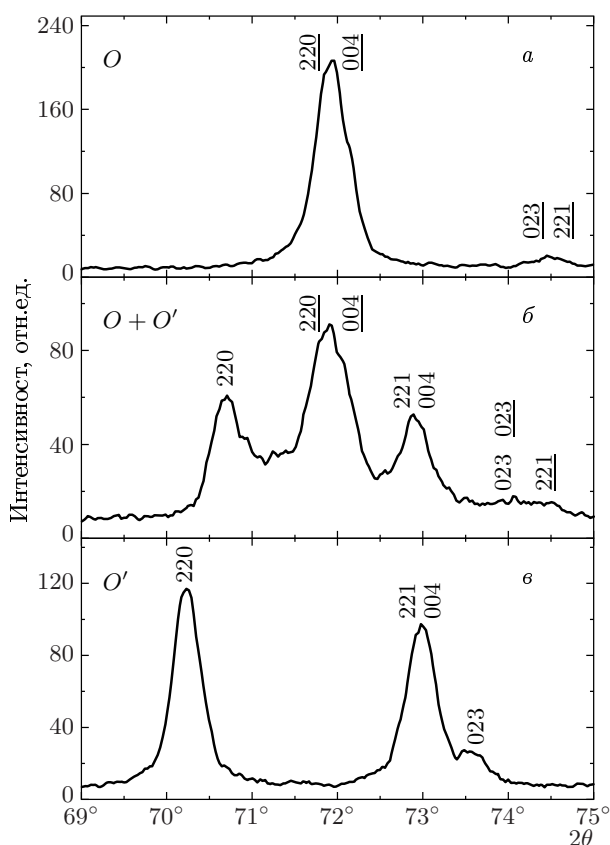


Рис. 1. Участки рентгенограмм соединений с  $\lambda = 0.01$  (а);  $0.05$  (б) и  $0.07$  (в), иллюстрирующие концентрационный фазовый переход из орбитально-упорядоченной в орбитально-разупорядоченную фазу

должно разрушаться при разбавлении системы не ян-теллеровскими ионами в случае статистического распределения ионов разного типа. Сверхструктурных рефлексов при рентгенографическом исследовании не обнаружено. Поэтому мы полагаем, что ионы стронция и ниобия распределены по кристаллической решетке статистически. С ростом содержания ниобия объем элементарной ячейки незначительно увеличивался. Это обусловлено тем, что ионы  $\text{Sr}^{2+}$  больше ионов  $\text{La}^{3+}$ , тогда как ионы  $\text{Nb}^{5+}$  имеют ионный радиус немного меньший, чем ионы  $\text{Mn}^{3+}$ . В принципе, ионы ниобия могут находиться в четырехвалентном состоянии, однако оно несовместимо с трехвалентным состоянием ионов марганца. В продуктах распада, образованных после восстановления образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$ , мы рентгенографически выявили наличие оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Поэтому химическая формула твердых растворов

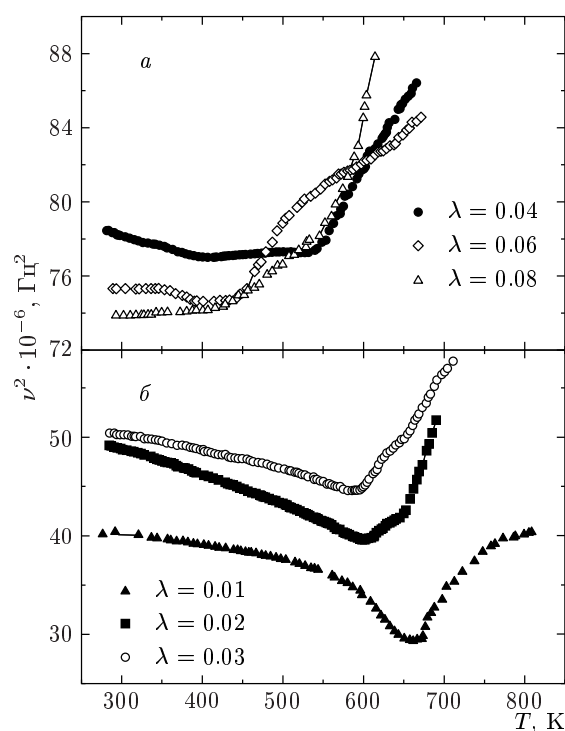


Рис. 2. Зависимость квадрата резонансной частоты (пропорциональной модулю Юнга) от температуры соединений  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$

имеет вид  $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Sr}_x^{2+}(\text{Mn}_{1-x/2}^{3+}\text{Nb}_{x/2}^{5+})\text{O}_3$ .

