

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ

*С. В. Труханов**, *И. О. Троянчук*, *Д. Д. Халявин*

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

И. М. Фита

*Физико-технический институт Национальной академии наук Украины
341141, Донецк, Украина*

*Г. Шимчак***

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

*К. Бернер****

*IY Physikalishes Institut
D37073, Göttingen, Germany*

Поступила в редакцию 22 августа 2001 г.

Проведены исследования кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств монокристаллов ($0.23 \leq x \leq 0.34$) и поликристаллов ($0 \leq x \leq 0.50$) системы твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Обнаружено, что для образцов, полученных на воздухе, максимальная температура Кюри (T_C) не превышает 150 К, тогда как для поликристаллических образцов из концентрационного интервала $0.34 \leq x \leq 0.50$, полученных в восстановительной среде (газовая смесь аргона и окиси углерода), T_C увеличивается до 320 К. Результатом воздействия восстановительной среды на составы является изменение характера магнитного фазового перехода в парамагнитное состояние с первого рода на второй. Удельное электрическое сопротивление восстановленных поликристаллических образцов ($0.34 \leq x \leq 0.50$) уменьшается по величине и коррелирует с поведением намагниченности. Обе серии образцов, полученные как на воздухе, так и в восстановительной среде, проявляют переход из металлического состояния в диэлектрическое при температуре ниже T_C . Для стехиометрического поликристаллического состава $\text{Nd}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ измерены температурные и полевые зависимости намагниченности в условиях гидростатического давления. Показано, что гидростатическое давление индуцирует переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное в $\text{Nd}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$. На основании проведенных измерений построены гипотетические магнитные фазовые диаграммы рассматриваемой системы твердых растворов в зависимости от концентрации бария и способа получения. Установлено, что монокристаллы ($0.23 \leq x \leq 0.34$) не проявляют такого эффекта увеличения T_C , как поликристаллы. Предполагается, что резкое увеличение T_C поликристаллических образцов, полученных в восстановительной среде, является следствием появления протяженных дефектов и микронапряжений в кристаллической решетке.

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

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

**H. Szymczak

***K. Bärner

1. ВВЕДЕНИЕ

Манганиты редкоземельных элементов $\text{Ln}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ (Ln — ионы La, Pr, Nd и т.д., D — ионы Ca, Sr, Ba) со структурой перовскита привлекают пристальное внимание многих исследователей в области физики магнитных явлений вот уже более 50 лет [1]. Их необычные магнитные и электрические свойства стали предметом многочисленных экспериментальных [2, 3] и теоретических [4, 5] исследований. Однако интерес к этим соединениям резко усилился значительно позже — в результате открытия эффекта колоссального магнитосопротивления [6] и, в большей степени, индуцированных магнитным полем фазовых переходов металл–полупроводник и зарядовый порядок–беспорядок [7, 8].

Исследование данного класса соединений важно как с фундаментальной научной точки зрения, так и с практической. Природа происходящих магнитных и электрических процессов до сих пор непонятна и является предметом широкого обсуждения. Однако эти соединения уже сейчас находят широкое технологическое применение в магнитной записи информации в качестве активного элемента считывающего устройства. Из-за высокой химической стабильности они используются в качестве электродных материалов высокотемпературных топливных ячеек и катодов для CO_2 -лазеров.

Из всех манганитов наиболее полно изучен LaMnO_3 . Это соединение обладает структурой перовскита и характеризуется O^1 -орторомбически искаженной ($c/\sqrt{2} < a \leq b$) элементарной ячейкой. Такой тип искажения свойствен соединениям, содержащим ян-теллеровские ионы [9]. В данном случае это ионы Mn^{3+} (исходя из закона сохранения заряда — $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$). По своим магнитным свойствам LaMnO_3 является антиферромагнетиком A -типа с малой ферромагнитной компонентой, обусловленной взаимодействием Дзялошинского–Мория, а по электрическим — полупроводником [2]. Магнитные свойства этого соединения полностью определяются спинами ионов Mn, так как орбитальные магнитные моменты «заморожены» в кристаллическом поле анионов кислорода.

