

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ УПОРЯДОЧЕННЫХ МАНГАНИТОВ

С. В. Труханов\*

Государственное научное учреждение  
«Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси»  
220072, Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 4 апреля 2005 г.

С использованием метода двухступенчатого синтеза получены катион-упорядоченные манганиты  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . Исследованы их химический состав, кристаллическая структура, магнитные и магнито-транспортные свойства, а также стабильность упорядоченного состояния в зависимости от температуры. Обнаружено, что физические свойства катион-упорядоченных манганитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , полученных методом двухступенчатого синтеза, значительно отличаются от свойств катион-разупорядоченных  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , полученных по обычной керамической технологии, и зависят от степени упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Так, катион-разупорядоченный образец  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  характеризуется кубической ( $SG = Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ) перовскитоподобной элементарной ячейкой, в то время как катион-упорядоченный  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  — тетрагональной ( $SG = P4/mmm$ ,  $Z = 2$ ). Катионные состояния в исследуемой системе являются обратимыми. Катион-упорядоченное состояние стабильно после термообработки в окислительной среде ( $P[\text{O}_2] = 1$  атм) до  $1300^\circ\text{C}$ . Упорядочение катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  приводит к значительному увеличению критических температур фазовых переходов. Так, образец  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с максимальной степенью порядка является металлическим ферромагнетиком с температурой Кюри около  $320\text{ K}$ , в то время как для полностью разупорядоченного образца  $T_C$  достигает величины лишь порядка  $140\text{ K}$ . Образцы с промежуточной степенью порядка обладают двумя магнитными фазами. Чуть ниже  $T_C$  все образцы демонстрируют переход металл – диэлектрик и пик магнитосопротивления, который составляет около 10 % и около 65 % в поле 9 кЭ для полностью упорядоченного  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  и неупорядоченного  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  образцов, соответственно. Для интерпретации полученных результатов используются эмпирические правила Гуденафа–Канамори для косвенных обменных взаимодействий и учет степени упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ .

PACS: 61.10.Nz, 61.72.Mm, 72.80.Ga, 74.62.Bf, 75.30.Et

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные манганиты со структурой перовскита общей химической формулой  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ;  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) исследуются уже более пятидесяти лет [1, 2]. Интерес к этим соединениям, который не ослабевает до сих пор [3], связан в основном с проблемой понимания природы так называемого «колоссального магнитосопротивления».

Для классических металлов, в которых существуют свободные носители заряда, действие магнитного поля приводит к увеличению удельного электросопротивления. Поэтому они проявляют положитель-

ный анизотропный эффект магнитосопротивления, зависящий от взаимной ориентации протекающего электрического тока и вектора магнитной индукции [4].

В ферромагнитном полупроводнике, где ниже температуры Кюри существуют полностью или частично локализованные носители заряда, наблюдается отрицательный изотропный эффект магнитосопротивления. В ферромагнитной среде подвижность частично локализованных носителей выше, чем в парамагнитной. Этот тип магнитосопротивления максимален в области  $T_C$ , что объясняется смещением ферромагнитного упорядочения в область высоких температур включением внешнего магнитного поля [5]. Такие свойства проявляют однородные фи-

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

зические среды. Если вещество представлено в виде поликристалла, то наблюдается так называемое «гигантское магнитосопротивление», связанное с туннелированием носителей через реальный физический объект — границу гранул керамики [6]. Как правило, этот тип магнитосопротивления достигает своего максимума при температуре кипения жидкого гелия, когда степень поляризации локальных спинов максимальна.

В первой половине 90-х годов прошлого столетия было обнаружено, что такие системы как  $\text{Pr}(\text{Nd})_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  демонстрируют метамагнитный переход во внешнем магнитном поле из антиферромагнитного зарядово-упорядоченного состояния в ферромагнитное зарядово-разупорядоченное. При этом величина электросопротивления падает на несколько порядков. Такой эффект был назван колоссальным магнитосопротивлением [7].

Как показало развитие ситуации в области исследования свойств манганитов, для понимания эффекта магнитосопротивления необходимо учитывать наличие и взаимосвязь нескольких степеней свободы рассматриваемых систем: решеточной, орбитальной, зарядовой и спиновой [8]. Свойства манганитов зависят от очень большого числа факторов: химического состава, стехиометрии, типа искажения элементарной ячейки, величины связи  $\text{Mn}-\text{O}$ , угла связи  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  и т. д. Однако основным фактором, определяющим свойства манганитов, является величина отношения разновалентных ионов марганца. Величина отношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , близкая к единице, является необходимым условием как для реализации обменных взаимодействий типа «двойной обмен», так и для установления в системе зарядового упорядочения [9]. Изменять величину  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  можно введением дефектов по типу замещения в три подрешетки перовскитной структуры: 1) замещением ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в *A*-подрешетке [10], 2) замещением ионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  в *B*-подрешетке [11] и 3) изменением количества кислорода [12]. Из всех манганитов наибольший интерес к себе в последнее время привлекают Ва-замещенные.

Недавно были открыты уникальные физические свойства манганитов типа  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  и редкоземельные ионы), обусловленные упорядочением катионов в *A*-подрешетке перовскита [13–41]. Главная структурная особенность этих катион-упорядоченных соединений заключается в том, что плоскости  $\text{MnO}_2$  чередуются с двумя плоскостями  $\text{LnO}$  и  $\text{BaO}$ , полностью заполненными одним типом катионов, в результате

чего октаэдры  $\text{MnO}_6$  искажаются периодически. Физические свойства таких катион-упорядоченных  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$  не могут объясняться с учетом лишь одного толеранц-фактора, как это происходит в случае статистического распределения катиона заместителя для  $\text{Ln}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ .

Ранее было показано, что катион-упорядоченные соединения могут быть получены методом обратимых топотактических восстановительно-окислительных реакций. Стехиометрические по кислороду соединения  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$ , полученные на воздухе по обычной керамической технологии, являются кубическими со статистическим распределением катионов  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , в то время как анион-дефицитные  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_5$  обладают тетрагональной элементарной ячейкой с упорядоченным распределением катионов  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Плоскости оснований перовскитного кубооктаэдра полностью заполнены одним типом ионов и чередуются вдоль направления [001]. Такая кристаллическая структура подобна структуре  $\text{YBaCuFeO}_5$  [42]. Окисление на воздухе анион-дефицитного соединения  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_5$  приводит к образованию стехиометрического катион-упорядоченного  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$ , который также является тетрагональным. Такой тип упорядочения катионов увеличивает температуру перехода из металлического ферромагнитного состояния в диэлектрическое парамагнитное в случае  $\text{Pr}^{3+}$  с  $T \approx 140$  К до  $T \approx 320$  К. Как в первом, так и во втором случае чуть ниже  $T_C$  наблюдается эффект магнитосопротивления [22]. Перспективы практического использования таких материалов связаны с тем, что фазовые переходы находятся в области комнатных температур.

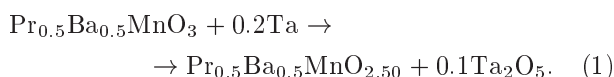
Для катион-упорядоченных манганитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  и  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  основным магнитным состоянием является антиферромагнитное, *A*-типа [40]. В соединении  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  антиферромагнитная фаза *CE*-типа сосуществует с ферромагнитной, что подтверждает, что электронное фазовое расслоение в манганитах является не только результатом случайного заполнения *A*-подрешетки, но определяется еще и конкуренцией сверхобменных взаимодействий с зарядовым упорядочением. Последние в свою очередь сильно подвержены влиянию со стороны незначительных изменений локальной структуры на уровне первой координационной сферы [43].

Таким образом, представляется интересным более детально исследовать физико-химические свойства катион-упорядоченных Ва-замещенных манганитов. В данной работе в качестве объекта исследо-

вания было выбрано соединение  $\text{PrVaMn}_2\text{O}_6$ . Исследованы его кристаллическая структура, магнитные и магнитотранспортные свойства, а также стабильность упорядоченного состояния в зависимости от температуры.

## 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК

Исходное соединение — катион-упорядоченный  $\text{PrVaMn}_2\text{O}_6$  — было получено методом двухступенчатого синтеза. Вначале полученный на воздухе при  $1550^\circ\text{C}$  по обычной керамической технологии катион-разупорядоченный манганит  $\text{Pr}_{0.5}\text{Va}_{0.5}\text{MnO}_3$  был восстановлен в вакууме при  $800^\circ\text{C}$  в течение 24 час до фазы « $\text{O}_{2.50}$ »:



Как мы увидим ниже, фаза « $\text{O}_{2.50}$ » характеризуется упорядоченным расположением катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Va}^{2+}$  в плоскостях (001), чередующихся вдоль направления [001]. В результате этого элементарная ячейка фазы « $\text{O}_{2.50}$ » удваивается, и мы будем обозначать ее как « $\text{O}_5$ ». Анион-дефицитный образец  $\text{PrVaMn}_2\text{O}_5$  был окислен на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  в течение 5 час до фазы « $\text{O}_6$ ». Затем стехиометрический катион-упорядоченный манганит  $\text{PrVaMn}_2\text{O}_6$  был подвергнут пошаговому отжигу на воздухе в течение 10 час при 1100, 1200 и  $1300^\circ\text{C}$ .

Определение химического состава было выполнено методом электронной оже-спектроскопии на электронном сканирующем оже-спектрометре РНИ-660 (Scanning Auger Multiprobe). Исследования были выполнены внутри вакуумированной камеры до и после очистки поверхности образца пучком ионов  $\text{Ar}^+$ . Микроструктура всех полученных образцов была исследована на сканирующем электронном микроскопе NANOLAB-7. Количественное содержание и однородность распределения химических элементов были определены с помощью двух взаимодополняющих рентгеновских анализаторов: MS-46 (спектрометр волновой дисперсии) и System 860-500 (спектрометр энергетической дисперсии). Перед исследованием образцы были обезжирены, для чего промывались в ультразвуковой ванночке в течение приблизительно 5 мин в этиловом спирте. Величина содержания кислорода была установлена методом термогравиметрического анализа. Таким образом, химическая формула исследуемых соединений может быть записана в виде  $\text{Pr}_{0.5}\text{Va}_{0.5}\text{MnO}_{3\pm 0.01}$  и

$\text{PrVaMn}_2\text{O}_{6\pm 0.02}$  соответственно для фаз « $\text{O}_3$ » и « $\text{O}_6$ ».