На рис. 2 представлены результаты исследования упругих свойств некоторых образцов системы  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ . Измерения проведены в области температур ниже 800 К. Для составов концентрационного интервала  $0 \leq \lambda \leq 0.03$  наблюдался ярко выраженный минимум модуля Юнга. Температура  $T_0$ , соответствующая минимуму, постепенно уменьшалась с увеличением содержания кислорода. Так, при измерениях, проведенных в режиме нагрева, для стехиометрического  $\text{LaMnO}_3$  температура  $T_0 = 740$  К, а для  $\text{LaMnO}_{3.01}$  имеем  $T_0 = 660$  К. При измерениях в режиме охлаждения температура минимума сдвигалась в область низких температур. Например, для стехиометрического  $\text{LaMnO}_3$  гистерезис составлял 10 К. Температурный гистерезис указывает на фазовое превращение первого рода. Для соединений с  $0.04 \leq \lambda \leq 0.07$  наблюдался сильно размытый по температуре минимум модуля Юнга, или излом на температурной зависимости, что свидетельствует о постепенном характере фазового превращения, свойственном негомогенным или двухфазным системам. В ромбоэдрически искаженных манганитах также выявлено аномальное поведение кривой квадрата ре-

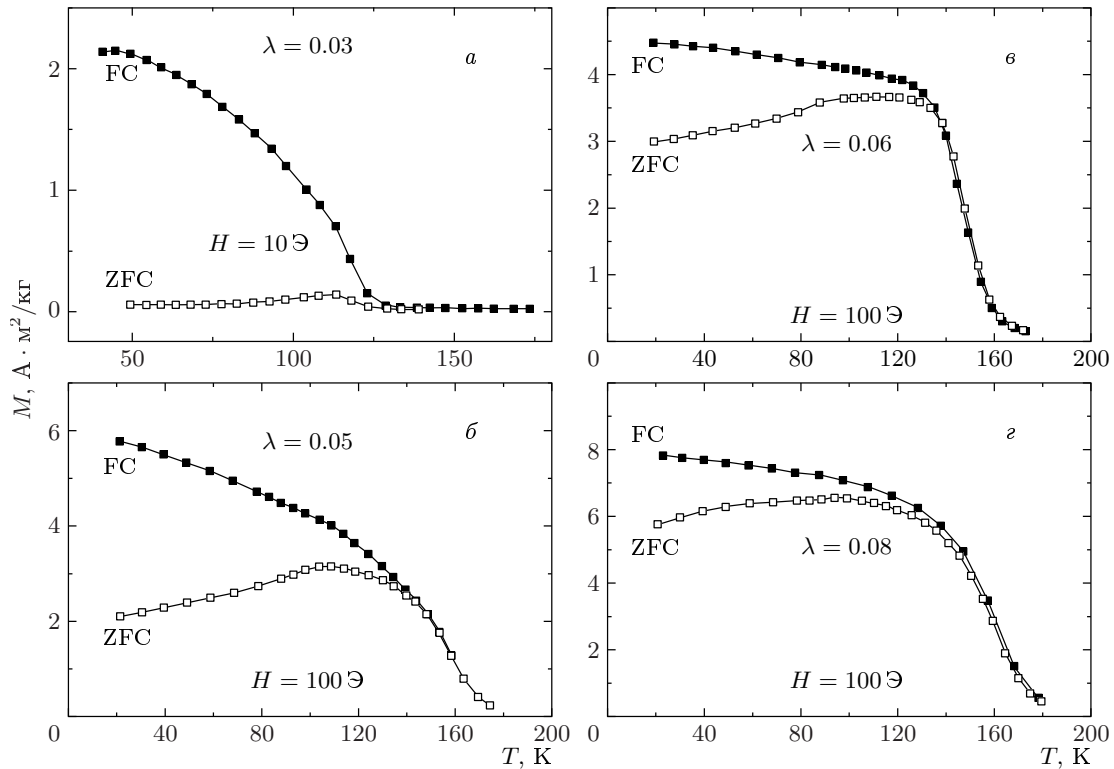


Рис. 3. Зависимость намагниченности от температуры для соединений  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  различных составов

зонансной частоты. В соединении с  $\lambda = 0.08$  модуль Юнга практически не меняется от 270 до 420 К, а затем наблюдается его аномальное увеличение при повышении температуры, что может свидетельствовать о кристаллоструктурной нестабильности.