Стехиометрический $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ содержит только ионы Mn^{3+} с электронной конфигурацией $t_{2g}^3 e_g^1$ ($S = 2$). При замещении ионов Ln^{3+} щелочноземельными элементами D^{2+} происходит образование ионов Mn^{4+} (t_{2g}^3 , $S = 3/2$) и переход в ферромагнитное металлическое состояние. Для

объяснения такого поведения замещенных систем Зинер разработал специальную теорию косвенных обменных взаимодействий через носители зарядов, какими в данном случае являются e_g -электроны. Этот вид взаимодействий был назван двойным обменом [10, 11].

Двойной обмен базируется на реальном переходе электрона с полузаполненной e_g -орбитали иона Mn^{3+} на свободную e_g -орбиталь Mn^{4+} . Такой перескок энергетически выгоден при параллельном расположении локальных спинов S ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , являющихся ближайшими соседями. Таким образом, двойной обмен предпочитает ферромагнетизм и металлический тип проводимости. Однако существует много фактов, которые не могут быть объяснены в рамках теории двойного обмена [12].

Гудинаф [13] сформулировал основные принципы теории сверхобмена — специфического типа косвенного обменного взаимодействия. Эта теория основана на виртуальном обмене электронов между ионами марганца и предсказывает анизотропный характер обменных взаимодействий. Взаимодействие между Mn^{3+} и Mn^{4+} зависит от ряда факторов, таких как длины связи Mn–O, угла связи Mn–O–Mn и величины отношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Стоит отметить, что, согласно теории сверхобмена, состояние ферромагнитного порядка может не коррелировать с поведением электропроводности.

Наличие ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} является определяющим фактором для формирования магнитных и электрических свойств манганитов. Изменять отношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ можно различными способами [14]: 1) замещением ионов Ln^{3+} ионами D^{2+} (Ca, Sr, Ba, Pb и Cd) в A -подрешетке перовскита, 2) замещением ионов Mn различными металлами, 3) удалением анионов кислорода, что приводит к переходу ионов Mn^{4+} в Mn^{3+} с одновременным уменьшением их координации.

Известно, что с уменьшением содержания кислорода температура Кюри T_C и спонтанная намагниченность, как правило, уменьшаются, а сопротивление возрастает. Были получены такие анион-дефицитные составы как $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.50$) [15, 16] и $\text{Ln}_{0.55}\text{Ba}_{0.45}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.37$) [17]. При возрастании количества кислородных вакансий наблюдался постепенный переход от ферромагнетизма к свойствам спинового стекла или антиферромагнетика, причем электрическое сопротивление значительно возрастало, становясь по характеру поведения полупроводниковым. Известно, что $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ — ферромагнетик с $T_C \approx 350$ К [18], в то время

как $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_{2.75}$ — антиферромагнетик с температурой Нееля $T_N \approx 185$ К [19]. Однако недавно было сообщено [20], что после восстановления в аргоне образец $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_{3-\delta}$ показывает значительное увеличение T_C — от 140 до 320 К и демонстрирует переход из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное около 200 К, где развивается большая величина магнитосопротивления. Восстановленный состав оставался полупроводником ниже T_C , тогда как синтезированный на воздухе образец при T_C переходил в металлическое состояние. Эти необычные свойства объяснялись на основе модели Гуденафа, согласно которой обменное взаимодействие $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ является ферромагнитным в случае, когда статические ян-теллеровские искажения снимаются. Однако знак обменного взаимодействия $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ зависит также от координации ионов. В орбитальной разупорядоченной фазе взаимодействие между ионами Mn^{3+} в октаэдрических позициях ферромагнитно, а в пентаэдрических антиферромагнитно [21]. Поэтому по мере уменьшения содержания кислорода ферромагнетизм должен был постепенно разрушаться, в то время как наблюдалось значительное увеличение T_C . Для выяснения причины необычного поведения образца $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_{3-\delta}$ и исследования влияния дефицита кислорода на магнитные и электрические свойства манганитов на основе других редкоземельных элементов и была проделана данная работа. В результате обнаружено, что поликристаллические образцы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.34 \leq x \leq 0.50$), отожженные в восстановительной среде (газовая смесь аргона и окиси углерода), также проявляют эффект увеличения T_C в два-три раза (до 320 К). Однако, в отличие от $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_{3-\delta}$, образцы из серии $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ниже T_C переходят в металлическое состояние. Монокристаллы ($0.23 \leq x \leq 0.34$) не демонстрируют такого поведения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$) приготавливались по обычной керамической технологии. Оксиды Nd_2O_3 и Mn_2O_3 и карбонат BaCO_3 (квалификации ОСЧ) смешивались в стехиометрических соотношениях и перемалывались в агатовой ступке с добавлением этилового спирта. Для удаления влаги оксид Nd_2O_3 прокаливался на воздухе при 1000°C в течение 1 часа. Затем смесь оксидов спрессовывалась в форме таблеток диаметром

