

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В ПЕРОВСКИТАХ $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$ (A = Ca, Sr)

*И. О. Троянчук**, *А. П. Сазонов*

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

*Г. Шимчак***

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

*Д. М. Тёббенс****

*Институт Хан-Майтнер,
Берлинский центр нейтронографических исследований
14109, Берлин, Германия*

*Е. Гамари-Силе*****

*Институт материаловедения
Национальный научно-исследовательский центр «Демокритос»
15343, Афины, Греция*

Поступила в редакцию 18 декабря 2003 г.

Проведены магнитные и нейтронографические исследования соединения $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, легированного ионами стронция и кальция. Образцы стехиометрического состава и содержащие кальций орторомбически искажены, тогда как окисление или легирование ионами стронция ведет к стабилизации ромбоэдрической структуры. Из нейтронографических исследований установлено, что $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ является ферромагнетиком, тогда как в Ca-замещенном соединении дальний магнитный порядок не обнаружен. Из совокупности данных следует, что эти соединения являются неоднородными магнетиками, состоящими из кластеров, в которых ионы Co^{2+} и Mn^{4+} упорядочены по типу структуры NaCl, и областей, в которых этот порядок отсутствует. Этим областям соответствуют разные магнитные свойства. Фазовое расслоение обсуждается в модели внутренней химической неоднородности твердых растворов на наномасштабном уровне.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения на основе манганита лантана проявляют большое многообразие интересных свойств благодаря наличию взаимодействия между орбитальной, зарядовой и магнитной степенями свободы. Несмотря на большое количество исследований, природа многих явлений в настоящее время оста-

ется предметом дискуссии. К числу таких явлений относится магнитное фазовое расслоение в манганитах лантана. Этот эффект наблюдался на микро- и макроскопических уровнях во многих соединениях твердых растворов $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Ln = La, Pr). Особенно ярко этот эффект проявляется вблизи концентрационных фазовых переходов антиферромагнетик–ферромагнетик, например, в составах $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ [1] или в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [2]. В настоящее время считается, что магнитная неоднородность играет важную роль в формировании магниторезистивного эффек-

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

**H. Szymczak

***D. M. Töbrens

****H. Gamari-Seale

та [3]. Следует отметить, что явление магнитной неоднородности наблюдалось и в кобальтатах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [4], а также в перовскитах типа $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, в которых ионы кобальта и марганца частично упорядочены [5]. На температурных зависимостях динамической магнитной восприимчивости в работе [6] было обнаружено наличие пика ниже точки Кюри ($T_C = 230$ К), что было интерпретировано в рамках магнитной двухфазности. Согласно работам [7, 8] магнитная двухфазность возникает вследствие сосуществования фаз типа $\text{La}_2\text{Co}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ и $\text{La}_2\text{Co}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$, тогда как в работе [6] аномальное поведение динамической восприимчивости интерпретировалось в рамках модели расслоения на фазы, в которых ионы Co^{2+} и Mn^{4+} находятся в упорядоченном и разупорядоченном состояниях. Эти соединения, как и классические манганиты, можно легировать щелочноземельными элементами. Так, в работе [9] сообщалось о синтезе соединения $\text{LaSrCo}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$, магнитные свойства которого были проанализированы в модели антипараллельного упорядочения моментов ионов кобальта в промежуточном спиновом состоянии и ионов марганца.

В настоящей работе мы провели рентгенографические, нейтронографические и магнитные исследования как базового соединения $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6+\delta}$, так и соединений, допированных ионами стронция и кальция. Допирование проводилось с целью перевода части ионов Co^{2+} в трехвалентное состояние. Мы показали, что свойства этих соединений следует описывать в неоднородной модели, исходя из валентного состояния ионов кобальта и марганца соответственно 2+ и 4+.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы твердых растворов $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6+\delta}$, $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnCoO}_6$ и $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoMnO}_6$ были получены по обычной керамической технологии на воздухе при $T = 1320^\circ\text{C}$ в течение длительного времени, чтобы улучшить однородность химического состава, и медленно охлаждены до комнатной температуры. С помощью термогравиметрического анализа было установлено, что родительское соединение $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6+\delta}$ имеет избыток кислорода. Его химическая формула — $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6.1}$. Поэтому данное соединение было восстановлено в вакууме (1000°C , 24 ч) до стехиометрического состава $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$. Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-ЗМ в