Минимум модуля Юнга для образцов с  $\lambda \leq 0.03$  обусловлен орбитальным разупорядочением. Это следует из того, что температура  $T_0$  в соединении с  $\lambda = 0$  совпадает с температурой орбитального разупорядочения, определенной нейтронографическим методом [18–20]. В манганитах при  $0.04 \leq \lambda \leq 0.07$  температурный ход кривой квадрата резонансной частоты, по-видимому, обусловлен процессами постепенного перехода из орбитально-упорядоченной фазы в орбитально-разупорядоченную. Такая зависимость возможна для системы, состоящей из двух фаз. Содержание одной из них постепенно уменьшается за счет роста второй. Чем обусловлено аномальное поведение упругих свойств орбитально-разупорядоченной фазы с  $\lambda = 0.08$ ? Возможны два объяснения. Первое: фаза этого соединения является фазово-неоднородной системой с конкурирующими вкладами в динамику решетки. Второе: с ростом температуры происходит постепенное изме-

нение динамики орбитальных переходов в системе ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , т. е. скорость переходов между различными состояниями резко возрастает с ростом температуры, однако «критической» температуры система не обнаруживает.

В  $\text{LaMnO}_3$  спонтанная намагниченность появляется при температуре Нееля  $T_N = 143$  К. Переход в магнитоупорядоченное состояние очень резкий, что характеризует это соединение как однородное в магнитном плане. Спонтанный магнитный момент  $M_s = 0.07 \mu_B$  на ион  $\text{Mn}^{3+}$ . Эта величина характерна для слабых ферромагнетиков. Коэрцитивная сила при 4.2 К очень велика (более 10 кЭ), что свидетельствует о высокой магнитной анизотропии, обусловленной орбитальным упорядочением и анизотропным характером обменных взаимодействий в октаэдрах  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ . С появлением избыточного кислорода вплоть до состава с  $\lambda = 0.04$  наблюдалось уменьшение температуры Нееля. Изменения намагниченности с температурой для системы  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  представлены на рис. 3. Зависимость, полученная в режиме отогрева после охлаждения в отсутствие поля (zero field cooling, ZFC) для образца с  $\lambda = 0.03$ , имеет максимум, тогда как зависи-

мость, полученная при отогреве после охлаждения в поле (field cooling, FC), показывает плавное уменьшение намагниченности вплоть до  $T_N = 120$  К. Такие кривые характерны для магнито жестких магнетиков. Для соединения с  $\lambda = 0.05$  наблюдалось резкое увеличение критической температуры и величины спонтанной намагниченности (рис. 4а). Температура перехода в парамагнитное состояние составляет около 160 К. При температуре  $T_N \sim 110$  К ZFC-намагниченность проявляла аномальное поведение. Ниже этой температуры магнитная анизотропия скачкообразно возрастала. Аномальное поведение вблизи  $T_N = 110$  К наблюдалось для всех образцов интервала  $0.05 \leq \lambda \leq 0.08$ . Спонтанная намагниченность достигала максимальной величины для соединения с  $\lambda = 0.08$  (рис. 4а), однако и в этом случае магнитный момент был несколько ниже ожидаемого в случае полной поляризации всех магнитных моментов ионов трех- и четырехвалентного марганца, т. е. предположительно  $\mu(\text{Mn}^{3+}) = 4\mu_B$  и  $\mu(\text{Mn}^{4+}) = 3\mu_B$ . Дальнейший рост содержания четырехвалентного марганца вплоть до 20% ( $\lambda = 0.10$ ) не приводил к существенному изменению температуры Кюри  $T_C$ .