2 см и высотой 0.5 см. Эти таблетки дважды отжигались на воздухе при температурах 1000°C и 1200°C в течение 1 часа с последовательными перемалываниями. Окончательный синтез проводился на воздухе при 1530°C в течение 2 часов. С целью получения составов, близких к стехиометрическим по кислороду, образцы с $x \leq 0.20$ закаливались, а с $x \geq 0.40$ выдерживались в течение 100 часов на воздухе при 900°C с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 град·ч⁻¹. Монокристаллы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0.23 \leq x \leq 0.34$) получались методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве $\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{BaF}_2$ при медленном охлаждении от температуры 1150°C на воздухе в платиновом тигле. Определение химического состава выполнялось методом электронной оже-спектроскопии на электронном сканирующем оже-спектрометре РНІ-660. Величина кислородного содержания синтезированных на воздухе составов определялась методом термогравиметрического анализа. Согласно этому исследованию, все полученные на воздухе образцы являлись стехиометрическими по кислороду. Кристаллическая структура и параметры элементарной ячейки определялись методом порошковой дифракции рентгеновских лучей с помощью дифрактометра ДРОН-3 в K_α -излучении Cu . Исследования проводились при комнатной температуре в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Полученные образцы отжигались в потоке аргона при 900°C в течение 24 часов. Для усиления эффекта восстановления рядом с образцами располагались таблетки активированного угля. Активированный уголь уменьшил парциальное давление кислорода в соответствии с реакцией:



Контроль кислородного содержания после отжига в восстановительной среде осуществлялся методом взвешивания образцов до и после процесса восстановления. Мы не наблюдали значительного уменьшения массы образцов после процедуры восстановления. Например, согласно данным наших измерений, величина кислородного содержания для отожженного в аргоне образца с $x = 0.50$ близка к 2.93. Для контроля величины кислородного содержания восстановленные образцы отжигались на воздухе при 900°C в течение 12 часов. Значение кислородного индекса восстановленного образца, равное $x = 0.50$ и рассчитанное по изменению массы до и после отжига на воздухе, соответствует величине 2.97. Для магнитных измерений использовался вибрационный магнитометр ОІ-3001. Намагниченность из-

мерялась в температурном интервале от 4 до 400 К. Температура Кюри определялась как температура минимума производной намагниченности в слабом магнитном поле. Для измерений намагниченности в условиях гидростатического давления использовался миниатюрный Ве-Си-контейнер. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь минерального масла и керосина. Давление было проградуировано при низких температурах с использованием сверхпроводящего перехода свинца. Динамическая магнитная восприимчивость измерялась методом взаимной индукции в интервале температур от 77 до 350 К. Амплитуда поля составляла 200 А/м, а частота 1200 Гц. Измерения электропроводности выполнялись стандартным четырехзондовым методом в интервале температур от 77 до 350 К. Для измерения электропроводности использовались образцы без макротрещин в форме брусков с размерами $10 \times 2 \times 2$ мм³. В качестве контактов применялась серебряная паста. Магнитосопротивление рассчитывалось в соответствии с уравнением

$$\text{MR}(\%) = \frac{[\rho(H) - \rho(H=0)]}{\rho(H=0)} \cdot 100(\%), \quad (2)$$

где $\text{MR}(\%)$ — отрицательное изотропное магнитосопротивление, выраженное в процентах, $\rho(H)$ — удельное электросопротивление в магнитном поле равном 9 кЭ, $\rho(H=0)$ — удельное электросопротивление в нулевом магнитном поле. Магнитное поле прикладывалось параллельно электрическому току в образце.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рентгеновскому анализу, синтезированные на воздухе образцы являются однофазными перовскитами. Параметры рассчитывались [22] в предположении орторомбической ($0 \leq x < 0.25$) и псевдокубической ($0.25 \leq x \leq 0.50$) симметрий элементарной ячейки. Например, для поликристаллического образца с $x = 0.50$ параметр равен $a = 3.893 \text{ \AA}$ ($V = 59.00 \text{ \AA}^3$). Отожженные в аргоне поликристаллические образцы были разделены на две группы: 1) в концентрационном интервале $0.34 \leq x \leq 0.50$, где образцы являются однофазными перовскитами, 2) в интервале $0 \leq x < 0.34$, где обнаружено присутствие второй фазы. Вид рентгенограмм поликристаллических образцов, отожженных в восстановительной среде, имел такие характерные особенности как отчетливое уширение рефлексов и смещение