K_α -излучении Cu , не выявил следов посторонних фаз. Измерения электропроводности выполнены стандартным четырехточечным методом. Намагниченность измерена на коммерческом вибрационном магнитометре QI-3001. Нейтронографические измерения с длиной волны $\lambda = 1.7974 \text{ \AA}$ проведены на дифрактометре FIREPOD в Берлинском центре нейтронографических исследований (BENSIC). Уточнение кристаллической и магнитной структур проводилось с использованием программы FullProf.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченностей, измеренных в процессе нагревания в магнитном поле 100 Э после охлаждения в нулевом поле (zero field cooling, ZFC) и после охла-

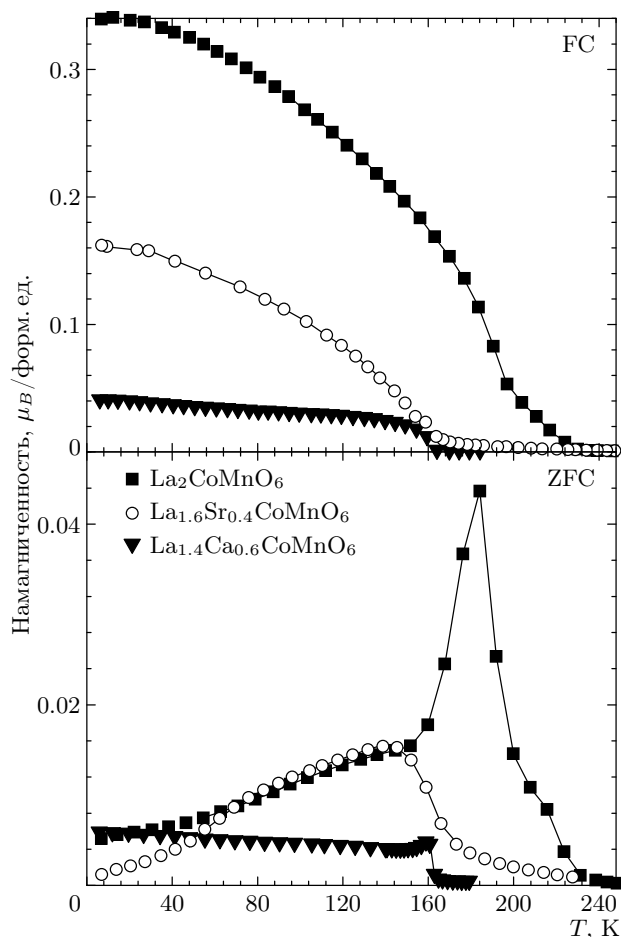


Рис. 1. ZFC- и FC-намагниченности образцов $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoMnO}_6$ и $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoMnO}_6$ в зависимости от температуры в поле $H = 100$ Э

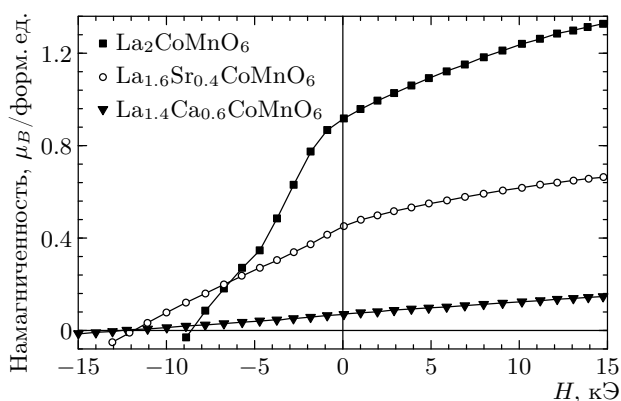


Рис. 2. Зависимость намагниченности образцов $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoMnO}_6$ и $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoMnO}_6$ от величины внешнего магнитного поля при $T = 7 \text{ K}$