Все соединения в концентрационном интервале  $0 \leq \lambda \leq 0.10$  являются полупроводниками как ниже, так и выше температуры магнитного упорядочения. Вблизи  $T_C$  наблюдались слабо выраженная аномалия электропроводности и максимум магнитосопротивления, определенного формулой  $\text{MR} = \{[\rho(H = 9 \text{ кЭ}) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)\} \cdot 100\%$ , который для соединения с  $\lambda = 0.06$  в поле  $H = 10$  кЭ достигал 30%.

Рассмотрим магнитные свойства системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$ . Уже отмечалось, что  $\text{LaMnO}_3$  при  $T = 5$  К характеризуется  $T_N = 143$  К и  $M_s = 0.07\mu_B$  на формульную единицу. Для соединения с  $x = 0.1$  обнаружено резкое увеличение спонтанной намагниченности до  $M_s = 1.2\mu_B$  на формульную единицу (рис. 4б), несмотря на то что температура перехода в парамагнитное состояние уменьшилась до 120 К. Соединения при  $0.2 \leq x \leq 0.4$  обладают весьма схожими магнитными свойствами. Температура перехода в парамагнитное состояние составляет 105–120 К, спонтанная намагниченность при гелиевой температуре 50–65  $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ . На рис. 5 представлены результаты измерения намагниченности в магнитном поле 100 Э после охлаждения без поля (ZFC) и после охлаждения в поле 100 Э (FC). На рисунке видно, что величины намагниченности и критическая температура, где расходятся кривые ZFC и FC для

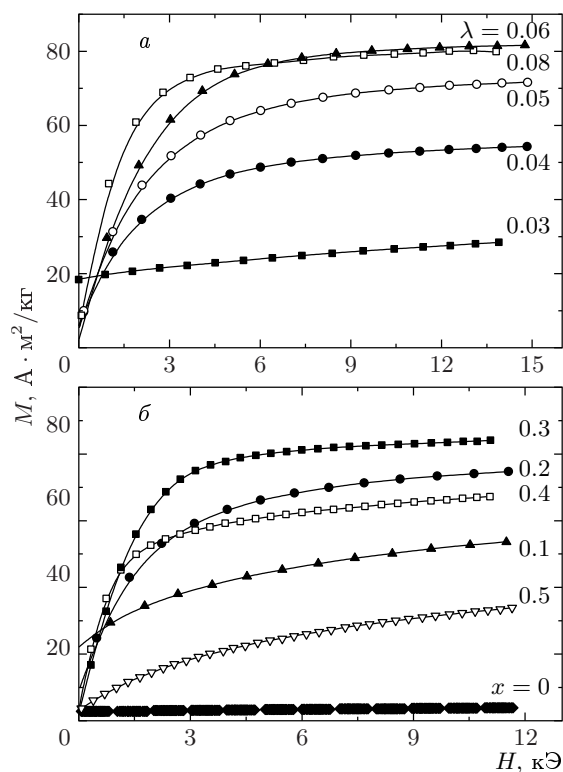


Рис. 4. Зависимости намагниченности от поля при температуре  $T = 5$  К для соединений  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  (а) и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$  (б)

$x = 0.5$ , сильно уменьшились ( $T_N = 30$  К). При этом расхождение между кривыми ZFC и FC выражена значительно резче, чем для соединения с  $x = 0.2$ , что указывает на резкое увеличение анизотропии. Намагниченность образца с  $x = 0.5$  сравнительно мала и не насыщается в полях до 16 кЭ. Совокупность перечисленных фактов указывает на то, что в составе с  $x = 0.5$  дальний магнитный порядок, скорее всего, не реализуется. Следует отметить, что для перовскитов с  $x = 0.3$  и  $x = 0.4$  наблюдалось резкое возрастание ZFC-намагниченности с ростом температуры до 30 К. Скорее всего, это обусловлено наличием спин-стекольной компоненты при низких температурах.

