

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В АНИОН-ДЕФИЦИТНЫХ МАНГАНИТАХ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$

*С. В. Труханов**, *М. В. Бушинский*, *И. О. Троянчук*

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

*Г. Шимчак***

*Institute of Physics, PAS
02-668, Warsaw, Poland*

Поступила в редакцию 16 марта 2004 г.

Проведено экспериментальное исследование кристаллоструктурных, магнитных и электротранспортных свойств манганитов со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) в зависимости от степени дефицита кислорода. В ряду стехиометрических твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ обнаружено изменение типа симметрии элементарной ячейки при $x = 0.125$. Образцы с $x \leq 0.125$ характеризуются O' -орторомбической элементарной ячейкой, в то время как образцы с $x > 0.125$ — ромбоэдрической. В ряду анион-дефицитных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ кристаллоструктурные свойства аналогичны последним в стехиометрической системе. Предполагается, что с уменьшением содержания кислорода анион-дефицитные твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ испытывают ряд последовательных магнитных фазовых превращений в основном состоянии: от антиферромагнетика A -типа ($x = 0$) через двухфазное (антиферромагнитное и ферромагнитное) состояние ($0 < x \leq 0.175$) к неоднородному магнитному состоянию типа кластерного спинового стекла ($0.175 < x \leq 0.30$). Для анион-дефицитного твердого раствора с $x = 0.175$ наблюдается максимальное значение ферромагнитной компоненты. С возрастанием дефицита кислорода удельное электрическое сопротивление образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ вначале убывает до значения $x = 0.175$, приобретая активационный характер, а затем возрастает вплоть до $x = 0.30$. При этом переход металл – полупроводник отсутствует для всех анион-дефицитных твердых растворов во всей изученной области концентраций. Пик магнитосопротивления при температуре ниже температуры магнитного упорядочения обнаружен только для образца с $x = 0.175$. Обобщением полученных экспериментальных результатов для ряда анион-дефицитных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ явилось построение концентрационных зависимостей спонтанного магнитного момента и критической температуры магнитных фазовых переходов. Указаны предположительные магнитные фазовые состояния. Полученные экспериментальные данные могут быть интерпретированы на основе модели фазовых расслоений и конкуренции ферромагнитных и антиферромагнитных косвенных сверхобменных взаимодействий. Предполагается, что косвенные сверхобменные взаимодействия $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{3+}$ являются положительными в орбитально разупорядоченной фазе в случае октаэдрической координации ионов марганца, в то время как для пентаэдрической координации хотя бы одного из ионов Mn^{3+} это взаимодействие отрицательно.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Замещенные манганиты со структурой перовскита общей химической формулы $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln^{3+} — ион лантаноида, A^{2+} — щелочноземельный

ион) привлекают пристальный интерес исследователей в области физики магнитных явлений вот уже более пятидесяти лет [1, 2]. И этот интерес не ослабевает до сих пор [3–12]. Такое внимание обусловлено многообразием и обилием фазовых состояний и фазовых превращений, обнаруженных для этого класса соединений [13–15].

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

**H. Szymczak

Замещенные манганиты являются хорошим модельным объектом для изучения свойств сильно коррелированных электронных систем и представляют интерес как с фундаментальной научной точки зрения, так и с практической. Эти соединения привлекают к себе внимание тесной взаимосвязью орбитальных, зарядовых, спиновых и решеточных степеней свободы и вытекающим из этого многообразием физических свойств. Однако на текущий момент общий уровень теории не позволяет адекватно описывать весь имеющийся объем экспериментальной информации. Более того, объем экспериментальных данных о физических свойствах манганитов непрерывно пополняется и порой даже противоречивыми сведениями. Природа магнитных и электрических процессов, происходящих в манганитах, до сих пор слабо понятна и является предметом широкого обсуждения [10–12]. Следует отметить, что физические свойства манганитов очень чувствительны к способу получения, типу симметрии элементарной ячейки, размерному эффекту, концентрации замещения, наличию разновалентных ионов в эквивалентных кристаллографических позициях, нестехиометрии и т. д. К тому же по мере появления новых экспериментальных фактов крепнет уверенность, что даже основы теории могут быть пересмотрены, для того чтобы учесть влияние всевозможных дефектов и неоднородностей, в том числе флуктуаций. Несмотря на все проблемы фундаментального характера в понимании физических свойств манганитов, эти соединения уже сейчас могут найти широкое технологическое применение в магнитной записи информации в качестве активного элемента считывающего устройства. Из-за высокой химической стабильности эти соединения уже используются также в качестве электродных материалов высокотемпературных топливных ячеек и катодов для CO_2 -лазеров [16].

Среди всего спектра свойств замещенных манганитов особо выделяются магниторезистивные, что создает благоприятные условия для использования этих соединений на практике. Техника требует материалов с большим магнитосопротивлением при комнатной температуре в малых магнитных полях [17]. Однако в настоящее время интерес к манганитам связан не только с возможными техническими приложениями так называемого эффекта «колоссального» магнитосопротивления, но и с тем, что эти соединения являются удачным объектом для изучения физики сильно коррелированных систем. В частности, большой интерес представляет, как уже отмечалось выше, тесная взаимосвязь орбитальных, заря-

довых, спиновых и решеточных степеней свободы.

Исходное соединение LaMnO_3 является антиферромагнитным полупроводником с магнитной структурой *A*-типа. Слабая ферромагнитная компонента обусловлена антисимметричным обменом Дзялошинского–Мория [18, 19]. Температура Нееля для этого состава равна примерно 140 К [20, 21]. Магнитные свойства манганитов обусловлены спинами ионов марганца, так как их орбитальные магнитные моменты «заморожены» в кристаллическом поле анионов, а ионы La^{3+} и O^{2-} являются диамагнитными. 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 O' -орторомбическую симметрию элементарной ячейки данного соединения. В октаэдрическом окружении кислорода *d*-оболочка иона Mn^{3+} расщепляется на дублет и триплет. Трехкратно вырожденный уровень t_{2g} полностью занят тремя электронами, тогда как двукратно вырожденный e_g содержит только один электрон. Такая высокоспиновая конфигурация обусловлена сильной хундовской обменной связью, ориентирующей спины всех электронов в одном направлении, t_{2g}^3 -электроны образуют локальный спин $S = 3/2$.

Замещение La^{3+} ионами A^{2+} в $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ приводит к появлению ионов Mn^{4+} с электронной конфигурацией t_{2g}^3 ($S = 3/2$). При значении концентрации ионов заместителя $x \sim 0.10$ происходит снятие статических кооперативных ян-теллеровских искажений [22]. Для понимания магнитных и электрических свойств замещенных манганитов обычно используется модель так называемого двойного обменного механизма [23–25]. При двойном обмене происходит реальный переход электрона с полузаполненной e_g -орбитали иона Mn^{3+} на свободную e_g -орбиталь Mn^{4+} . Однако значительная часть экспериментальных фактов по свойствам замещенных манганитов может быть понята только на основе модели фазовых расслоений [8, 9] и косвенных сверхобменных взаимодействий [26, 27].