ждения в присутствии этого же поля (field cooling, FC). На рисунке видно, что FC-намагниченность в несколько раз больше, чем ZFC-намагниченность, особенно в области низких температур. Такая особенность характерна для кобальтитов и слабодопированных манганитов и объясняется большой магнитной анизотропией этих объектов [10]. Вторая характерная особенность — наличие аномального поведения намагниченности ниже температуры Кюри. Однако соединения, допированные ионами Ca и Sr, проявляют довольно резкий переход в магнитоупорядоченное состояние при более низкой температуре ($T_C \sim 160\text{--}170 \text{ K}$). Измерения намагниченности в зависимости от поля подтвердили вывод о большой магнитной анизотропии этих объектов. Насыщение намагниченности при $T = 7 \text{ K}$ не наблюдалось вплоть до полей 16 кЭ, и коэрцитивная сила составила 10–15 кЭ (рис. 2). Исходя из этих измерений, нельзя оценить спонтанную намагниченность образцов, однако следует отметить, что замещение лантана ионами стронция или кальция привело к довольно резкому убыванию намагниченности.

Согласно измерениям электропроводности все составы проявляют полупроводниковый характер зависимости сопротивления от температуры. Вблизи точки магнитного упорядочения ярко выраженных аномалий обнаружено не было.

Уточнение кристаллической структуры образца $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6.1}$ было проведено на основе данных порошковой рентгенографии при комнатной температуре. Хорошие значения факторов надежности были достигнуты в модели, когда образец $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6.1}$ рассчитывался как смесь двух фаз с

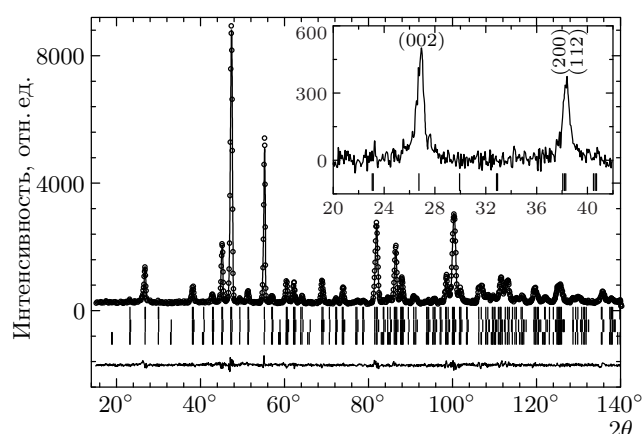


Рис. 3. Результат уточнения методом Ритвельда структуры $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ в двухфазной модели по нейтронограммам, измеренным при $T = 1.5 \text{ K}$: экспериментальные данные (кружки), рассчитанная кривая (сплошная линия) и их разность (нижняя сплошная линия); вертикальными отрезками отмечены вычисленные положения 2θ -рефлексов, верхний ряд отрезков соответствует кристаллической орторомбической фазе, средний ряд — кристаллической моноклинной фазе, нижний ряд — магнитной фазе. На вставке показан магнитный вклад в некоторые рефлексы

перовскитной структурой. В этой модели содержание орторомбической фазы (пространственная группа $Pbnm$) составляет 75 %, тогда как ромбоэдрической (пространственная группа $R\bar{3}c$) — 25 %.

Нейтронограммы образца $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ были получены при комнатной и гелиевой температурах. Отожженный в вакууме образец стехиометрического состава состоял только из орторомбической фазы. Однако наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных опять было получено в двухфазной модели (рис. 3). В этой модели образец являлся смесью фаз с пространственной группой $Pbnm$ и пространственной группой $P2_1/n$. В пространственной группе $Pbnm$ ионы кобальта и марганца находятся в одной позиции, тогда как эти ионы в пространственной группе $P2_1/n$ размещаются в разных кристаллоструктурных позициях — соответственно T(1) и T(2).