Исследования зависимости сопротивления от температуры показали, что все перечисленные соединения характеризуются активированным типом проводимости, как в полупроводниках. Наибольший магниторезистивный эффект наблюдался в перовскитах при  $0.2 \leq x \leq 0.4$ , где магнитное состояние наиболее близко к ферромагнитному. Для соединения с  $x = 0.3$  в поле 9 кЭ при  $T = 80$  К магнитосопротивление приближается к значению

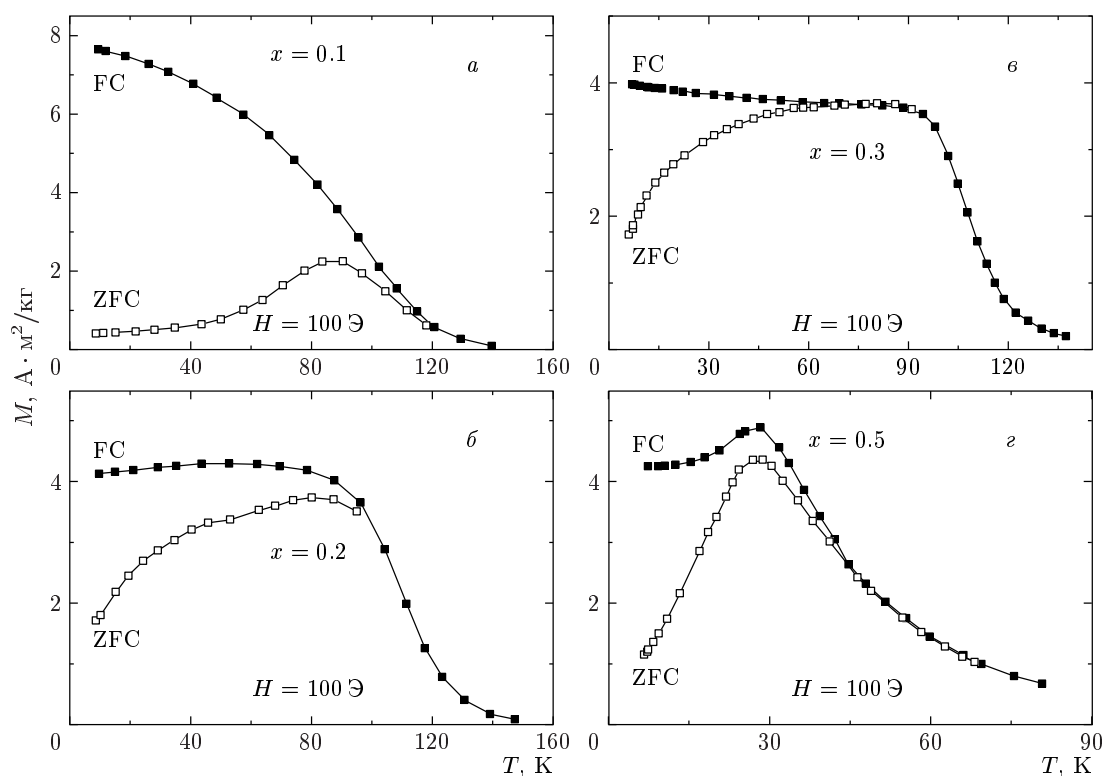


Рис. 5. Зависимости намагниченности от температуры для соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$

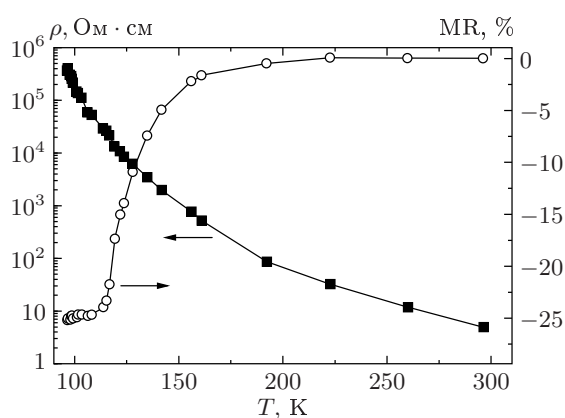


Рис. 6. Зависимости электропроводности и магнитосопротивления от температуры для соединения  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{O}_3$

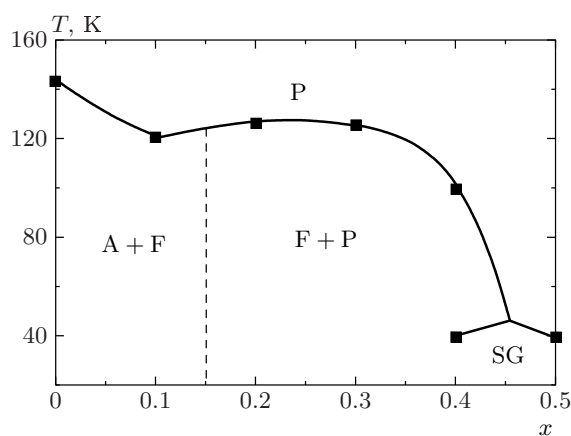


Рис. 7. Магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$ : А — антиферромагнитно-упорядоченная фаза, F — ферромагнитная фаза, P — парамагнитная фаза, SG — спиновое стекло

30% (рис. 6). Подобные величины магнитосопротивления обычно наблюдаются для манганитов со смешанной валентностью ионов марганца.