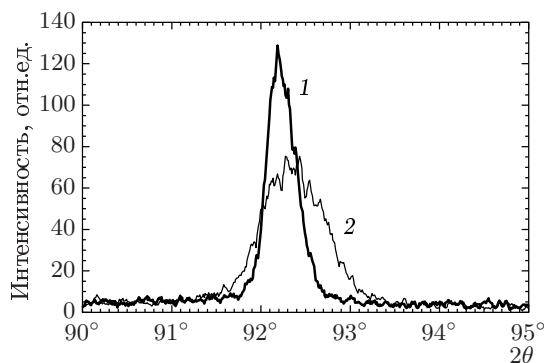


Рис. 1. Рентгеновские рефлексы 211 для поликристаллических образцов $\text{Nd}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_{3-\delta}$, полученных на воздухе (1) и в восстановительной среде (2)

их в сторону больших углов (рис. 1). Рентгенограммы восстановленных образцов были расшифрованы в предположении кубической симметрии элементарной ячейки. Например, параметр для поликристаллического образца с $x = 0.50$, отожженного в восстановительной среде, равен $a = 3.889 \text{ \AA}$ ($V = 58.84 \text{ \AA}^3$). После отжига соединения этого же состава на воздухе параметр стал равен $a = 3.887 \text{ \AA}$ ($V = 58.76 \text{ \AA}^3$). Такое поведение параметра восстановленного образца является неожиданным, так как обычно наблюдалось увеличение объема элементарной ячейки после восстановления, что объяснялось переходом части ионов Mn^{4+} в ионы Mn^{3+} , которые имеют значительно больший эффективный ионный радиус [23]. Аналогичное поведение параметра элементарной ячейки наблюдалось и для восстановленных поликристаллических составов из интервала $0.34 \leq x \leq 0.50$. Все монокристаллы ($x = 0.23, 0.25, 0.27, 0.30, 0.34$) после восстановления остались однофазными. Однофазные образцы не изменили тип симметрии элементарной ячейки. Однако в отличие от поликристаллов объем элементарной ячейки восстановленных монокристаллов резко возрос. Исследования методом оже-спектроскопии образцов, отожженных в восстановительной среде, не выявили наличия других химических элементов, кроме Nd, Ba, Mn, O.

На рис. 2 представлены зависимости намагниченности от температуры и магнитного поля, измеренные при разном гидростатическом давлении для образца с $x = 0.50$, полученного на воздухе. В случае, когда внешнее гидростатическое давление отсутствует, намагниченность в поле 1.5 Тл составляет около $40 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, тогда как под давлением 0.74 ГПа намагниченность возрастает до $62 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$