Рентгенографический анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3 в  $K_\alpha$ -излучении  $\text{Cr}$  при комнатной температуре в интервале углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  с шагом сканирования  $\Delta\theta = 0.03^\circ$ . Для отфильтровывания  $K_\beta$ -излучения применялся графитовый монохроматор. Степень упорядочения  $A$  катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Va}^{2+}$  была получена для всех соединений  $[\text{Pr}_g\text{Va}_{1-g}]_P[\text{Pr}_{1-g}\text{Va}_g]_B\text{Mn}_2\text{O}_6$  при рассмотрении интенсивности сверхструктурного дифракционного рефлекса (001/2) из соотношения

$$A = (2g - 1) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $[\ ]_P$  и  $[\ ]_B$  представляют кристаллографические позиции  $\text{Pr}$  и  $\text{Va}$ , а  $g$  — величина, которая изменяется от 0.5 до 1 соответственно для полностью разупорядоченного ( $A = 0\%$ ) и полностью упорядоченного ( $A = 100\%$ ) образцов.

Измерения магнитной динамической восприимчивости были выполнены с использованием моста взаимной индукции в интервале температур 77–350 К. Частота магнитного поля составляла 1200 Гц. Температура Кюри  $T_C$  определялась как минимум производной от динамической магнитной восприимчивости по температуре  $d\chi/dT$ . Величина удельного электрического сопротивления исследуемых образцов была измерена стандартным четырехзондовым методом в температурном интервале 77–350 К. В качестве контактов использовалась индиевая эвтектика, которая наносилась ультразвуковым паяльником. Величина магнитосопротивления рассчитывалась из соотношения

$$MR = \left( \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $MR$  — величина отрицательного изотропного магнитосопротивления, выраженная в процентах,  $\rho(H)$  — удельное электросопротивление в магнитном поле 9 кЭ,  $\rho(0)$  — электросопротивление в отсутствие магнитного поля.

## 3. ПОЛУЧЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание кислорода во всех исследованных образцах определялось методом термогравиметрического анализа. Было установлено, что отжиг на воздухе анион-дефицитной катион-упорядоченной фазы « $\text{O}_5$ » при температурах в интервале 300–800  $^\circ\text{C}$  приводит к образованию стехиометрической фазы « $\text{O}_6$ », причем упорядоченное расположение катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Va}^{2+}$  в плоскостях (001) сохраняется.

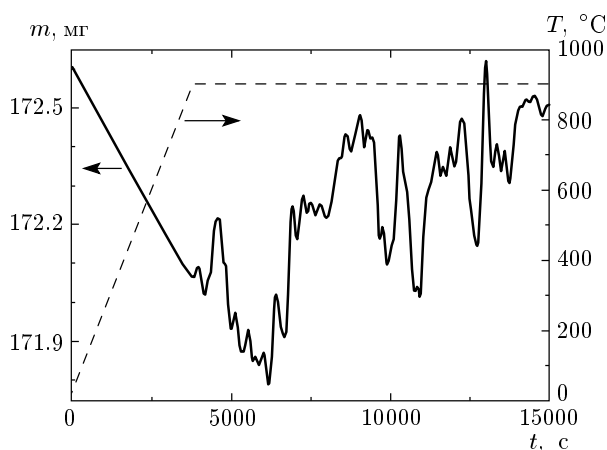


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа для катион-упорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  ( $A = 100\%$ )

Дальнейшая пошаговая термическая обработка на воздухе фазы « $\text{O}_6$ » в интервале  $900\text{--}1300^\circ\text{C}$  не изменяет содержания кислорода (рис. 1). Для катион-упорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  ( $A = 100\%$ ) отжиг на воздухе при  $900^\circ\text{C}$  в течение 3 час привел к изменению массы менее чем на  $0.06\%$ .

Исследования методом оже-спектроскопии всех полученных образцов не выявили наличия других химических элементов, кроме Pr, Ba, Mn и O. Характерные результаты такого исследования для катион-упорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  ( $A = 100\%$ ) представлены на рис. 2. Соотношение катионов в пределах погрешности измерения составляло  $1 : 1 : 2$  для всех образцов. Эксперименты по оже-спектроскопии выполнялись в вакууме до и после очистки поверхности образца пучком высокоэнергетических ионов  $\text{Ar}^+$ . Наличие на дифференциальной кривой оже-спектра примесного пика, характерного для атомов углерода, объясняется адсорбцией поверхностью манганитов углекислого газа  $\text{CO}_2$  из атмосферы. После обработки образцов пучком ионов  $\text{Ar}^+$  примесный пик исчезает.

Исследование морфологии и однородности распределения химических элементов были выполнены методом сканирующей электронной микроскопии. Данные для катион-упорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  ( $A = 100\%$ ) представлены на рис. 3. Результаты этого эксперимента показали, что исходный стехиометрический катион-разупорядоченный образец  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  характеризуется средним размером гранул ( $\langle D \rangle \approx 5$  мкм), в то время как все катион-упорядоченные образцы  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  вне за-