На рис. 7 изображена эволюция магнитного состояния по мере замещения ионов марганца ионами ниобия. Базовое соединение  $\text{LaMnO}_3$  является

слабым ферромагнетиком [16]. Магнитные свойства соединения с  $x = 0.1$  сильно напоминают свойства твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в интервале концентраций  $0.05 \leq x \leq 0.07$ . Согласно модели двой-

ного обмена, в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при слабом допировании должна реализоваться неколлинеарная магнитная структура. Однако замещенный ионами ниобия образец с  $x = 0.1$  не содержит ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , поэтому двойной обмен в нем несуществен. Обычно в магнитных кристаллах концентрационный переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние происходит через состояние спинового стекла или двухфазное состояние. Свойства соединения с  $x = 0.1$  можно объяснить с помощью двухфазной модели. В манганитах при  $0.2 \leq x \leq 0.4$  дальний антиферромагнитный порядок исчезает, тогда как дальний ферромагнитный порядок появляется. Для них спонтанный магнитный момент несколько меньше, чем можно ожидать в случае чисто ферромагнитного упорядочения магнитных моментов, т. е.  $\mu(\text{Mn}^{3+}) = 4\mu_B$  и  $\mu(\text{Mn}^{4+}) = 3\mu_B$ . Так, расчетное значение спонтанного магнитного момента  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{O}_3$  в случае ферромагнитного упорядочения составляет  $3\mu_B$  на формульную единицу, тогда как наблюдаемое значение немного меньше ( $2.75\mu_B$  на формульную единицу) (рис. 4б). По-видимому, часть ионов марганца вблизи ионов ниобия находится в парамагнитном состоянии. В соединении с  $x = 0.5$  дальний ферромагнитный порядок разрушен вследствие большой концентрации диамагнитных ионов ниобия. Ферромагнитные кластеры замерзают при температуре ниже 30 К (рис. 5г).

Перейдем к обсуждению свойств манганита лантана. Прежде всего, следует отметить, что снятие орбитального упорядочения является фазовым переходом мартенситного типа. При этом переходе обнаружен эффект памяти формы и большая пластичность превращения, обусловленная перестройкой ферроэластической доменной структуры [21]. В температурном интервале фазового превращения в стехиометрических манганитах  $\text{LnMnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) выявлено сосуществование орбитально-упорядоченной  $O'$ - и орбитально-разупорядоченной  $O$ -орторомбических фаз [14, 22]. При концентрационном фазовом превращении из  $O'$ - в  $O$ -фазу параметры элементарных ячеек становятся более близкими, однако зафиксировать двухфазное состояние с использованием рентгеноструктурных методов также удается (рис. 1).

На наличие неоднородного магнитного фазового состояния в слабодопированных манганитах указывают результаты ЯМР-исследований [7] и нейтронографии в магнитном поле [23]. Обычно магнитную двухфазность в них связывают с