Ряд твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ представляет собой наилучший пример двойной обменной системы. Образцы этой системы обладают самой большой одноэлектронной шириной зоны *W* и, следовательно, в наименьшей мере подвержены кулоновским корреляциям [28]. Исключением являются образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 10$), которые характеризуются наличием кооперативных статических ян-теллеровских искажений. Температура ян-теллеровского перехода определяется концентрацией ионов Mn^{4+} . Электронная фазовая диаграмма

для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ была впервые предложена в работе [1], а современная уточнена в работах [29–33].

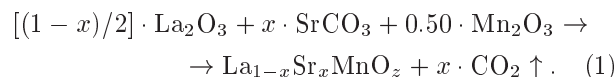
Из анализа литературных источников следует, что влияние дефицита кислорода на физические свойства замещенных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ изучено слабо. Понятно, что появление вакансий кислорода будет нарушать порядок в расположении магнитных ионов (Mn^{3+} и Mn^{4+}) и изменять угловое и радиальное распределение электронной плотности, что вызовет значительные изменения в магнитных и электрических свойствах замещенных манганитов. На текущий момент имеются лишь разрозненные экспериментальные данные по кислородной нестехиометрии для отдельных соединений манганитов [34–37]. Детальные систематические исследования подобного рода до сих пор не проведены. Поэтому настоящая работа посвящена комплексному исследованию кристаллической структуры, магнитного и электрического состояний анион-дефицитных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$. Твердые растворы данной системы содержат только ионы Mn^{3+} , поэтому интерпретация магнитных свойств не может быть основана на модели двойного обменного механизма.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Керамические стехиометрические твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.075; 0.10; 0.125; 0.175; 0.225; 0.30$) были получены по обычной керамической технологии. Оксиды La_2O_3 и Mn_2O_3 и карбонат SrCO_3 (все квалификации «особо чистые материалы») были взвешены в соответствии с необходимым соотношением катионов ($\text{La} : \text{Sr} : \text{Mn} = (1-x) : x : 1$) и тщательно перемешаны. Химические смеси перетиралась в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта. Поскольку La_2O_3 достаточно гигроскопичен, перед взвешиванием он был отожжен на воздухе при 1000°C в течение 5 ч для удаления влаги и углекислого газа. Полученные таким образом смеси оксидов лантана и марганца, а также карбоната стронция были спрессованы в таблетки диаметром 2 см и высотой 1.5 см на гидравлическом прессе в стальной пресс-форме под давлением примерно 10^8 Па и обожжены при 1100°C в течение 2 ч на воздухе. Затем таблетки вновь перетирались, прессовались и окончательно синтезировались при 1550°C в течение 2 ч на воздухе с последующим медленным охлаждением (100 град/ч) в печи до комнатной температуры. Во время синтеза образцы нахо-

дились на платиновой подложке. Контроль температуры в печи с хромид-лантановыми нагревателями осуществлялся термопарой платина — платина-родий (10 %). Спай сравнения термопары помещался в лед. Задание скорости нагрева и охлаждения образцов в печи проводилось с помощью устройства РИФ-101.

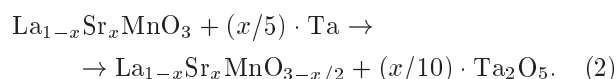
Уравнение химической реакции получения стехиометрических образцов манганита лантана замещенных ионами стронция можно представить в следующем виде:



Для получения твердых растворов с содержанием кислорода, близким к стехиометрическому, образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x < 0.20$ были закалены от 1000°C , а с $x \geq 0.20$ были выдержаны 100 ч на воздухе при 900°C с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 град \cdot ч $^{-1}$. Известно, что замещенные манганиты, полученные по такой технологии, характеризуются концентрацией кислорода, близкой к стехиометрической [38].

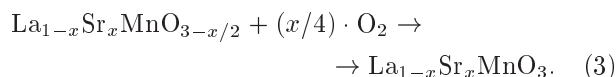
Рентгенографический анализ синтезированных образцов был проведен на дифрактометре ДРОН-3 в K_α -излучении Сг при комнатной температуре в интервале углов $30^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$. Для отфильтровывания K_β -излучения применялся графитовый монохроматор. Величина содержания кислорода была определена термогравиметрическим анализом. Согласно нашим исследованиям, синтезированные на воздухе образцы были стехиометрическими по кислороду.

Анион-дефицитные твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ ($x = 0; 0.05; 0.075; 0.10; 0.125; 0.175; 0.225; 0.30$) 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 800°C в течение 24 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 град \cdot ч $^{-1}$. Уравнение химической реакции восстановления выглядит следующим образом:



Содержание кислорода анион-дефицитных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ было определе-

но методом взвешивания образцов до и после восстановления по изменению массы. Для того чтобы уменьшить относительную погрешность измерения содержания кислорода, обычно в кварцевую ампулу помещался образец массой порядка 3 г. При этом условии погрешность не превышала 0.3%. Анион-дефицитные образцы были подвергнуты окислению на воздухе при 900 °С в течение 5 ч. Эта реакция может быть описана уравнением



После окисления также проводился контроль содержания кислорода методом взвешивания. Эти исследования показали, что абсолютная точность определения кислородного индекса равна ± 0.01 и химическая формула анион-дефицитных твердых растворов может быть записана в виде $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2 \pm 0.01}$.

Исследования магнитных свойств были проведены на коммерческом вибрационном магнитометре ОI-3001 в интервале температур 4–300 К. Были выполнены измерения удельного магнитного момента в зависимости от температуры в слабых полях (до 100 Э) в режимах охлаждения без поля и в поле (ZFC и FC), а также в зависимости от поля при низкой температуре (5 К). Температура Нееля (T_N) определялась по температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости. Динамическая магнитная восприимчивость измерялась методом взаимной индукции в интервале температур 77–350 К. Амплитуда поля составляла 200 А/м, а частота 1200 Гц. Температура магнитного упорядочения (T_{mo}) определялась по температурной зависимости FC-кривой удельного магнитного момента в достаточно слабом магнитном поле 100 Э как температура самого резкого убывания удельного магнитного момента ($\min\{dM_{FC}/dT\}$). Температура заморозки магнитных моментов ферромагнитных кластеров (T_F) определялась как температура, соответствующая максимуму ZFC-кривой удельного магнитного момента. Измерения удельного электрического сопротивления были выполнены на хорошо спеченных образцах без видимых макротрещин с размерами $10 \times 2 \times 2 \text{ мм}^3$ стандартным четырехзондовым методом в интервале температур 77–300 К. Индиевые контакты формировались путем ультразвукового нанесения. Магнитосопротивление рассчитывалось в соответствии с формулой