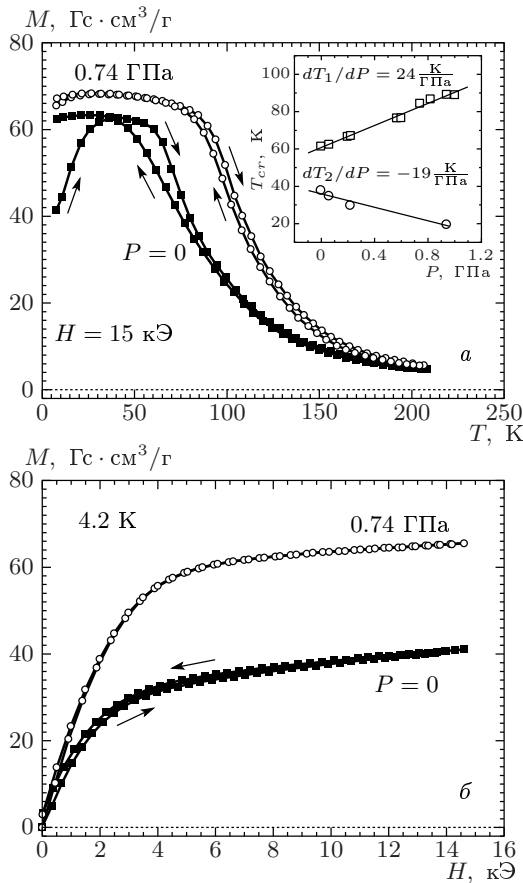


Рис. 2. Зависимости намагниченности от температуры в магнитном поле 15 кЭ (а) и от магнитного поля при температуре 4.2 К (б) в условиях гидростатического давления $P = 0$ и $P = 0.74$ ГПа для стехиометрического поликристаллического образца с $x = 0.50$, полученного на воздухе. Стрелками указано направление изменения температуры в процессе измерения. На вставке изображена линейная интерполяция температур появления ферро- (T_1) и антиферромагнитных (T_2) компонент в зависимости от величины приложенного гидростатического давления. Пунктирные линии демонстрируют магнитный вклад Ве-Си-контейнера

($T = 4.2 \text{ K}$). Внешнее давление приводит к исчезновению полевого гистерезиса намагниченности, а также вызывает сильное возрастание точки Кюри, приблизительно со скоростью $dT_C/dP = 24 \text{ K/GPa}$. Примечателен тот факт, что величина температуры возникновения магнитного порядка сильно зависит от приложенного гидростатического давления. На вставке рис. 2 показана линейная интерполяция критических температур появления ферро- (T_1) и антиферромагнитной (T_2) компонент в зависимости

от величины гидростатического давления, полученных в поле 100 Э после охлаждения в нулевом поле. Уравнения прямых для T_1 и T_2 следующие:

$$T_1 = 60.97 + 2.92P, \quad T_2 = 36.22 - 1.83P.$$

Подобное поведение намагниченности образца с $x = 0.50$, полученного на воздухе, свидетельствует, на наш взгляд, о наличии в нем антиферромагнитной компоненты. Двухфазное ферро-антиферромагнитное состояние наблюдалось в соединениях $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ вблизи концентрационных переходов ферромагнетик-антиферромагнетик [24]. Такие же особенности двухфазного магнитного состояния присущи, по-видимому, и соединению $\text{Nd}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$. Экспериментально был определен интервал изменения dT_C/dP . Он составляет $5\text{--}50 \text{ K} \cdot \text{GPa}^{-1}$. Установлено, что самые большие величины dT_C/dP соответствуют составам с самыми низкими T_C . Это было объяснено [25] на основе конкуренции между двойным обменным и сверхобменным взаимодействиями.

На рис. 3 представлены результаты измерения динамической магнитной восприимчивости в зависимости от температуры для поликристаллических образцов с содержанием бария $0.20 \leq x \leq 0.50$, полученных в восстановительных условиях и затем отожженных на воздухе. Видно, что все восстановленные образцы проявляют эффект увеличения T_C приблизительно до 310 К. Однако величина восприимчивости и крутизна перехода в парамагнитное состояние постепенно убывают с уменьшением концентрации Ва. На этом графике отчетливо выделяется низкотемпературная аномалия в районе 125 К, коррелирующая с температурой возникновения магнитного порядка стехиометрических образцов. После отжига этих же восстановленных на воздухе образцов температура перехода в парамагнитное состояние незначительно увеличивается до 320 К, а значения восприимчивости в высокотемпературной части образцов с $x = 0.50, 0.40$ и 0.34 становятся практически равными. Напомним, что образец с $x = 0.20$, отожженный в аргоне, содержит примесную фазу. На рисунках видно, что температура Кюри для образцов, полученных в аргоне, превышает температуру Кюри для соединений, полученных на воздухе, в два-три раза. Следует отметить, что температура Кюри соединений, полученных в аргоне, слабо меняется в зависимости от концентрации бария. Подобное поведение, в принципе, наблюдалось и для системы $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($0.26 \leq x \leq 0.44$), полученной на воздухе [26]. Измерения намагниченности показали, что спонтанный магнитный момент для образцов,