электронным фазовым расслоением [24]. Однако нейтронография и электронно-микроскопические исследования манганитов выявили сосуществование фаз с характерными размерами более 1000 Å [25]. При электронном фазовом расслоении образование фаз с большими объемами затруднено вследствие сильного противодействия со стороны электростатических сил. При мартенситных фазовых превращениях типа орбитальный порядок — беспорядок и зарядовый порядок — беспорядок двухфазное состояние является естественным следствием природы фазового превращения и стабилизируется дефектами и полями напряжений. Между орбитальным упорядочением и магнитными свойствами манганитов существует ярко выраженная связь. Орбитально- и зарядово-упорядоченное состояние в них, как правило, является антиферромагнитным, тогда как орбитально-разупорядоченное состояние ферромагнитно [26]. Такой подход согласуется как с теорией сверхобменных взаимодействий [26], так и с концепцией обмена через носители заряда [3, 4]. Согласно модели сверхобменных взаимодействий через кислород, обменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  являются ферромагнитными в случае динамического эффекта Яна-Теллера, т. е. в орбитально-разупорядоченной фазе [16, 26]. Мы полагаем, что фазовое превращение орбитальный порядок — беспорядок в манганитах осуществляется через двухфазное состояние как по температуре, так и по концентрации четырехвалентного марганца. Смешанное состояние из орбитально-упорядоченной и разупорядоченной фаз, по всей видимости, реализуется при  $0.05 \leq \lambda \leq 0.08$ . Это утверждение также подтверждается результатами исследования магнитных свойств. Антиферромагнитная фаза является орбитально-упорядоченной, тогда как ферромагнитная фаза орбитально-разупорядочена. Магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  представлена на рис. 8. Убывание температуры Нееля от 143 К до 120 К наблюдалось при увеличении  $\lambda$  до 0.04. Мы считаем, что это обусловлено появлением ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Эти ионы не являются ян-теллеровскими и создают фрустрации обменных взаимодействий. Вблизи ионов  $\text{Mn}^{4+}$  появляется тенденция к орбитальному разупорядочению, вследствие чего обменные взаимодействия становятся ферромагнитными. Ферромагнитный характер обменных взаимодействий  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$  в орбитально-разупорядоченной фазе следует из результатов исследования соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$  (рис. 4б и 5) и подтверждается исследованиями магнитной

восприимчивости высокотемпературной орбитально-разупорядоченной фазы стехиометрического состава  $\text{LaMnO}_3$  [27]. По мере допирования манганита лантана ионы  $\text{Mn}^{4+}$  объединяются в кластеры, а затем, приблизительно при  $\lambda = 0.04$ , образуется ферромагнитная фаза, температура Кюри которой для узкого интервала  $0.04 \leq \lambda \leq 0.05$  необычайно чувствительна к изменению концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . В интервале концентраций избыточного кислорода  $0.06 \leq \lambda \leq 0.10$  температура Кюри практически не меняется. Чем обусловлены аномалии намагниченности вблизи  $T_N \sim 110$  К, обнаруженные в соединениях с  $0.05 < \lambda < 0.08$ ? Рассмотрим две гипотезы. Согласно первой, аномальное поведение при 110 К может быть вызвано образованием неколлинеарной магнитной структуры. Однако данные исследования методом ядерного магнитного резонанса [7] и нейтронографии в магнитном поле [23] свидетельствуют о двухфазном состоянии при низких температурах. Одна из фаз магнитно упорядочивается по типу  $\text{LaMnO}_3$ , другая фаза ферромагнитна. Выше температуры  $T_N$  обменные фрустрации магнитных связей исчезают, что проявляется в уменьшении магнитной анизотропии. Поэтому вторая гипотеза, согласно которой образец ниже  $T_N$  состоит из смеси антиферромагнитной и ферромагнитной фаз, кажется нам более привлекательной. В обеих фазах химические составы очень близки, однако они различаются не только в магнитном, но и в кристаллоструктурном отношении. Антиферромагнитная фаза орбитально упорядочена по типу  $\text{LaMnO}_3$ , тогда как ферромагнитная фаза имеет более быструю орбитальную динамику. Ферромагнитная диэлектрическая фаза в манганитах характеризуется, скорее всего, ближним орбитальным порядком. Это находится в соответствии с аномальным поведением модуля Юнга в ромбоэдрической фазе (рис. 2).

Считается, что ферромагнетизм в диэлектрических манганитах обусловлен двойным обменом между трех- и четырехвалентными ионами марганца [27]. Однако отсутствие скачка сопротивления вблизи  $T_C$  и свойства манганитов, не содержащих ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , противоречат таким утверждениям. В настоящее время нет никаких сомнений в том, что в ферромагнитное упорядочение в манганитах дает большой вклад сверхобменное взаимодействие через кислород. Исследования орбитально-разупорядоченной фазы в стехиометрическом  $\text{LaMnO}_3$  [27] и наши данные по фазам  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}^{3+}\text{Nb}_{x/2}^{5+})\text{O}_3$  (рис. 4б и 5) свидетельствуют о том, что обменные вза-