Содержание фазы, в которой ионы кобальта и марганца упорядочены, при гелиевой температуре составляло 27 %. Характерные углы и длины связей для двух фаз представлены в таблице. Следует отметить, что длины связей в T(2)–O для фазы с упорядоченным расположением ионов кобальта и марганца в среднем около 1.89 \AA , что характерно для

Результаты расчета кристаллической структуры и длины связей для различных соединений. Т(1) — позиция, преимущественно занятая ионами кобальта, Т(2) — позиция, преимущественно занятая ионами марганца

Состав	$\text{La}_2\text{CoMnO}_6$		$\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoMnO}_6$	$\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoMnO}_6$
Температура	1.5 К		298 К	298 К
Пространств. группа	$Pbnm$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$R\bar{3}$
$a, \text{Å}$	5.522921	5.513146	5.442330	5.475994
$b, \text{Å}$	5.484688	5.462361	5.410093	—
$c, \text{Å}$	7.777248	7.755850	7.656228	13.243181
β	—	90.025146°	90.029251°	—
La/A: $\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$	$\begin{cases} 0.99900 \\ 0.02197 \\ 1/4 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.98951 \\ 0.02569 \\ 0.23905 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.99838 \\ 0.01791 \\ 0.24955 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0 \\ 0.25074 \end{cases}$
T(1): $\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$	$\begin{cases} 1/2 \\ 0 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 1/2 \\ 0 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 1/2 \\ 0 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0 \\ 0 \end{cases}$
T(2): $\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$	$\begin{cases} — \\ — \\ — \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{cases}$
O(1): $\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$	$\begin{cases} 0.06911 \\ 0.49333 \\ 1/4 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.05530 \\ 0.49376 \\ 0.25440 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.06036 \\ 0.49490 \\ 0.25311 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.54445 \\ 0.00093 \\ 0.24785 \end{cases}$
O(2): $\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$	$\begin{cases} 0.72138 \\ 0.27579 \\ 0.03794 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.71270 \\ 0.27088 \\ 0.02209 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.72922 \\ 0.27007 \\ 0.03113 \end{cases}$	$\begin{cases} — \\ — \\ — \end{cases}$
O(3): $\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$	$\begin{cases} — \\ — \\ — \end{cases}$	$\begin{cases} 0.74421 \\ 0.28573 \\ 0.46603 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.72667 \\ 0.27642 \\ 0.47126 \end{cases}$	$\begin{cases} — \\ — \\ — \end{cases}$
$R_{\text{Bragg}}, \%$	2.98	4.19	5.02	5.45
$\chi^2, \%$	1.94	1.94	1.93	2.01
$R_{\text{Magn}}, \%$	5.91	5.91	—	—
T(1)–O(1), Å	1.983×2	2.078×2	1.965×2	1.956×6
T(1)–O(2), Å	1.978×2	2.026×2	1.950×2	—
T(1)–O(3), Å	1.969×2	1.997×2	1.943×2	—
$\langle \text{T}(1)\text{–O} \rangle, \text{Å}$	1.977	2.034	1.952	1.956
T(2)–O(1), Å	—	1.929×2	1.935×2	1.930×6
T(2)–O(2), Å	—	1.896×2	1.929×2	—
T(2)–O(3), Å	—	1.851×2	1.918×2	—
$\langle \text{T}(2)\text{–O} \rangle, \text{Å}$	—	1.892	1.927	1.930

ионов Mn^{4+} , тогда как длины связей $T(1)-O$ со средним значением 2.04 \AA характерны для ионов кобальта, находящихся в двухвалентном состоянии. Этот образец был рассчитан также в однородной модели (пространственная группа $P2_1/n$) с учетом антисайтовских дефектов. Расчет дает около 30 % таких дефектов, т. е. 70 % позиций $T(1)$ занято ионами кобальта, а 30 % — ионами марганца. Обратное верно и для позиций $T(2)$. Если бы не было антисайтовских дефектов (полное упорядочение), то все ионы Co находились бы в позициях $T(1)$, а ионы Mn — в позициях $T(2)$. Однако факторы надежности в этой модели несколько хуже, чем в двухфазной. Средняя величина магнитного момента на одну формульную единицу составила $\langle CoMn \rangle = 5 \mu_B$, что находится в хорошем согласии с ожидаемым значением для ионов кобальта и марганца в валентном состоянии соответственно $2+$ и $4+$.