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

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

Для аттестации кристаллической структуры полученных стехиометрических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и анион-дефицитных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ был выполнен анализ методом дифракции рентгеновских лучей на порошке. Рентгенограммы некоторых рассматриваемых твердых растворов представлены на рис. 1. Было установлено, что все полученные образцы обладают структурой перовскита. Симметрия элементарной ячейки изменяется в зависимости от концентрации иона заместителя. Так, для стехиометрических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ обнаружено изменение типа симметрии элементарной ячейки при $x = 0.125$. Образцы с $x \leq 0.125$ характеризуются O' -орторомбической элементарной ячейкой (пространственная группа — $Pbnm$, $Z = 4$), в то время как образцы с $x > 0.125$ — ромбоэдрической (пространственная группа — $R\bar{3}c$, $Z = 2$). Такой характер изменения симметрии элементарной ячейки наблюдался нами ранее для системы твердых растворов замещенных ионами бария $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ [39]. Для анион-дефицитных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ концентрационная зависимость кристаллоструктурных искажений аналогична стехиометрической системе. Примечательным является тот факт, что одноименные рентгеновские рефлексы смещены в сторону меньших брэгговских углов в случае анион-дефицитных образцов. Это соответствует большему объему элементарной ячейки образцов анион-дефицитной серии по сравнению со стехиометрической.

Согласно Гуденафу [27], O' -орторомбическая симметрия ($c/\sqrt{2} < a \leq b$) вызвана кооперативным статическим эффектом Яна–Теллера, результатом которого является антиферродисторсионное упорядочение d_{z^2} -орбиталей ионов Mn^{3+} . Этот эффект заключается в уменьшении свободной энергии вырожденной электронной системы путем понижения ее симметрии в результате снятия вырождения электронных уровней. Необходимым условием для

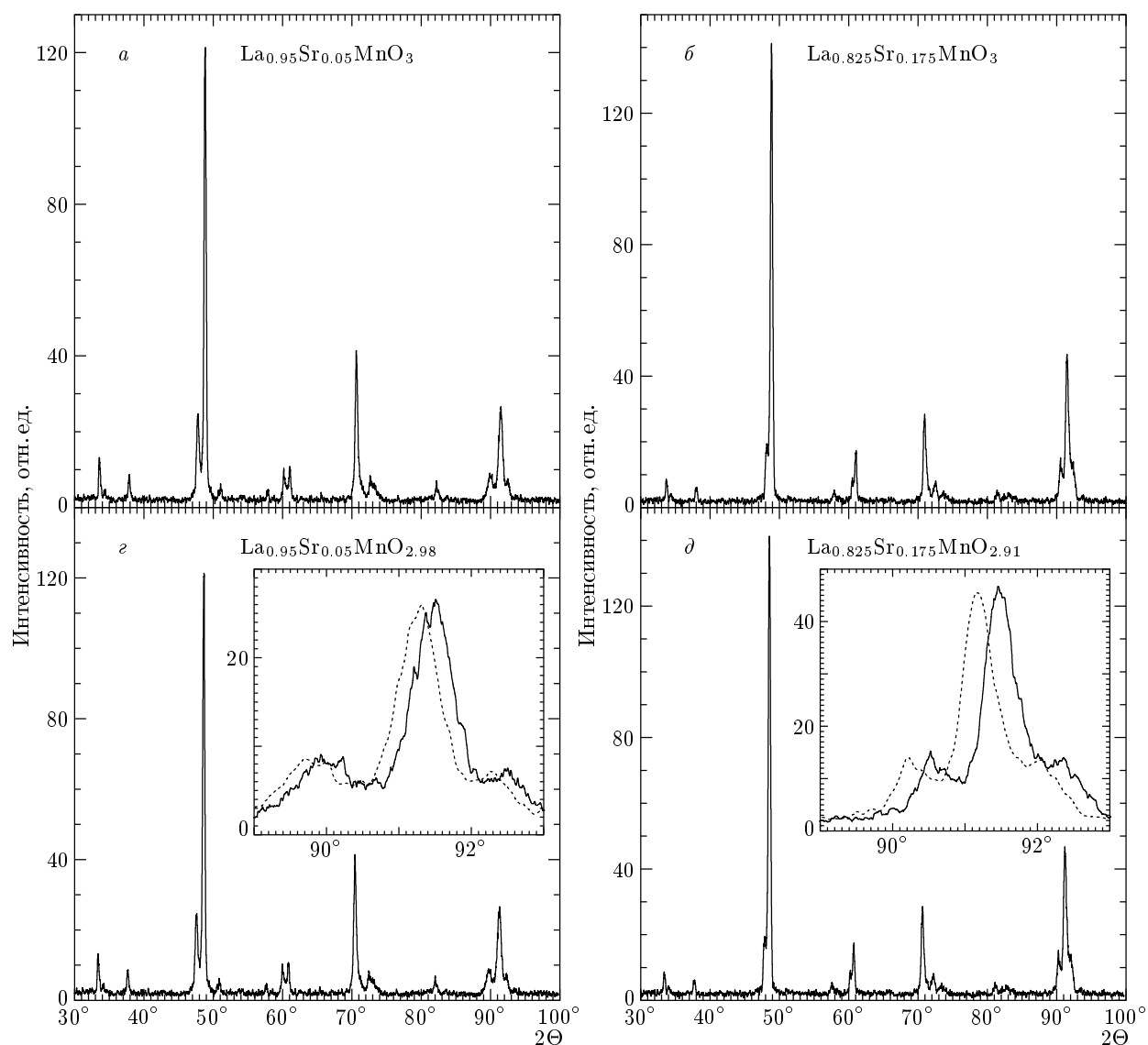


Рис. 1. Порошковая диаграмма рентгеновской дифракции, полученная при комнатной температуре для твердых растворов: стехиометрических $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (*a*, *б*, *в*) и анион-дефицитных $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ (*г*, *д*, *е*) с $x = 0.005$ (*a*, *г*), 0.175 (*б*, *д*), 0.30 (*в*, *е*). Вставки демонстрируют рентгеновский мультиплет: $(132 + 024 + 204 + 312)$ для образцов с $x = 0.075, 0.175$, а также $(21\bar{1} + 211 + \bar{2}11)$ — с $x = 0.30$. Сплошная линия — данные для стехиометрических образцов, штриховая — для анион-дефицитных

возникновения эффекта Яна–Теллера является наличие вырожденной электронной системы. Это могут быть ионы d^9d^7 в высокоспиновом и d^4 в низкоспиновом состоянии. В случае манганитов происходит снятие e_g -уровней Mn^{3+} в октаэдрическом окружении анионов кислорода. Для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x \sim 0.1$ ранее [40] был установлен переход от O' -орторомбической к O -орторомбической симметрии ($a < c/\sqrt{2} < b$). Возможно предположить, что переход $O' \rightarrow R$ в

нашем случае вызван доминированием размерного эффекта над ян-теллеровским с учетом того, что в случае Ва-замещенных манганитов наблюдается аналогичный переход. Известно, что для координационного числа 12 ионы Sr^{2+} ($r\{\text{Sr}^{2+}\} = 1.44 \text{ \AA}$) и Ba^{2+} ($r\{\text{Ba}^{2+}\} = 1.61 \text{ \AA}$) имеют эффективные радиусы большие, чем ионы La^{3+} ($r\{\text{La}^{3+}\} = 1.36 \text{ \AA}$) и Ca^{2+} ($r\{\text{Ca}^{2+}\} = 1.34 \text{ \AA}$) [41].