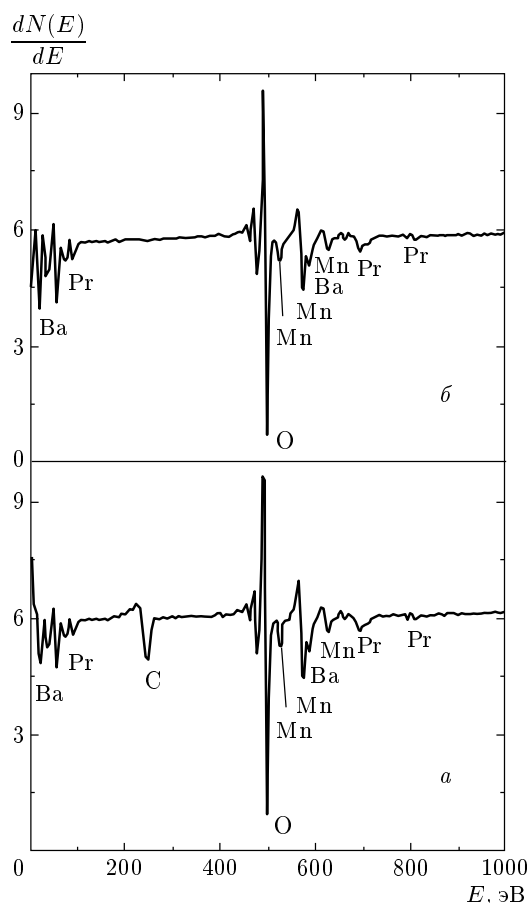


Рис. 2. Результаты исследования катион-упорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  ( $A = 100\%$ ) методом оже-спектроскопии. Представлены дифференциальные кривые энергетического спектра оже-электронов до (а) и после (б) обработки поверхности образца пучком ионов  $\text{Ar}^+$

висимости от степени упорядочения  $A$  состоят из наноразмерных гранул ( $\langle D \rangle \approx 300$  нм). В данной работе под гранулами понимаются гомогенные области пространства, отделенные друг от друга сплошными поверхностями раздела. Наногранулы объединяются в определенную мозаичную структуру, из которой и состоит весь поликристалл. Из рисунка видно, что размер гранул характеризуется некоторым разбросом. Установлено также, что все полученные образцы обладают однородным распределением химических элементов, соответствующих номинальной химической записи  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . Размер гранул в определенной степени формирует свойства кристаллической структуры. С уменьшением размера гранул до «наноуровня» уменьшается объем элементарной ячейки, что объясняется увеличением

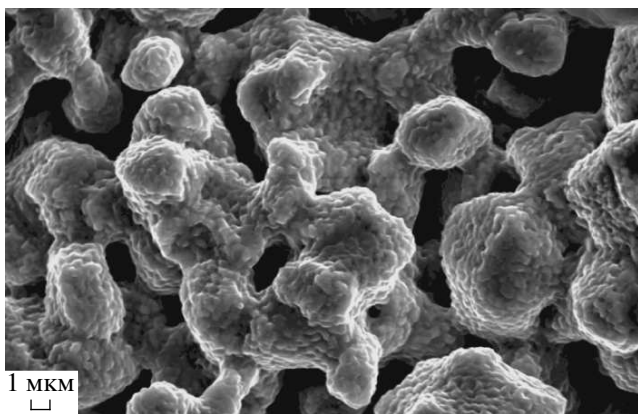


Рис. 3. Фотография результата исследования на сканирующем электронном микроскопе для катион-упорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  ( $A = 100\%$ )

сил поверхностного натяжения по сравнению с силами упругости объемного материала. Также можно сделать вывод, что последовательные окислительно-восстановительные реакции большой «глубины» могут значительно изменять морфологию поверхности твердого тела [44].

Большинство замещенных манганитов обладает искаженной элементарной ячейкой, вследствие уменьшения симметрии от кубической. Как правило, выделяют два типа причин искажения кислородного октаэдра  $\text{MnO}_6$ : 1) из-за несоответствия эффективных радиусов ионов размерам занимаемых ими пор (размерный эффект) и 2) из-за эффекта Яна–Теллера, свойственного иону  $\text{Mn}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии ( $S = 2$ ). В первом случае минимум свободной энергии кристаллической структуры достигается за счет поворота октаэдра  $\text{MnO}_6$  вдоль осей элементарной ячейки; во втором — за счет деформации октаэдра  $\text{MnO}_6$ . Если поворот октаэдра осуществляется вокруг оси [100], то наблюдается тетрагональное искажение, вокруг [110] — орторомбическое, а вокруг [111] — ромбоэдрическое. Эти две причины возникновения искажений могут накладываться и действовать одновременно [45].

Согласно данным рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре исходный катион-разупорядоченный образец  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  является кубическим перовскитом ( $Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ) с параметром элементарной ячейки  $a = 3.901 \text{ \AA}$  ( $V = 59.37 \text{ \AA}^3$ ). На дифрактограммах отсутствовали какие-либо другие примесные или сверхструктурные рефлексы. Наличие кубической

симметрии указывает на статистическое распределение катионов в кристаллической структуре. Все катион-упорядоченные образцы  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  демонстрируют тетрагональный тип искажения ( $P4/mmm$ ,  $Z = 2$ ), вызванный упорядочением катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в плоскостях (001) и, следовательно, удвоением элементарной ячейки вдоль направления [001]. Параметры элементарной ячейки для катион-упорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , отожженного на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  в течение 5 час, составляют  $a = 3.900 \text{ \AA}$  и  $c = 7.775 \text{ \AA}$  ( $V = 118.26 \text{ \AA}^3$ ). Непосредственным доказательством упорядочения катионов является наличие сверхструктурных рефлексов на дифрактограммах, а также результаты ранее выполненных экспериментов по дифракции электронов и электронной микроскопии высокого разрешения [22]. Возникновение упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  приводит к уменьшению сопоставимого (на одну формульную единицу) объема элементарной ячейки. Катион-упорядоченные образцы  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  обладают меньшим сопоставимым объемом элементарной ячейки, чем катион-разупорядоченный  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , причем его объем зависит от степени упорядочения катионов в  $A$ -подрешетке. Главная структурная особенность этих катион-упорядоченных соединений заключается в том, что плоскости  $\text{MnO}_2$  чередуются с двумя плоскостями  $\text{PrO}$  и  $\text{BaO}$ .