Допирование ионами стронция привело к тому, что образец полностью перешел в ромбоэдрическую фазу. Расчет кристаллической структуры был выполнен в двух моделях: однофазной, пространственная группа $R\bar{3}$, и двухфазной — одна фаза описывается пространственной группой $R\bar{3}c$, а другая — $R\bar{3}$. В пространственной группе $R\bar{3}$ ионы кобальта и марганца находятся в разных позициях, тогда как в пространственной группе $R\bar{3}c$ — в одной. В двухфазной модели рассчитать координаты ионов в упорядоченной фазе не удалось, так как ее содержание не превышало 5 %. В модели с антисайтовскими дефектами заполнение позиций составило около 60 на 40 %.

Рассчитанный и измеренный профили нейтронограммы $La_{1.6}Sr_{0.4}CoMnO_6$ представлены на рис. 4. Длины связей в модели с антисайтовскими дефектами приведены в таблице. Уменьшение средних длин связей в октаэдрах и увеличение степени беспорядка в расположении ионов кобальта и марганца являются следствиями увеличения количества ионов трехвалентного кобальта вследствие замещения ионов лантана ионами двухвалентного стронция.

В этом образце вклад от магнитного рассеяния нейтронов оказался значительно меньше, чем в случае стехиометрического состава, и рассчитанный магнитный момент на формульную единицу составил около $1.2 \mu_B$.

Замещение ионами кальция, наоборот, стабилизировало орторомбическую структуру. Кристаллическая структура $La_{1.4}Ca_{0.6}CoMnO_6$ была рассчитана как в двухфазной, так и в однофазной модели (рис. 5). Как и в предыдущих случаях, двухфазная модель дает несколько лучшие факторы надеж-

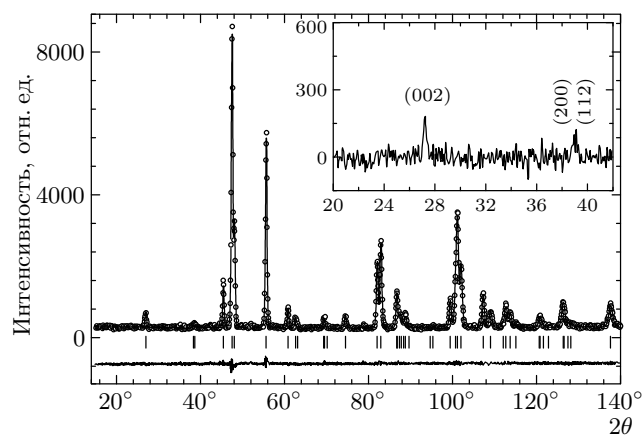


Рис. 4. Результат уточнения методом Ритвельда структуры $La_{1.6}Sr_{0.4}CoMnO_6$ в двухфазной модели по нейтронограммам, измеренным при $T = 298 \text{ K}$: экспериментальные данные (кружки), рассчитанная кривая (сплошная линия) и их разность (нижняя сплошная линия); вертикальными отрезками отмечены вычисленные положения 2θ -рефлексов. На вставке показан магнитный вклад в некоторые рефлексы

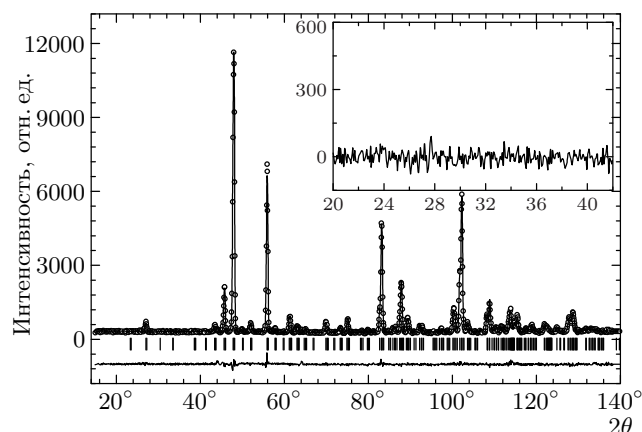


Рис. 5. Результат уточнения методом Ритвельда структуры $La_{1.4}Ca_{0.6}CoMnO_6$ в двухфазной модели по нейтронограммам, измеренным при $T = 298 \text{ K}$: экспериментальные данные (кружки), рассчитанная кривая (сплошная линия) и их разность (нижняя сплошная линия); вертикальными отрезками отмечены вычисленные положения 2θ -рефлексов. Магнитный вклад выделить не удалось (вставка)