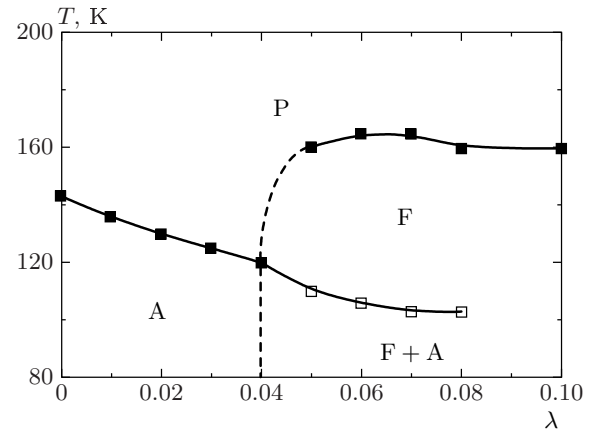


Рис. 8. Магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ : А — антиферромагнитно-упорядоченная фаза, F — ферромагнитная фаза и P — парамагнитная фаза

имодействия  $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Mn}^{3+}$  могут привести в манганитах к температуре Кюри более 200 К. Именно ферромагнитным характером обменных взаимодействий  $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Mn}^{3+}$  в орбитально-разупорядоченных манганитах можно объяснить отсутствие сходства между дырочно-легированными и электронно-легированными манганитами. Электронно-допированные манганиты, как правило, являются зарядово-упорядоченными антиферромагнитными фазами, тогда как дырочные — ферромагнетиками [24, 28]. В электронно-допированных манганитах большую роль играют антиферромагнитные  $\text{Mn}^{4+}\text{—O—Mn}^{4+}$  сверхобменные взаимодействия. Несомненно, что сверхобменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Mn}^{4+}$  также являются изотропными ферромагнитными в орбитально-разупорядоченных фазах. Допирование ионами Ru и Sr электронно-легированных манганитов находится в хорошем соответствии с этим утверждением [29].

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Ф00-111).

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Jonker, *Physica (Amsterdam)* **22**, 707 (1956).
2. G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jap.* **29**, 606 (1970).
3. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
4. P. G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).



5. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo et al., *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
6. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
7. G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, F. Licci, and M. W. Pieper, *Phys. Rev. B* **56**, 10, 6036 (1997).
8. A. Yakubovskii, K. Kumagai, Y. Furukawa et al., *Phys. Rev. B* **62**, 5337 (2000).
9. И. Ф. Волошин, А. В. Калинов, С. Е. Савельев и др., *Письма в ЖЭТФ* **71**, 157 (106).
10. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
11. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).
12. J. Van den Brink, G. Khaliulin, and D. I. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 551 (1999).
13. A. Wold and R. J. Arnott, *Phys. Chem. Sol.* **9**, 176 (1959).
14. V. I. Pavlov, A. K. Bogush, and L. V. Balyko, *Crystal Res. Technol.* **19**, 237 (1984).
15. J. A. M. van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, *J. Sol. St. Chem.* **10**, 183 (1974).
16. J. Töpfer and J. B. Goodenough, *J. Sol. St. Chem.* **130**, 117 (1997).
17. И. О. Троянчук, *ЖЭТФ* **102**, 251 (1992).
18. J. Rodriguez Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998).
19. C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, and P. A. Algarabel, *Phys. Rev. B* **56**, 8902 (1997).
20. M. Tovar, G. Alejandro, A. Butera, A. Caneiro, M. T. Causa, F. Prado, and R. D. Sánchez, *Phys. Rev. B* **60**, 14, 10199 (1999).
21. I. O. Troyanchuk, A. I. Akimov, L. A. Bliznjuk, and N. V. Kasper, *J. Alloy and Comp.* **228**, 83 (1995).
22. N. V. Kasper and I. O. Troyanchuk, *Phys. Chem. Sol.* **57**, 11, 1601 (1996).
23. E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
24. Э. Л. Нараев, *УФН* **166**, 833 (1996).
25. C. Martin, M. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, *J. Magn. Magn. Mat.* **205**, 184 (1999).
26. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
27. J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **60**, 22, R15002 (1999).
28. В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
29. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu et al., *Phys. Rev. B* **63**, 174402 (2001).