Характер изменения концентрационной зависимости параметров и объема элементарной ячей-

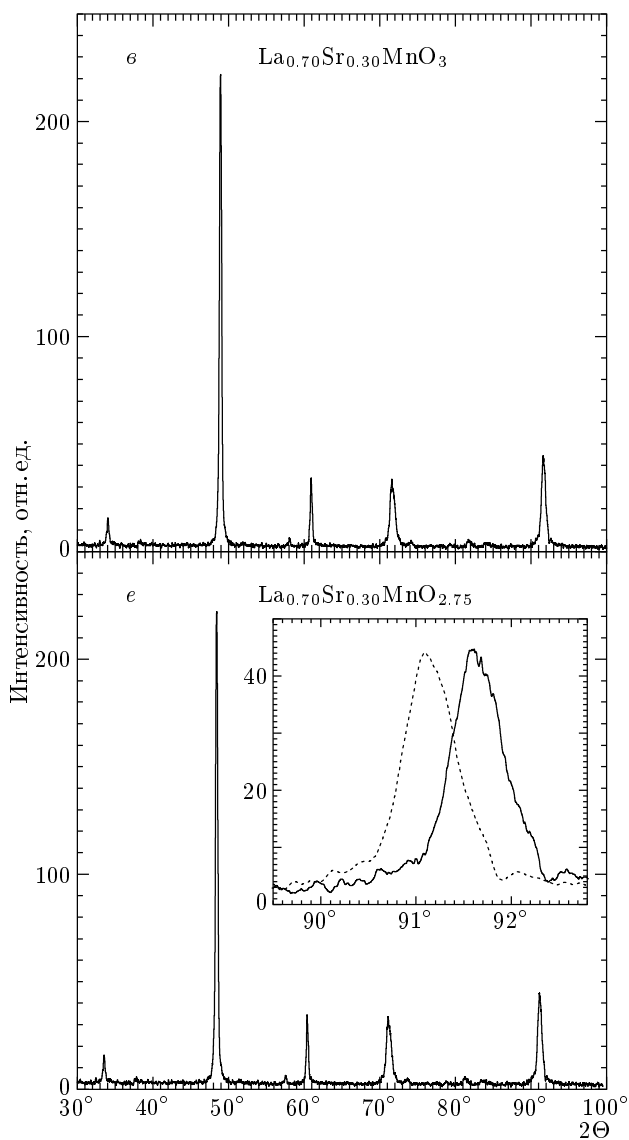


Рис. 1.

ки для стехиометрических $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и анион-дефицитных $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ образцов представлен на рис. 2. С ростом замещения ионами Sr параметры a и b монотонно уменьшаются, в то время как $c/\sqrt{2}$ — возрастает. Изменение типа симметрии практически не сказывается на монотонности изменения параметра a . Угол α также изменяется монотонно (рис. 2а и б).

По мере увеличения значения x объем элементарной ячейки для стехиометрических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ монотонно убывает (рис. 2в). Такое поведение объясняется тем фактом, что в системе появляются ионы Mn^{4+} ($r\{\text{Mn}^{4+}\} = 0.530 \text{ \AA}$), имеющие в октаэдрическом окружении анионов радиус

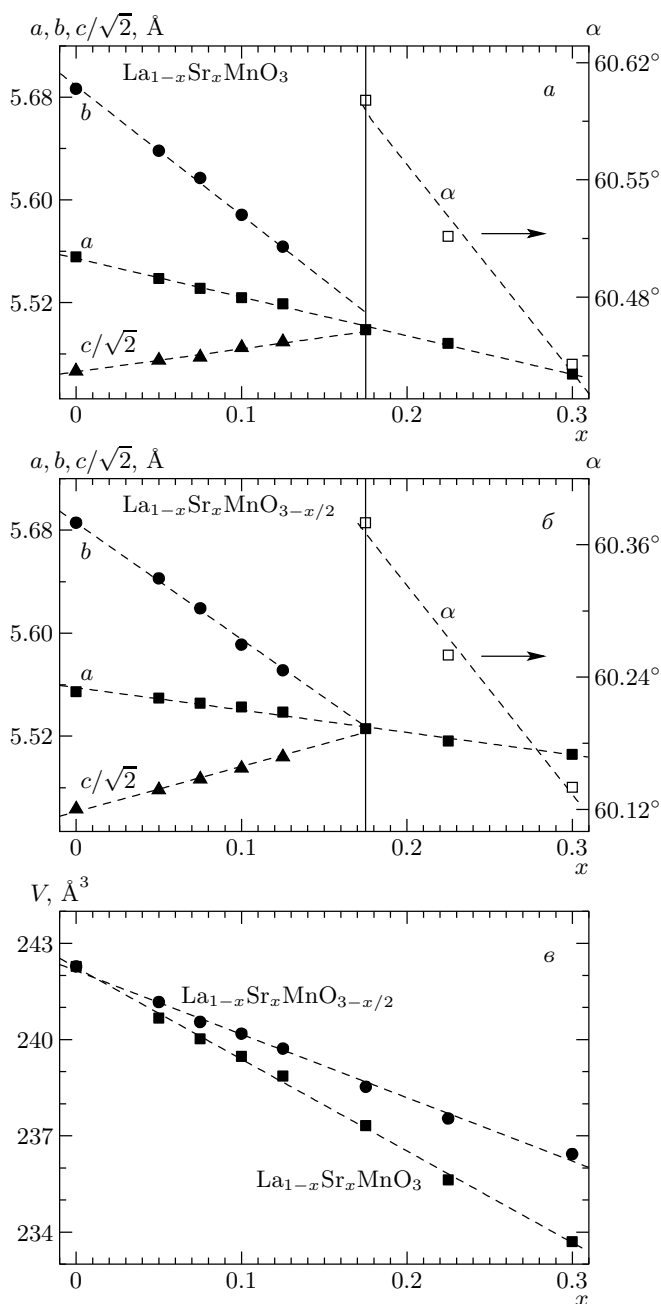


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки (a — темные квадраты, b — темные кружки, c — темные треугольники и α — светлые квадраты) при комнатной температуре для твердых растворов: стехиометрических $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (а) и анион-дефицитных $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ (б). Рисунок (в) демонстрирует концентрационную зависимость сопоставимого объема элементарной ячейки для стехиометрических (темные квадраты) и анион-дефицитных (темные кружки) образцов

меньший, чем ионы Mn^{3+} ($r\{Mn^{3+}\} = 0.645 \text{ \AA}$) и размерный эффект увеличения A -подрешетки ($\langle \Delta r_A \rangle = +0.08$) перекрывается уменьшением B -подрешетки ($\langle \Delta r_B \rangle = -0.115$). При появлении вакансий кислорода происходит уменьшение координационного числа, а следовательно, и эффективного радиуса ионов Mn^{3+} . Эффективный радиус иона $Mn^{3+}(V)$ в пентаэдрической координации равен 0.580 \AA [41]. В этом случае эффект B -подрешетки составляет всего $\langle \Delta r_B \rangle = -0.065$. Однако наличие фактических вакансий анионов кислорода ведет к тому, что объем элементарной ячейки анион-дефицитных образцов $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-x/2}$ также уменьшается с ростом x , хотя и несколько слабее (рис. 2в).