Степень упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  была определена по интенсивности сверхструктурного рефлекса (001/2) относительно исходной кубической ячейки. Для  $K_\alpha$ -излучения  $\text{Cu}$  он располагается в районе  $2\theta \approx 17^\circ$  (рис. 4). Интенсивность этого рефлекса для исходного  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , полученного по обычной керамической технологии, и катион-упорядоченного  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , отожженного на воздухе при  $1300^\circ\text{C}$  в течение 10 час, была равна нулю. Следовательно, и степень упорядочения для этих образцов была нулевой,  $A = 0\%$ . Катион-упорядоченный образец  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , отожженный на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  в течение 5 час, обладал максимальной степенью упорядочения  $A = 100\%$ . Для катион-упорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , отожженных на воздухе при  $1100$  и  $1200^\circ\text{C}$  в течение 10 час, степень упорядочения составляла соответственно  $A = 70$  и  $50\%$ . Таким образом, по мере роста температуры отжига упорядоченное состояние разрушалось, переходя в пределе, при  $1300^\circ\text{C}$ , в разупорядоченное. На рис. 4 видно, что по мере уменьшения степени упорядочения увеличивается объем элементарной ячейки, о чем свидетельству-

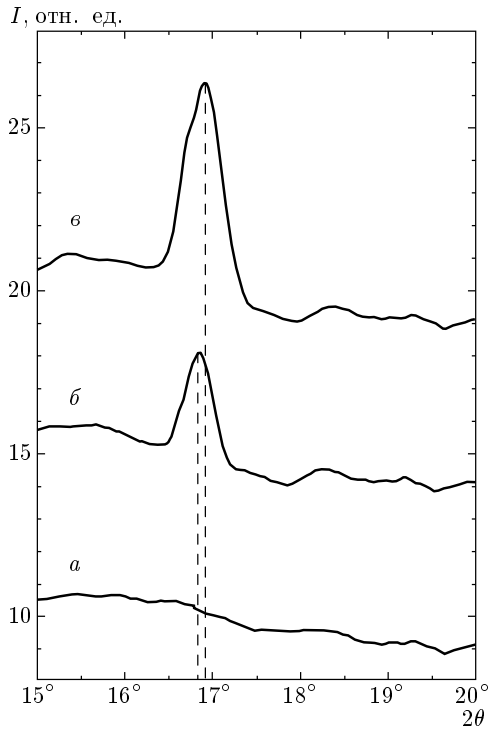


Рис. 4. Диаграмма сверхструктурного рентгеновского рефлекса (001/2) при комнатной температуре для катион-упорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с различной степенью упорядочения:  $A = 0\%$  (а),  $70\%$  (б),  $100\%$  (в)

ет смещение брэгговского рефлекса в сторону меньших углов  $2\theta$ . Катионные состояния в рассматриваемой системе являются обратимыми.

На рис. 5 представлены зависимости динамической магнитной восприимчивости и ее производной от температуры для катион-упорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . Исходный катион-разупорядоченный образец  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  является ферромагнетиком с температурой Кюри  $T_C \approx 140$  К. Упорядочение катионов ведет к резкому увеличению  $T_C$ , которая для катион-упорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с  $A = 100\%$  достигает величины  $T_C \approx 320$  К. Образцы с  $A = 50$  и  $70\%$  обладают соответственно  $T_C \approx 166$  К и  $T_C \approx 306$  К. Кроме того, два последних образца демонстрируют аномалии в районе температур около 180 К, связанные с низкотемпературной ферромагнитной фазой. Таким образом, пошаговый отжиг катион-упорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  ведет к разрушению высокотемпературной ферромагнитной фазы одновременно со степенью упорядочения катионов и возвращает магнитные свойства в исходное состояние.

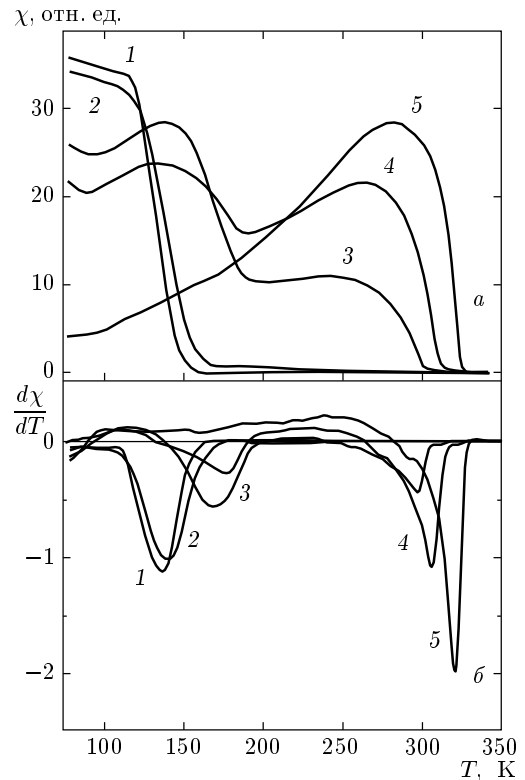


Рис. 5. Зависимости динамической магнитной восприимчивости (а) и ее производной (б) от температуры для катион-упорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с различной степенью упорядочения: исходный  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  (1),  $A = 0\%$  (2),  $50\%$  (3),  $70\%$  (4),  $100\%$  (5)