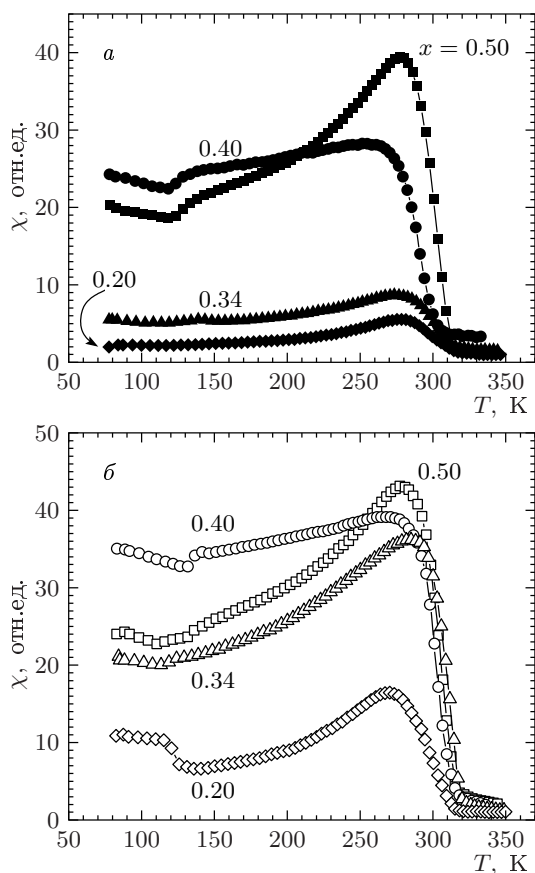


Рис. 3. Зависимость динамической магнитной восприимчивости от температуры для поликристаллических образцов $Nd_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$ с различной величиной концентрации ионов Ва ($x = 0.20, 0.34, 0.40, 0.50$), полученных в восстановительной среде (а) и затем отожженных на воздухе (б)

полученных в восстановительной среде, несколько меньше (приблизительно на 10%), чем для образцов, полученных на воздухе (рис. 2). В образце с концентрацией $x = 0.50$, полученном на воздухе, наблюдался излом намагниченности при температуре ниже T_C , что характерно для размытого фазового перехода первого рода, тогда как для восстановленных образцов переход в парамагнитное состояние плавный (рис. 4), что соответствует фазовому переходу второго рода.

Зависимости намагниченности, удельного электрического сопротивления и магнитосопротивления от температуры для отожженного в аргоне образца с $x = 0.34$ представлены на рис. 4. На рисунках видно, что вблизи T_C наблюдаются пики на кривых удельного электрического сопротивления и магнитосопротивления. Увеличение магнитосопротивления при понижении температуры обусловлено,

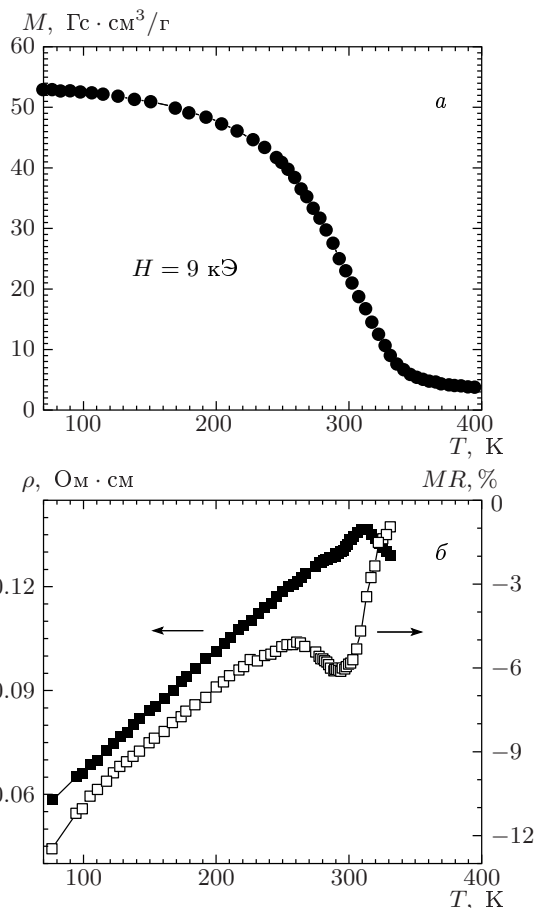


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности (а), удельного электрического сопротивления и магнитосопротивления (б), измеренного в магнитном поле величины 9 кЭ (указаны стрелки) для отожженного в восстановительной среде поликристаллического образца $Nd_{0.66}Ba_{0.34}MnO_{3-\delta}$

по-видимому, межгранульными эффектами, как и в других поликристаллических манганитах. Температурные зависимости электропроводности и магнитосопротивления образцов с большим содержанием ионов бария ($0.34 \leq x \leq 0.50$) аналогичны зависимостям, показанным на рис. 4 для образца с $x = 0.34$. В работе [20] обнаружен полупроводниковый характер поведения образцов $Pr_{0.50}Ba_{0.50}MnO_{3-\delta}$, полученных в аргоне. Это отличие обусловлено, возможно, разной методикой получения образцов, использованных для измерений.