Температурная и полевая зависимости магнитных свойств для некоторых стехиометрических образцов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ показаны на рис. 3. Динамические магнитные восприимчивости для твердых растворов $La_{0.95}Sr_{0.05}MnO_3$ (рис. 3а) и $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_3$ (рис. 3б) подчиняются закону Кюри–Вейса соответственно с $T_N \approx 141 \text{ K}$ и $T_C \approx 350 \text{ K}$. С ростом x наблюдается также увеличение спонтанного атомного магнитного момента. Для $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_3$ он составляет примерно $3.7 \mu_B$ на один ион марганца. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее другими авторами [1, 2, 20, 42].

Температурная зависимость удельного магнитного момента в ZFC- и FC-режимах для анион-дефицитных твердых растворов $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-x/2}$ представлена на рис. 4. Для всех исследованных образцов поведение ZFC и FC-кривых значительно различается. Это, наиболее вероятно, указывает на отсутствие дальнего ферромагнитного порядка. Для $La_{0.925}Sr_{0.075}MnO_{2.95}$ (рис. 4а) FC-кривая начинает постепенно возрастать ниже $T_{mo} \sim 110 \text{ K}$. Кривая ZFC демонстрирует пик при $T \sim 90 \text{ K}$ и далее практически не зависит от температуры при охлаждении. Для образцов $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_{2.89}$ (рис. 4б) и $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$ (рис. 4в) переход в парамагнитное состояние довольно широкий. Пики ZFC-кривых фиксируются соответственно при температурах примерно 45 и 40 K. Эти температуры взяты как температуры замерзания T_F магнитных моментов ферромагнитных кластеров. Кривые FC почти постоянны ниже T_F . Таким образом, анион-дефицитные образцы с $x > 0.10$ демонстрируют свойства, характерные для кластерных спиновых стекол. Постепенное уменьшение T_F с ростом x означает уменьшение размеров ферромагнитных кластеров.

Поведение полевой зависимости атомного магнитного момента образцов анион-дефицитной серии

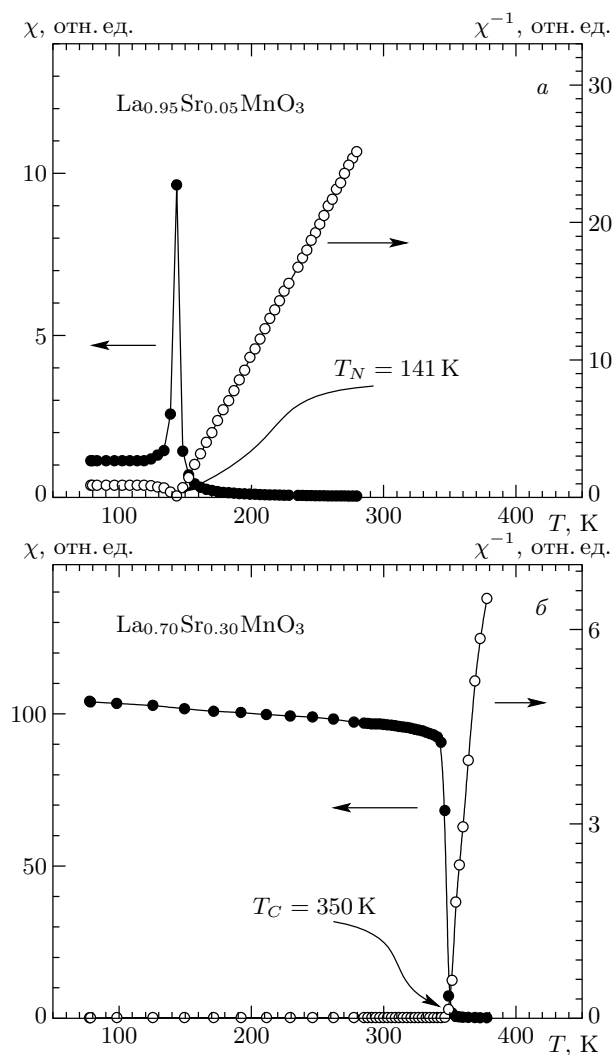


Рис. 3. Температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости (темные символы) и обратной величины динамической магнитной восприимчивости (светлые символы) для стехиометрических образцов $La_{0.95}Sr_{0.05}MnO_3$ (а) и $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_3$ (б)

$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-x/2}$ (рис. 5) значительно отличается от поведения стехиометрической $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Во-первых, магнитный момент полностью не насыщается в полях вплоть до 16 кЭ , что вызывает некоторые трудности в определении спонтанного атомного магнитного момента (M_s). Во-вторых, ни для одного из образцов M_s не достигает теоретически возможного значения равного $4\mu_B/\text{форм. ед.}$ в предположении полностью ферромагнитного упорядочения ионов Mn^{3+} . В-третьих, M_s постепенно возрастает с ростом x , а затем уменьшается и для образца $La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_{2.91}$ наблюдается максимальное