ности. Однако особенности нейтронограмм, связанные с упорядочением ионов Co^{2+} и Mn^{4+} , выражены еще слабее, чем в образце, допированном ионами стронция. Поэтому результаты расчета представлены для модели с антисайтовскими дефектами (таблица). В образце, содержащем кальций, когерент-

ного магнитного рассеяния нейтронов выделить не удалось, однако магнитные измерения указывают, что магнитное упорядочение в этом образце происходит в довольно узком интервале температур вблизи $T = 160$ К, что не характерно для спиновых стекол, однако вполне возможно в двухфазном магнитном состоянии, когда содержание ферромагнитной фазы очень мало.

Как уже отмечалось во Введении, валентные состояния ионов кобальта и марганца в $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ описываются в разных моделях [6, 7]. Согласно [7], ферромагнитная низкотемпературная фаза, упорядочивающаяся при $T = 160$ К, соответствует упорядочению магнитных ионов Co^{2+} и Mn^{4+} . При этом высокотемпературная фаза, упорядочивающаяся при $T = 230$ К, соответствует распределению валентностей Co^{3+} и Mn^{3+} . В этой фазе ионы кобальта должны быть в низкоспиновом состоянии, так как, согласно магнитным измерениям, спонтанная намагниченность на формульную единицу составляет около $4\mu_B$. Согласно [7], образцы $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ состоят из смеси этих двух фаз. Возражения против этой модели заключаются в том, что ионы кобальта в низкоспиновом состоянии являются диамагнитными ($S = 0$) и поэтому они не могут участвовать в обменных взаимодействиях. Например, перовскиты типа $\text{Pb}_2\text{MnNbO}_6$, в которых марганец трехвалентен, а ионы ниобия пентавалентны и находятся в диамагнитном состоянии, являются спиновыми стеклами с низкой температурой замерзания ($T_f = 40$ К) спиновых моментов ионов марганца [11]. Однако, согласно нашим нейтронографическим измерениям, обе фазы — упорядоченная и разупорядоченная по ионам кобальта и марганца — являются ферромагнитными. Наши нейтронографические данные находятся в качественном согласии с электронно-микроскопическими исследованиями мелкодисперсного $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ [5]. В этой работе показано, что только 5% зерен проявляют сверхструктурные рефлексы, связанные с упорядочением ионов кобальта и марганца. В работе [5] сделано предположение, что упорядоченная фаза имеет более низкую температуру Кюри по сравнению с неупорядоченной, однако это некорректно с точки зрения механизма обменных взаимодействий между ионами кобальта и марганца. Хорошо известно, что обменные взаимодействия $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ и $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ являются антиферромагнитными [12], поэтому антисайтовские дефекты в упорядоченной фазе $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ должны приводить к уменьшению температуры Кюри, или даже к появлению антиферромагнитной составляющей. Поэтому мы полагаем, что низкотемпера-

турные аномалии магнитных свойств в составах типа $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ обусловлены наличием в них разупорядоченной по $3d$ -ионам кристаллографической фазы.

Возникает вопрос: в каком спиновом состоянии находятся ионы трехвалентного кобальта, появляющиеся при легировании $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ щелочноземельными ионами или при избытке ионов кобальта по сравнению с ионами марганца? Напомним, что ионы Co^{3+} в перовскитах LnCoO_3 (Ln — лантаноид) при низких температурах находятся в низкоспиновом диамагнитном состоянии и при повышении температуры постепенно переходят в промежуточное спиновое состояние [13]. Легирование LaCoO_3 ионами марганца, судя по магнитным свойствам, приводит к формированию пар $\text{Co}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$ в матрице из ионов Co^{3+} , находящихся в низкоспиновом состоянии [14]. Магнитные свойства $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, допированного щелочноземельными ионами, также можно непротиворечиво объяснить в модели неоднородного магнетика с низкоспиновым состоянием ионов Co^{3+} . На наш взгляд, эти твердые растворы состоят из кластеров с различным содержанием стронция: основное состояние соответствует микрообластям с химическим составом, близким к составу $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, тогда как кластеры с повышенным содержанием стронция соответствуют основному магнитному состоянию типа спинового стекла. Величина кластеров должна быть достаточно большой, так как переход в парамагнитное состояние может быть довольно резким и происходит при довольно высокой температуре. Магнитное поведение $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ также можно объяснить, исходя из предположения, что образец состоит из микрообластей с различным содержанием ионов кобальта (марганца).