Температурная зависимость удельного электросопротивления и магнитосопротивления в поле 9 кЭ для некоторых катион-упорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  представлены на рис. 6. Все образцы демонстрируют переход металл–диэлектрик чуть ниже  $T_C$  и пик магнитосопротивления. С уменьшением степени упорядочения катионов температура переходов уменьшается, а величина удельного электросопротивления, так же как и магнитосопротивления, возрастает. Для полностью катион-упорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  ( $A = 100\%$ ) пик магнитосопротивления при  $T_C \approx 311$  К достигает приблизительно 10%, а для полностью катион-разупорядоченного  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  ( $A = 0\%$ )  $MR \approx 66\%$  при  $T \approx 137$  К. Это очень важное качество (пик магнитосопротивления при температуре выше комнатной) обуславливает потенциальную практическую значимость катион-упорядоченных манганитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ .

Между степенью упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$

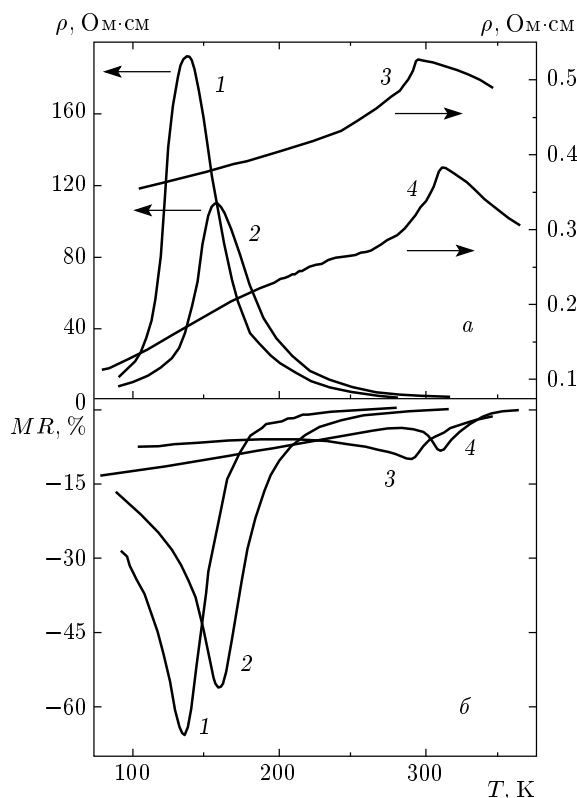


Рис. 6. Температурная зависимость удельного электросопротивления (а) и магнитосопротивления (б) в поле 9 кЭ для катион-упорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с различной степенью упорядоченности:  $A = 0\%$  (1),  $50\%$  (2),  $70\%$  (3),  $100\%$  (4)

и  $\text{Ba}^{2+}$ , объемом элементарной ячейки и температурой Кюри существует определенная корреляция (рис. 7). Чем выше степень упорядочения, тем меньше объем элементарной ячейки и выше температура Кюри.

Для объяснения металлического ферромагнитного состояния замещенных манганитов Зинером [46] и Де-Женом [47] была разработана модель так называемого «двойного обмена». Основной процесс в этом механизме выполняют частично коллективизированные  $e_g$ -электроны, которые переходят от катиона  $\text{Mn}^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ,  $S = 2$ ) к  $\text{Mn}^{4+}$  ( $t_{2g}^3$ ,  $S = 3/2$ ) через анионы  $\text{O}^{2-}$  без изменения спиновой ориентации. Суммарные спины полностью локализованных  $t_{2g}^3$ -электронов поляризуются перескоками коллективизированных  $e_g$ -электронов, и вещество становится ферромагнетиком ниже  $T_C$ . Кроме величины соотношения разновалентных ионов марганца, магнитные свойства манганитов в значительной мере определяются еще следующими параметрами:

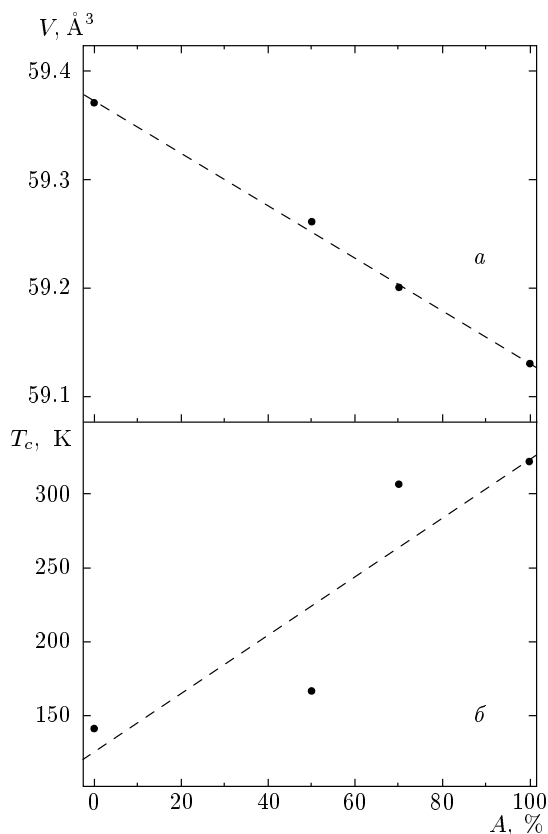


Рис. 7. Зависимость объема элементарной ячейки (а) и температуры Кюри (б) от степени упорядоченности для образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$