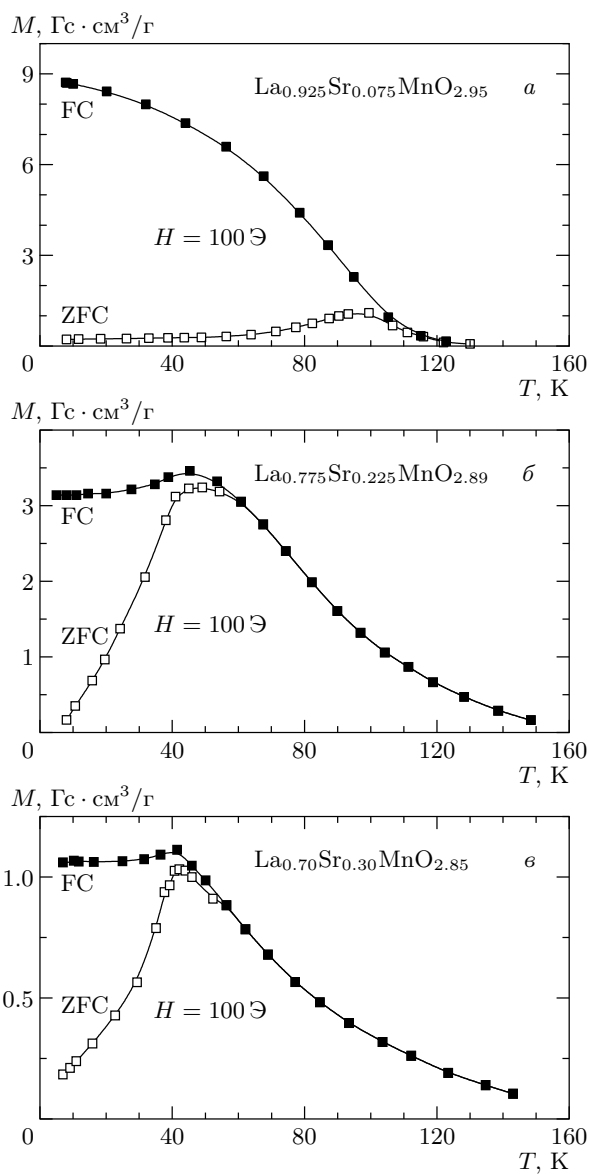


Рис. 4. Температурные зависимости удельного магнитного момента во внешнем магнитном поле 100 Э, измеренные в режиме отогрева после охлаждения в нулевом поле (ZFC) и в поле 100 Э (FC) для анион-дефицитных твердых растворов $\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{MnO}_{2.95}$ (а), $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_{2.89}$ (б) и $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ (в)

значение ферромагнитной компоненты.

Все анион-дефицитные твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ характеризуются полупроводниковым типом электропроводности. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления и магнитосопротивления для $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_{2.91}$ представлены на рис. 6. С

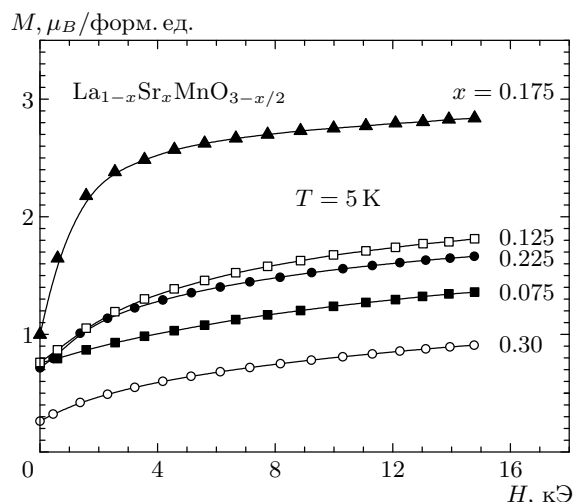


Рис. 5. Зависимость атомного магнитного момента от внешнего магнитного поля при 5 К для анион-дефицитных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ с $x = 0.075$ (темные квадраты), 0.125 (светлые квадраты), 0.175 (темные треугольники), 0.225 (темные кружки) и 0.30 (светлые кружки)

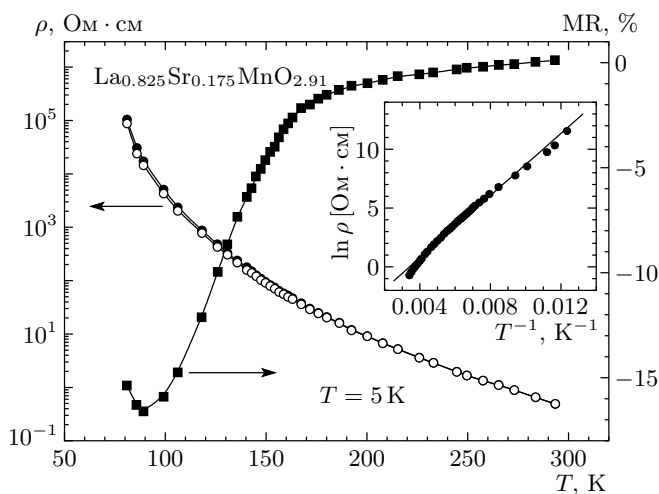


Рис. 6. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления, измеренные в нулевом магнитном поле (темные кружки) и в магнитном поле 9 кЭ (светлые кружки), а также магнитосопротивления (темные квадраты) для анион-дефицитного образца $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_{2.91}$. Вставка демонстрирует зависимость натурального логарифма удельного электросопротивления от обратной температуры для этого же образца

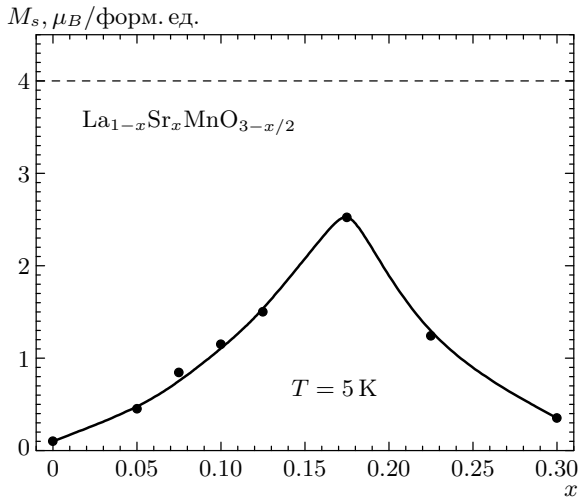


Рис. 7. Концентрационная зависимость экспериментальных значений спонтанного атомного магнитного момента (темные кружки) при 5 К для ряда анион-дефицитных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$. Штриховая линия соответствует теоретическим значениям спонтанного атомного магнитного момента, ожидаемым для рассматриваемой системы образцов

возрастанием x удельное электрическое сопротивление для анион-дефицитных образцов при комнатной температуре вначале убывает по величине ($\rho \approx 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) до $x = 0.175$, а затем возрастает вплоть до $x = 0.30$. При этом переход металл–полупроводник отсутствует для всех анион-дефицитных твердых растворов во всей изученной концентрационной области. Следует отметить, что удельное электросопротивление образцов с большим дефицитом кислорода ($x \geq 0.175$) удовлетворительно описывается уравнением $\ln \rho \propto T^{-1}$ (см. также вставку рис. 6). Магнитосопротивление почти всех образцов коррелирует с отсутствием каких-либо аномалий электросопротивления вблизи температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние. Пик магнитосопротивления, равный по величине примерно 17%, обнаружен только для $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_{2.91}$ вблизи $T \approx 90 \text{ К}$.

Обобщенные результаты магнитных исследований образцов анион-дефицитной серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ представлены на рис. 7 и 8. По мере роста концентрации иона заместителя наблюдается постепенное увеличение спонтанного атомного магнитного момента (при $x = 0$ $M_s \approx 0.1 \mu_B/\text{форм. ед.}$), а затем его уменьшение (при $x = 0.30$ имеем $M_s \approx 0.35 \mu_B/\text{форм. ед.}$).