Модель, объясняющая магнитное фазовое расщепление в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и кобальтитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ на основе внутренней химической неоднородности твердых растворов, подкрепляется измерениями тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (X-ray absorption fine structure, XAFS) [15], электронной микроскопией высокого разрешения [16] и другими спектроскопическими исследованиями [17]. Так, согласно [15], слабодопированные манганиты типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ состоят из сильно искаженных областей, близких по составу к LaMnO_3 , и слабоискаженных, обогащенных ионами стронция. Аналогичная картина наблюдалась в кобальтитах. Согласно ЯМР-исследованиям, фаза, соответствующая низкоспиновому состоянию ионов Co^{3+} , наблюдалась даже при 50-процентном замещении ионов лантана на стронций [4]. Напомним, что

переход в ферромагнитное состояние в кобальтатах происходит приблизительно при 20-процентном содержании ионов стронция.

Исследования на монокристаллах или на образцах, приготовленных с использованием специальных химических методик, при которых атомы прекурсора смешиваются на наномасштабном уровне, принципиально не меняют результатов [15]. Поэтому мы имеем дело с внутренней структурной и химической неоднородностью твердых растворов, которую, по-видимому, принципиально нельзя устранить.

Скорее всего, твердые растворы $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ также не являются однородными объектами и состоят из двух, а то и трех разных магнитных фаз. Мы полагаем, что упорядочение ионов кобальта и марганца происходит только в довольно узком концентрационном интервале вблизи $x = 0.5$. При этом основное содержание образца может составлять неупорядоченная по кобальту и марганцу фаза, состоящая из кластеров с недостатком и избытком кобальта по сравнению со значением $x = 0.5$. Разупорядоченная фаза с недостатком кобальта является ферромагнитной с характерной температурой Кюри 160–170 К. В ферромагнетизм этой фазы дает значительный вклад положительное обменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} – Mn^{4+} . По-видимому, магниторезистивный эффект, наблюдавшийся в $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [6], прежде всего связан с этой фазой. Фаза с упорядоченным расположением ионов Co^{2+} и Mn^{4+} характеризуется наиболее высоким значением T_C , так как геометрия обменных связей Co^{2+} – Mn^{4+} является оптимальной: каждый ион Co^{2+} в соответствии с моделью Бляссе [18] положительно взаимодействует с шестью ионами Mn^{4+} и наоборот. Однако фаза с повышенным содержанием ионов кобальта не является ферромагнитной, взаимодействие с этой фазой приводит к фрустрациям обменных связей на межфазной границе, что дает значительный вклад в магнитную анизотропию. Сосуществование орторомбической и ромбоэдрической фаз в нестехиометрическом $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6+\delta}$ скорее всего связано с неоднородным распределением кислорода по образцу. Области с повышенным содержанием кислорода являются ромбоэдрическими, тогда как области с пониженным содержанием кислорода характеризуются орторомбическими искажениями элементарной ячейки. Ситуация во многом сходна со стехиометрическим манганитом лантана. В $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ нестехиометрия по кислороду реализуется путем появления вакансий по катионам лантана и марганца, причем