На рис. 5 показаны магнитные фазовые диаграммы систем образцов $Nd_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$, полученных как на воздухе, так и в восстановительной среде. Фазовая диаграмма для системы, полученной на

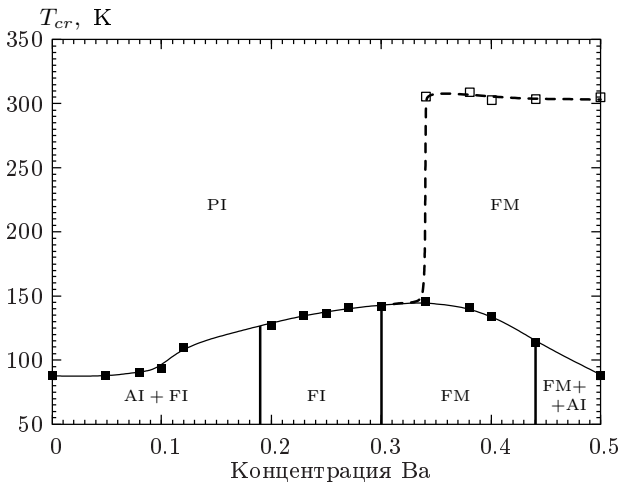


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма для поликристаллических образцов двух систем твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Система, полученная на воздухе, обозначена темными символами, а система, полученная в восстановительной среде — светлыми. AI означает антиферромагнитный полупроводник, FI — ферромагнитный полупроводник, FM — ферромагнитный металл, PI — парамагнитный полупроводник

воздухе, построена на основе данных, представленных в работе [22]. Образцы, полученные на воздухе, проявляют классическую последовательность концентрационных фазовых превращений: антиферромагнитный диэлектрик–ферромагнитный диэлектрик–ферромагнитный металл, и при $x \approx 0.5$ снова появляется антиферромагнитная фаза. Однако образцы с малым содержанием бария нестабильны в восстановительной среде. В этих условиях они распадаются на смесь фаз, одна из которых обладает структурой перовскита с большим содержанием бария, и ее магнитные свойства аналогичны свойствам однофазных образцов с $x \geq 0.34$. Поэтому фазовая диаграмма восстановленных составов начинается со значения $x = 0.34$. Все эти составы являются ферромагнетиками с температурой Кюри выше комнатной. Величина удельного электрического сопротивления мала по сравнению с образцами, полученными на воздухе, и вблизи T_C наблюдается переход металл–диэлектрик.

Магнитные измерения показали, что монокристаллы, отожженные в аргоне, являются спиновыми стеклами с температурой замерзания магнитных моментов около 40 К, т. е. проявляют поведение, аналогичное восстановленным образцам системы La–Ca–Mn–O [27] и La–Ba–Mn–O [28]. Это обус-

ловлено тем, что монокристаллы в процессе отжига в восстановительной среде потеряли значительную часть кислорода и превратились в фазы с большим дефицитом ионов кислорода. В поликристаллических образцах при отжиге в восстановительной среде происходил, по-видимому, интенсивный обмен кислорода с окружающей газовой средой, которая помимо Ar содержала CO, CO₂ и O₂. Мы полагаем, что основным результатом этого обмена явилось не появление кислородных вакансий, а резкое увеличение определенного типа протяженных дефектов и микронапряжений кристаллической решетки, что, как мы считаем, и привело к изменению характера фазового превращения с первого рода на второй с резким увеличением T_C . Воздействие этого типа дефектов кристаллической структуры на магнитные свойства, по всей видимости, аналогично воздействию внешнего гидростатического давления, которое также повышает T_C . Уширение рентгеновских рефлексов является, на наш взгляд, непосредственным следствием и доказательством появления дефектов и микронапряжений в образце. Возникновение микронапряжений может быть обусловлено как образованием дефектов, так и протеканием кристаллоструктурных фазовых превращений. Следует отметить, что фазы, полученные в аргоне, стабильны при нагревании на воздухе до температуры 1250 °С. При нагревании до температуры 1350 °С магнитные свойства становятся такими же, как и у исходных образцов, полученных на воздухе. Высокая стабильность в окислительных условиях образцов, отожженных в восстановительной среде, подтверждает предположение, что эти образцы не содержат значительной величины кислородных вакансий. Однако это может быть доказательством и высокой устойчивости полученных анион-дефицитных систем.