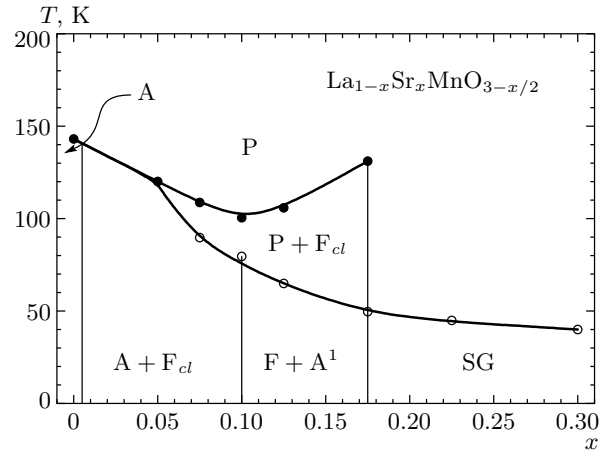


Рис. 8. Концентрационная зависимость критических температур магнитных фазовых переходов для ряда анион-дефицитных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$: А — антиферромагнитная зарядово-упорядоченная фаза А-типа, А + F_{cl} — смешанное магнитное состояние из антиферромагнитной фазы и ферромагнитных кластеров, F + A^1 — смешанное магнитное состояние из ферромагнитной и антиферромагнитной зарядово-разупорядоченной фаз, P + F_{cl} — смешанное магнитное состояние из парамагнитной фазы и ферромагнитных кластеров, SG — кластерное спиновое стекло и P — парамагнетик. Темные символы соответствуют температуре перехода в парамагнитное состояние, а светлые — температуре замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров

Точка $x = 0.175$, для которой наблюдается максимальное значение ферромагнитной компоненты $M_s \approx 2.52 \mu_B/\text{форм. ед.}$, является критической. Однако ни для одного из составов M_s не достигает своего теоретически возможного значения, рассчитанного в предположении чисто ферромагнитного упорядочения ионов Mn^{3+} .

Соединение LaMnO_3 является антиферромагнетиком А-типа с $T_N \approx 140 \text{ К}$. Из-за слабой ферромагнитной компоненты, обусловленной антисимметричным обменным взаимодействием Дзюлошинского–Мория [18, 19], это соединение часто называют слабым ферромагнетиком. С ростом x от 0 до 0.10 происходит уменьшение T_N от 140 до 100 К. В этом концентрационном интервале образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ в магнитном плане представляют собой смесь антиферромагнитной зарядово-упорядоченной фазы с включением ферромагнитных кластеров. В интервале $0.10 < x \leq 0.175$ основным является состояние из ферромагнитной

и антиферромагнитной зарядово-разупорядоченной фаз с величиной T_C , возрастающей примерно до 130 К. Переход в парамагнитное состояние осуществляется через смешанное состояние с наличием ближних ферромагнитных корреляций ниже T_F . Для $x > 0.175$ все анион-дефицитные образцы являются кластерными спиновыми стеклами с $T_F \approx 40$ К. Следует отметить, что температура 40 К типична для состояния кластерного спинового стекла в манганитах [43]. Информацию о магнитных фазовых состояниях стехиометрических твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ можно найти в работах [29–33].

4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Замещенные манганиты лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ с дефицитом кислорода интересны с точки зрения экспериментального исследования косвенного 180-градусного обмена между ионами марганца [44]. Следует отметить, что ионы La^{3+} , Sr^{2+} и O^{2-} являются диамагнитными. Этот факт значительно упрощает интерпретацию результатов магнитных исследований.

Понять природу магнитных процессов, происходящих в анион-дефицитных образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$, можно из следующих соображений. Как было отмечено выше, для объяснения магнитных свойств замещенных манганитов часто пользуются специальной теорией косвенных 180-градусных обменных взаимодействий через носители зарядов — двойной обмен, предложенной Зинером [23, 24] и детально разработанной Де Женом [25]. Реализация двойного обмена возможна в системе со смешанной валентностью ионов марганца ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$). Образцы рассматриваемой системы содержат только ионы Mn^{3+} , поэтому интерпретация их магнитных свойств не может быть основана на модели двойного обменного механизма.

Гуденафом были сформулированы основные принципы теории сверхобмена — специфического типа косвенного 180-градусного обменного взаимодействия [26]. Предполагается, что ферромагнетизм может быть обусловлен спецификой обменных взаимодействий в системе ян-теллеровских ионов Mn^{3+} . Орбитальная конфигурация $3d$ -электронов в случае снятия кооперативных статических ян-теллеровских искажений определяется положением ядер ионов марганца. Для того чтобы взаимодействия $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ стали ферромаг-

нитными, должна наблюдаться корреляция между электронной конфигурацией и колебательными модами ядра. 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) [27].

Для соединения LaMnO_3 ($x = 0$) наблюдается антиферродисторсионное орбитальное упорядочение (упорядочение орбиталей d_{2z}) в результате реализации эффекта Яна–Теллера. Поэтому сверхобменные взаимодействия $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ являются антиферромагнитными, а LaMnO_3 представляет собой антиферромагнетик А-типа (рис. 8).

При замещении La^{3+} ионами Sr^{2+} происходит разбавление ян-теллеровской системы и вместе с этим снятие орбитального упорядочения. Как результат, образуются ферромагнитные кластеры в антиферромагнитной зарядово-упорядоченной матрице. Для анион-дефицитных образцов в интервале $0 < x \leq 0.10$ наблюдается увеличение ферромагнитной компоненты и уменьшение T_N . Снятию орбитального упорядочения способствует и появление вакансий кислорода, которые изменяют угловое и радиальное распределение электронной плотности.

В интервале $0.10 < x \leq 0.175$ ферромагнитная компонента продолжает возрастать, а также наблюдается увеличение T_C . Значение $x = 0.175$, при котором эффект Яна–Теллера полностью снят, а следовательно, и орбитальное упорядочение отсутствует, является критическим. Однако чисто ферромагнитное состояние не может реализоваться, так как появление вакансий кислорода изменяет знак обменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$. Сверхобменное взаимодействие $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ для пентаэдрической координации хотя бы одного из ионов марганца является антиферромагнитным. Подтверждением этому факту может служить соединение $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.50}^{2-}$, которое является антиферромагнетиком [45]. Ионы Mn^{3+} в нем находятся в пентаэдрической координации анионов кислорода. Образцы в рассматриваемой области состоят из антиферромагнитной (орбитально-упорядоченной и разупорядоченной) и ферромагнитной (орбитально-разупорядоченной) фаз. Переход в парамагнитное состояние осуществляется через смешанное состояние с наличием ближних ферромагнитных корреляций ниже T_F .

Для $x > 0.175$ объем антиферромагнитной орбитально-разупорядоченной фазы, обуслов-

ленной взаимодействием $\text{Mn}^{3+}(\text{V})-\text{O}-\text{Mn}^{3+}(\text{V})$, 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 ферромагнитных кластеров. Ориентация магнитных моментов кластеров спинового стекла в области температур ниже T_F не имеет никакой пространственной периодичности. Она меняется в пространстве случайным образом подобно расположению атомов в обычном стекле. В отличие от парамагнетиков, где магнитные моменты флуктуируют во времени, спиновые стекла характеризуются «замороженными» магнитными моментами, т.е. ненулевыми средними по времени векторными величинами. Состояние типа кластерного спинового стекла часто наблюдается в неоднородных магнитных системах, таких как, например, гранулированные пленки $\text{Co}-\text{Cu}$ и $\text{Co}-\text{Ag}$ [46, 47]. В них ферромагнитные гранулы внедрены в неферромагнитную матрицу. Реализация такой возможности для анион-дефицитных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ подтверждается ярко выраженным пиком на температурной зависимости ZFC-кривой. Постепенное уменьшение T_F свидетельствует об уменьшении размеров ферромагнитно упорядоченных кластеров. Подобная зависимость магнитных свойств наблюдается для замещенных анион-дефицитных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}(\text{Ba})_x\text{MnO}_{3-x/2}$ [39, 40].