повышение содержания кислорода ведет к переходу от орторомбической к ромбоэдрической структуре [19]. Как и в случае с манганитом лантана, замещение лантана на стронций в $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ стабилизирует ромбоэдрическую структуру, тогда как замещение на кальций стабилизирует орторомбическую структуру. Однако механизм обменных взаимодействий в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ и $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ совершенно различный. В $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ферромагнетизм обусловлен снятием статических орбитальных искажений вследствие допирования ионами Mn^{4+} [20], в то время как $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ не является ян-теллеровским магнетиком. Его ферромагнитная структура обусловлена положительным обменным взаимодействием между Co^{2+} и Mn^{4+} , и легирование щелочноземельными металлами ведет к постепенному разрушению ферромагнетизма.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате рентгенографических, нейтронографических и магнитных измерений, выполненных в системах $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6+\delta}$ и $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_6$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$), были выявлены особенности их магнитного состояния и его связь с кристаллической структурой. Было показано, что базовое соединение $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ имеет довольно широкий диапазон гомогенности по кислороду, причем окисление ведет к переходу от орторомбической к ромбоэдрической структуре. Ромбоэдрическая структура стабилизируется при допировании стронцием, тогда как орторомбическая — при допировании кальцием, как в манганите лантана. Тип кристаллоструктурных искажений обусловлен размерным эффектом, т. е. связан с отношением размеров катионов в различных позициях. Из анализа кристаллической структуры следует, что ионы кобальта и марганца имеют тенденцию к упорядочению в отношении 1 : 1 и все образцы в той или иной мере состоят из упорядоченных и разупорядоченных областей. Наиболее вероятная причина фазового расслоения — локальные флуктуации химического состава.

Согласно анализу длин связей, ионы кобальта и марганца в упорядоченной фазе имеют валентность соответственно 2+ и 4+. Допирование щелочноземельными ионами приводит к переходу ионов кобальта из двухвалентного в трехвалентное состояние, которое скорее всего является низкоспиновым ($S = 0$). При этом составы разбиваются на области, обогащенные и обедненные ионами Co^{3+} , в которых реализуется состояние типа соответственно спинового стекла и ферромагнетизм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Ф03МС-021) и ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии» (Наноматериалы и нанотехнологии 3.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Kumagai, A. Iwai, Y. Tomioka et al., Phys. Rev. B **59**, 97 (1999).
2. V. Podzorov, B. G. Kim, V. Kiryukhin et al., Phys. Rev. B **64**, 140406(R) (2001).
3. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
4. P. L. Kuhns, M. J. R. Hoch, W. G. Moulton et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 127202 (2003).
5. R. Mahendiran, Y. Breard, M. Hervieu et al., Phys. Rev. B **68**, 104402 (2003).
6. I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, D. D. Khalyavin et al., J. Magn. Magn. Mater. **210**, 63 (2000).
7. P. A. Joy, Y. B. Khollam, and S. K. Date, Phys. Rev. B **62**, 8608 (2001).
8. V. L. J. Joly, P. A. Joy, S. K. Date, and C. S. Gopinath, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 649 (2001).
9. J. Androulakis, N. Katsarakis, J. Giapintzakis et al., J. Sol. St. Chem. **173**, 350 (2003).
10. R. Ganguly, A. Maignan, C. Martin et al., J. Phys.: Condens. Matter **14**, 8595 (2002).
11. E. E. Havinga, Philips Res. Rep. **21**, 432 (1966).
12. A. L. Cornelius and B. E. Light, Phys. Rev. B **68**, 014403 (2003).
13. C. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev et al., Phys. Rev. B **67**, 224423 (2003).
14. R. I. Dass and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **67**, 014401 (2003).
15. T. Shibata, B. Bunker, J. F. Mitchell, and P. Schiffer, Phys. Rev. Lett. **88**, 207205 (2002).
16. G. Baio, G. Barucca, R. Caciuffo et al., J. Phys.: Condens. Matter **12**, 9761 (2000).
17. J. C. Loudon, N. D. Mathur, and P. A. Midgley, Nature **420**, 797 (2002).
18. G. Blasse, J. Phys. Chem. Sol. **26**, 1969 (1965).
19. I. O. Troyanchuk, V. A. Khomchenko, A. N. Chobot, and H. Szymczak, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 6005 (2003).
20. И. О. Троянчук, О. С. Мантыцкая, А. Н. Чобот, Г. Шимчак, ЖЭТФ **122**, 347 (2002).