Мы не смогли обнаружить подобного поведения для образцов манганитов, допированных ионами кальция и стронция. Это обусловлено, по-видимому, спецификой кристаллической структуры образцов, содержащих Ba, либо недостаточной точностью проведенных экспериментов. Так, образцы $\text{Ln}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) характеризуются кубической симметрией элементарной ячейки, несмотря на очень большую разницу в радиусах ионов A-подрешетки перовскита ABO_3 (например $r(\text{Gd}^{3+}) = 1.107 \text{ \AA}$, $r(\text{Ba}^{2+}) = 1.470 \text{ \AA}$ [23]). Возможно, в составах типа $\text{Nd}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$, полученных на воздухе, ионы Nd и Ba частично упорядочены, что может влиять на процессы дефектообразования.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что редкоземельные манганиты неодима из системы твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, замещенные ионами бария, могут находиться в различном магнитном состоянии без существенного изменения химического состава и параметров элементарной ячейки. Обнаружено, что поликристаллические образцы из концентрационного интервала $0.34 \leq x \leq 0.50$, полученные в восстановительной среде (газовая смесь аргона и окиси углерода), проявляют эффекты увеличения T_C и изменения характера магнитного фазового перехода в парамагнитное состояние. Показано, что гидростатическое давление индуцирует переход антиферромагнетик–ферромагнетик в $\text{Nd}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$. Построены гипотетические магнитные фазовые диаграммы рассматриваемых систем в зависимости от концентрации бария и способа получения. Полученные экспериментальные данные приводят к выводу, что магнитные и электрические свойства замещенных манганитов могут в значительной степени определяться дефектами и микронапряжениями кристаллической решетки. Для более детального понимания свойств восстановленных манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) необходимы дальнейшие структурные и спектроскопические исследования.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Ф99-264) и DFG (Германия).

ЛИТЕРАТУРА

- G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica (Utrecht)* **16**, 337 (1950).
- G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jap.* **29**, 606 (1970).
- G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jap.* **29**, 615 (1970).
- K. Kubo, *J. Phys. Soc. Jap.* **33**, 21 (1972).
- K. Kubo, *J. Phys. Soc. Jap.* **33**, 929 (1972).
- R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- K. Chabara, T. Ohno, M. Kasai et al., *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5108 (1995).
- J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- P.-G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, E. F. Shapovalova et al., *Phys. Rev. B* **58**, 2422 (1998).
- J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
- S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, F. P. Korshunov et al., *Low Temp. Phys.* **27**, 247 (2001).
- I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, S. V. Trukhanov et al., *JETP Lett.* **70**, 590 (1999).
- I. O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, H. Szymczak et al., *JETP* **120**, 183 (2001).
- I. O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, D. D. Khalyavin et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **208**, 217 (2000).
- A. Barnabe, F. Millange, A. Maignan et al., *Chem. Mater.* **10**, 252 (1998).
- V. Caignaert, F. Millange, B. Domenges, and B. Raveau, *Chem. Mater.* **11**, 930 (1999).
- O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, H. Szymczak et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L155 (2000).
- K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, and J. M. Longo, *J. Sol. St. Chem.* **44**, 89 (1982).
- I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, S. V. Trukhanov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 8707 (1999).
- R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- M. M. Savosta, P. Novak, and M. Marysko, *Phys. Rev. B* **62**, 9532 (2000).
- I. V. Medvedeva, K. Bäerner, G. H. Rao et al., *Physica B* **292**, 250 (2000).
- L. K. Leung, A. H. Morrish, and C. W. Searle, *Can. J. Phys.* **47**, 2697 (1969).
- J. M. Gonzalez-Calbet, E. Herrero, N. Rangavittal et al., *J. Sol. St. Chem.* **148**, 158 (1999).
- H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, and J. L. Peng, *Phys. Rev. B* **51**, 6143 (1995).