Особенности электро- и магнитосопротивления поликристаллических анион-дефицитных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ могут быть поняты, исходя из того факта, что они состоят из двух вкладов: 1) от внутригранульных и 2) от межгранульных областей (поверхность гранул). С увеличением x объем ферромагнитных кластеров возрастает, приводя к более простому перемещению носителей заряда, что выражается в уменьшении величины сопротивления для $x \leq 0.175$. При возрастании объема антиферромагнитной (орбитально разупорядоченной) фазы для $x > 0.175$ рассеяние носителей зарядов случайно распределенными спинами вне ферромагнитных кластеров увеличивается, а вместе с ним растет и сопротивление.

Известно, что коэффициент диффузии для анионов кислорода, находящихся на поверхности гранул, на порядок выше, чем для анионов внутри гранулы [48], поэтому при восстановлении на по-

верхности гранул создаются микрообласти, обедненные анионами кислорода. Таким образом, восстановление приводит к доминированию межгранульного вклада и увеличению сопротивления. Переход металл-полупроводник, обусловленный внутригранульным вкладом, так и не появляется. Чем выше концентрация вакансий кислорода, тем выше сопротивление.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы фазовый состав, кристаллоструктурные, магнитные и электротранспортные свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) в зависимости от концентрации дефицита кислорода. В ряду стехиометрических твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ обнаружено изменение типа симметрии элементарной ячейки при $x = 0.125$. Образцы с $x \leq 0.125$ характеризуются O' -орторомбической элементарной ячейкой, в то время как образцы с $x > 0.125$ — ромбоэдрической. В ряду анион-дефицитных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ поведение кристаллоструктурных свойств аналогично стехиометрической системе. Предполагается, что с уменьшением содержания кислорода анион-дефицитные твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ испытывают ряд последовательных магнитных фазовых превращений в основном состоянии: от антиферромагнетика A -типа ($x = 0$) через двухфазное (антиферромагнитное и ферромагнитное) состояние ($0 < x \leq 0.175$) к неоднородному магнитному состоянию типа кластерного спинового стекла ($0.175 < x \leq 0.30$). Для анион-дефицитного твердого раствора с $x = 0.175$ наблюдается максимальное значение ферромагнитной компоненты. С возрастанием дефицита кислорода удельное электрическое сопротивление образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ вначале убывает по величине до $x = 0.175$, а затем возрастает вплоть до $x = 0.30$. Переход металл-полупроводник отсутствует для всех анион-дефицитных твердых растворов во всей изученной области концентраций. Пик магнитосопротивления ниже температуры магнитного упорядочения обнаружен только для образца с $x = 0.175$. Обобщенные магнитные свойства представлены в виде концентрационных зависимостей спонтанного атомного магнитного момента и критической температуры магнитных фазовых переходов. Указаны вероятные магнитные фазовые состояния. Полученные экспериментальные данные могут быть интерпретированы на основе модели фа-

зовых расслоений и конкуренции ферромагнитных и антиферромагнитных косвенных сверхобменных взаимодействий. Предполагается, что косвенные сверхобменные взаимодействия $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ являются положительными в орбитально-разупорядоченной фазе в случае октаэдрической координации ионов марганца, в то время как для пентаэдрической координации хотя бы одного из ионов Mn^{3+} это взаимодействие отрицательно.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии» (Задание 3.3) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф04Р-076).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica (Utrecht)* **16**, 337 (1950).
2. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica (Utrecht)* **16**, 599 (1950).
3. A. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
4. M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
5. J. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
6. Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
7. V. M. Loktev and Yu. G. Pogorelov, *Low Temp. Phys.* **26**, 171 (2000).
8. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
9. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
10. M. B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
11. D. M. Edwards, *Adv. Phys.* **51**, 1259 (2002).
12. С. М. Дунаевский, *ФТТ* **46**, 193 (2004).
13. R. von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
14. K. Chabara, T. Ohno, M. Kasai et al., *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
15. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack et al., *Science* **264**, 413 (1994).
16. D. Hawe, *Sensors and Actuators* **81**, 268 (2000).
17. K. M. H. Lenssen, D. J. Adelerhof, H. J. Gassen et al., *Sensors and Actuators* **85**, 1 (2000).
18. I. Dzialoshinsky, *J. Phys. Chem. Sol.* **4**, 241 (1958).
19. T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
20. G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
21. G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 615 (1970).
22. И. О. Троянчук, *ЖЭТФ* **102**, 132 (1992).
23. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
24. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 440 (1951).
25. P.-G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
26. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
27. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
28. T. Chatterji, B. Ouladdiaf, P. Mandal et al., *Phys. Rev. B* **66**, 054403 (2002).
29. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
30. H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, and H. Yoshizawa, *Phys. Rev. B* **53**, R14709 (1996).
31. D. Louca, T. Egami, E. L. Brosha et al., *Phys. Rev. B* **56**, R8475 (1997).
32. J. S. Zhou, J. B. Goodenough, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3234 (1997).
33. G. L. Liu, J. S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **64**, 144414 (2001).
34. B. C. Tofield and W. R. Scott, *J. Sol. St. Chem.* **100**, 183 (1974).
35. H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng et al., *Phys. Rev. B* **51**, 6143 (1995).
36. M. Itoh, K. Nishi, J. D. Yu, and Y. Inaguma, *Phys. Rev. B* **55**, 14408 (1997).
37. A. M. De Leon-Guevara, P. Berthet, J. Berthon et al., *Phys. Rev. B* **56**, 6031 (1997).
38. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
39. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, Н. В. Пушкарев, Г. Шимчак, *ЖЭТФ* **123**, 128 (2003).
40. И. О. Троянчук, С. В. Труханов, Г. Шимчак и др., *ЖЭТФ* **120**, 183 (2001).

41. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
42. H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 433 (1961).
43. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, M. Hervieu et al., *Phys. Rev. B* **66**, 184424 (2002).
44. E. E. Havinga, *Philips Res. Rep.* **21**, 432 (1966).
45. K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon et al., *J. Sol. St. Chem.* **45**, 71 (1982).
46. S. Nafis, J. A. Woollam, Z. S. Shan, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **70**, 6050 (1991).
47. F. Conde, C. Gomez-Polo, and A. Hernando, *J. Magn. Mater.* **138**, 123 (1994).
48. K. A. Thomas, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Cohen et al., *J. Appl. Phys.* **84**, 3939 (1998).