средним ионным радиусом  $A$ -подрешетки перовскита ( $r_A$ ) [48], величиной дисперсии радиусов химических элементов  $\sigma^2$ , заполняющих  $A$ -подрешетку [49], а также средней длиной связи  $\text{Mn-O}$  [50]. Как правило, уменьшение среднего радиуса ( $r_A$ ) и увеличение дисперсии  $\sigma^2$  и средней длины связи  $\text{Mn-O}$  приводят к уменьшению  $T_C$ .

Величина соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , близкая к единице, определяет концентрационную фазовую границу перехода ферромагнетик–антиферромагнетик [51]. Поэтому спонтанный магнитный момент и температура Кюри для таких соединений несколько ниже теоретически возможных значений. С увеличением содержания катионов  $\text{Mn}^{4+}$  состояние манганитов переходит в антиферромагнитное и диэлектрическое. Согласно эмпирическим правилам Гуденафа–Канамори [52], чем ближе средний угол связи  $\text{Mn-O-Mn}$  к  $180^\circ$ , тем выше интенсивность обменных взаимодействий. Локальное распределение углов связи  $\text{Mn-O-Mn}$  в значительной степени определяется характером размещения катио-

нов в *A*-подрешетке. Статистическое распределение катионов приводит к сильным локальным искажениям в распределении углов связи Mn–O–Mn и, как следствие, к ослаблению обменных взаимодействий. Поэтому для катион-разупорядоченного образца наблюдается низкая температура  $T_C \approx 140$  К. Упорядочение катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в *A*-подрешетке приводит к двум следствиям: 1) возрастает периодичность в распределении углов связи Mn–O–Mn (возможно возрастает и средний угол связи Mn–O–Mn) и 2) уменьшается средняя длина связи Mn–O как результат уменьшения объема элементарной ячейки. Эти следствия значительно увеличивают температуру Кюри, как видно из эксперимента, до  $T_C \approx 320$  К. Промежуточные упорядоченные состояния дают промежуточные значения  $T_C$ , причем с уменьшением степени упорядочения температура Кюри уменьшается. Возрастание величины и периодичности в распределении среднего угла связи Mn–O–Mn и средней длины связи Mn–O усиливает процесс переноса носителей заряда посредством увеличения интеграла переноса  $e_g$ -электронов. Как следствие, с увеличением степени упорядочения критическая температура перехода металл–диэлектрик также возрастает. Смещается и пик магнитосопротивления. Наблюдается определенная корреляция между спиновыми и зарядовыми состояниями. Следует отметить, что причина возникновения самого катион-упорядоченного состояния в Ва-замещенных манганитах понятна далеко не полностью, так как такое упорядочение не наблюдается для других ионов-заместителей, таких как Ca и Sr. Можно лишь утверждать, что существуют две причины установления такого упорядоченного состояния: 1) появление большого числа вакансий кислорода в исходно разупорядоченном составе  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  и 2) уменьшение среднего размера гранул керамического материала до «наноуровня». С уменьшением размера гранул керамики силы поверхностного натяжения значительно возрастают по сравнению с силами упругости объемного материала, что приводит к действию на вещество сжатия, эквивалентного внешнему давлению.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования химического фазового состава, кристаллической структуры и магнито-транспортных свойств катион-упорядоченных манганитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . С использованием метода двухступенчатого синтеза получены манганиты  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с упорядоченным расположением ка-

тионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Исследована стабильность упорядоченного состояния в зависимости от температуры. Обнаружено, что физические свойства катион-упорядоченных манганитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , полученных методом двухступенчатого синтеза, значительно отличаются от свойств катион-разупорядоченных  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , полученных по обычной керамической технологии, и зависят от степени упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Так, катион-разупорядоченный образец  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  характеризуется кубической ( $SG = Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ) перовскитоподобной элементарной ячейкой, в то время как катион-упорядоченный  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  — тетрагональной ( $SG = P4/mmm$ ,  $Z = 2$ ). Обнаружено, что средний размер гранул образцов, полученных методом двухступенчатого синтеза, составляет около 300 нм. Катионные состояния в исследуемой системе являются обратимыми. Катион-упорядоченное состояние стабильно после термообработки в окислительной среде ( $P[\text{O}_2] = 1$  атм) до  $1300^\circ\text{C}$ . Сопоставимый объем элементарной ячейки постепенно возрастает по мере уменьшения степени упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Упорядочение катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  приводит к значительному увеличению критических температур фазовых переходов. Так, образец  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с максимальной степенью порядка является металлическим ферромагнетиком с температурой Кюри  $T_C \approx 320$  К, в то время как для полностью неупорядоченного образца она достигает лишь значения  $T_C \approx 140$  К. Все образцы с промежуточной степенью порядка обладают двумя магнитными фазами. Чуть ниже  $T_C$  все образцы демонстрируют переход металл–диэлектрик и пик магнитосопротивления, который составляет  $MR \approx 10\%$  и  $MR \approx 65\%$  в поле 9 кЭ соответственно для полностью упорядоченного  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  и неупорядоченного  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ . Для интерпретации полученных результатов используются эмпирические правила Гуденафа–Канамори для косвенных сверхобменных взаимодействий и учет степени упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Предполагается, что косвенные обменные взаимодействия  $\text{Mn}^{4+}\text{—O—Mn}^{3+}$  являются положительными в орбитально-разупорядоченной фазе в случае октаэдрической координации ионов марганца.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Государственной программы ориентированно-фундаментальных исследований «Наноматериалы и нанотехнологии» (Задание 3.3) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф04Р-076).



## ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica (Utrecht)* **16**, 337 (1950).
2. J. H. Van Santen and G. H. Jonker, *Physica (Utrecht)* **16**, 599 (1950).
3. С. М. Дунаевский, *ФТТ* **46**, 193 (2004).
4. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1962).
5. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, Н. В. Пушкарев, Г. Шимчак, *ЖЭТФ* **122**, 356 (2002).
6. N. Zhang, S. Zhang, W. P. Ding et al., *Sol. St. Comm.* **107**, 417 (1998).
7. Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
8. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
9. S. V. Trukhanov, *J. Mater. Chem.* **13**, 347 (2003).
10. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
11. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, H. Szymczak et al., *Eur. Phys. J. B* **28**, 75 (2002).
12. I. O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, H. Szymczak et al., *ЖЭТФ* **120**, 183 (2001).
13. T. P. Beales, M. Molgg, J. Jutson, and C. M. Friend, *Phys. Stat. Sol. (a)* **161**, 271 (1997).
14. F. Millange, V. Caignaert, B. Domenges et al., *Chem. Mater.* **10**, 1974 (1998).
15. A. Barnabé, F. Millange, A. Maignan et al., *Chem. Mater.* **10**, 252 (1998).
16. J. A. McAllister and J. P. Attfield, *J. Mater. Chem.* **8**, 1291 (1998).
17. F. Millange, E. Suard, V. Caignaert, and B. Raveaul, *Mater. Res. Bull.* **34**, 1 (1999).
18. V. Caignaert, F. Millange, B. Domengès et al., *Chem. Mater.* **11**, 930 (1999).
19. I. O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, H. Szymczak, and K. Baerner, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L155 (2000).
20. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, I. M. Fita et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **237**, 276 (2001).
21. T. Nakajima, H. Kageyama, and Y. Ueda, *J. Phys. Chem. Sol.* **63**, 913 (2002).
22. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, M. Hervieu et al., *Phys. Rev. B* **66**, 184424 (2002).
23. T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2843 (2002).
24. T. Arima, D. Akahoshi, K. Oikawa et al., *Phys. Rev. B* **66**, 140408(R) (2002).
25. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, Д. Д. Халявин и др., *ЖЭТФ* **121**, 388 (2002).
26. M. Uchida, D. Akahoshi, R. Kumai et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2605 (2002).
27. R. Vidya, P. Ravindran, A. Kjekshus, and H. Fjellvag, *Phys. Rev. B* **65**, 144422 (2002).
28. J. Wang, W. Zhang, and D. Y. Xing, *Phys. Rev. B* **66**, 052410 (2002).
29. A. J. Williams and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **66**, 220405(R) (2002).
30. C. Autret, A. Maignan, C. Martin et al., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4746 (2003).
31. P. Ravindran, R. Vidya, P. Vajeeston et al., *J. Sol. St. Chem.* **176**, 338 (2003).
32. H. Kageyama, T. Nakajima, M. Ichihara et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 241 (2003).
33. J. Spooen, A. Rumplecker, F. Millange, and R. I. Walton, *Chem. Mater.* **15**, 1401 (2003).
34. T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 3237 (2003).
35. T. Nakajima, H. Kageyama, and Y. Ueda, *Physica B* **329**, 844 (2003).
36. H. Aliaga, D. Magnoux, A. Moreo et al., *Phys. Rev. B* **68**, 104405 (2003).
37. Y. Ueda and T. Nakajima, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S573 (2004).
38. N. Takeshita, C. Terakura, D. Akahoshi et al., *Phys. Rev. B* **69**, 180405(R) (2004).
39. D. Akahoshi, Y. Okimoto, M. Kubota et al., *Phys. Rev. B* **70**, 064418 (2004).
40. T. Nakajima, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2283 (2004).
41. J. Spooen, R. I. Walton, and F. Millange, *J. Mater. Chem.* **15**, 1542 (2005).
42. V. Caignaert, I. Mirebeau, F. Bouree et al., *J. Sol. St. Chem.* **114**, 24 (1995).
43. D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 177203 (2003).

- 
44. С. В. Труханов, ЖЭТФ **127**, 107 (2005).
45. S. V. Trukhanov, L. S. Lobanovski, M. V. Bushinsky et al., J. Phys.: Condens. Matter **15**, 1783 (2003).
46. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
47. P.-G. De Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
48. L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, Phys. Rev. B **58**, 2426 (1998).
49. R. Mahesh and M. Itoh, Phys. Rev. B **60**, 2994 (1999).
50. E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
51. H. Fujishiro, M. Ikebe, and Y. Konno, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 1799 (1998).
52. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnot, and N. Menyuk, Phys. Rev. **124**, 373 (1961).