

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Ba-УПОРЯДОЧЕННЫХ МАНГАНИТОВ $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ )

*С. В. Труханов\**, *В. А. Хомченко*, *Л. С. Лобановский*, *М. В. Бушинский*,  
*Д. В. Карпинский*, *В. В. Федотова*, *И. О. Троянчук*

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

*А. В. Труханов, С. Г. Степин*

*Витебский государственный университет им. П. М. Машерова  
210036, Витебск, Республика Беларусь*

*Р. Шимчак\*\**

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

*К. Е. Ботез\*\*\*, А. Адайр\*\*\**

*The University of Texas at El Paso, El Paso, TX 79968-0515, USA*

Поступила в редакцию 31 марта 2006 г.

Выполнено экспериментальное исследование структуры и магнитных свойств Ba-упорядоченного состояния в твердых растворах манганитов  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) с соотношением катионов  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ba}^{2+} \gg 1$ . Исследованные образцы были получены методом двухступенчатого синтеза. Исходные стехиометрические Ba-разупорядоченные твердые растворы  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ , синтезированные на воздухе по обычной керамической технологии, характеризуются орторомбической ( $Im\bar{m}a$ ,  $Z = 4$ ) перовскитоподобной элементарной ячейкой и являются ферромагнетиками с температурами Кюри  $T_C \approx 173$  К и  $T_C \approx 143$  К соответственно для Pr и Nd. Средний размер кристаллита исходных образцов составляет  $\langle D \rangle = 5$  мкм. Установлено, что отжиг исходных образцов в вакууме  $P[\text{O}_2] = 10^{-4}$  Па приводит к их распаду на три фазы: (1) анион-дефицитной Ba-упорядоченной  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_5$ , описываемой тетрагональной ( $P4/mmm$ ,  $Z = 2$ ) перовскитоподобной элементарной ячейкой, а также (2)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $P\bar{3}m1$ ,  $Z = 1$ ) и (3)  $\text{MnO}$  ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 2$ ). Восстановление ведет к образованию нанокompозита со средним размером кристаллита  $\langle D \rangle = 100$  нм. Анион-дефицитные Ba-упорядоченные фазы  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_5$  демонстрируют ферримагнитные свойства с температурами Нееля  $T_N \approx 113$  К и  $T_N \approx 123$  К соответственно для Pr и Nd. Отжиг анион-дефицитных образцов на воздухе при умеренной температуре  $T = 800$  °С не изменяет среднего размера нанокристаллита, зато значительно изменяет их фазовый состав. Стехиометрические нанокompозиты состоят уже из двух перовскитоподобных фаз: (1) Ba-упорядоченной стехиометрической  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$ , которая описывается тетрагональной ( $P4/mmm$ ,  $Z = 2$ ) элементарной ячейкой и имеет  $T_C \approx 313$  К (Pr) и  $T_C \approx 303$  К (Nd) и (2) Ba-разупорядоченной сверхстехиометрической  $\text{Ln}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$ , которая описывается орторомбической ( $Im\bar{m}a$ ,  $Z = 4$ ) элементарной ячейкой и имеет  $T_C \approx 138$  К (Pr) и  $T_C \approx 123$  К (Nd). Две магнитные фазы Ba-упорядоченного нанокompозита являются обменно-связанными. Для низкотемпературной магнитной фазы обнаружен температурный гистерезис при  $\Delta T \approx 22$  К в поле 10 Э и  $\Delta T \approx 5$  К в поле 1 кЭ. Показано, что с помощью особенностей технологической обработки можно получать состояния с различной степенью упорядочения катионов в A-подрешетке. Значительные изменения магнитных свойств Ba-упорядоченных нанокompозитов объясняются на основании химического фазового расслоения с учетом эффекта сжатия, которое является следствием действия химического (катионное упорядочение) и внешнего (поверхностное натяжение) давлений.

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

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

\*\*R. Szymczak

\*\*\*С. Е. Ботез, А. Адайр

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о природе и взаимодействии электронной и спиновой подсистем манганитов остается от-

крытым до сих пор [1, 2]. Копилка экспериментальных данных о манганитах постоянно пополняется и, как это ни странно, противоречивыми фактами. Разработан ряд теоретических моделей: двойной обмен [3–5], сверхобмен [6, 7], фазовое расслоение с конкурирующими обменными взаимодействиями противоположного знака [8, 9] и т. д. [10, 11]. Но ни одна из моделей, существующих на данный момент, не способна объяснить всего многообразия имеющихся фактов. Есть основания полагать, что для создания универсальной теоретической модели необходимо учитывать влияние эффектов более высокого порядка, таких как наличие всевозможных дефектов и неоднородностей, в том числе флуктуаций. Среди неоднородностей особого вида следует отметить упорядочение катионов в структуре перовскита, что значительно влияет на свойства манганитов.

Продолжается исследование уникальных физических свойств слоистых манганитов типа  $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$  ( $\text{Re} = \text{Y}$  и редкоземельные ионы), обусловленных упорядочением катионов в  $A$ -подрешетке перовскита [12–41]. Главная структурная особенность этих  $\text{Ba}$ -упорядоченных соединений заключается в том, что плоскости  $\text{MnO}_2$  чередуются с двумя плоскостями  $\text{ReO}$  и  $\text{BaO}$ , полностью заполненными одним типом катионов, в результате чего октаэдры  $\text{MnO}_6$  искажаются периодически. Физические свойства таких  $\text{Ba}$ -упорядоченных соединений  $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$  не могут объясняться с учетом лишь одного толеранц-фактора, как это происходит в случае статистического распределения катиона-заместителя для твердых растворов  $\text{Re}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  [42].

Ранее было показано, что  $\text{Ba}$ -упорядоченные соединения могут быть получены методом топотактических восстановительно-окислительных реакций [43–45]. Стехиометрические по кислороду твердые растворы  $\text{Re}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , полученные на воздухе по обычной керамической технологии, являются кубическими ( $Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ) со статистическим распределением катионов  $\text{Re}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , в то время как анион-дефицитные соединения  $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$ , полученные отжигом твердых растворов  $\text{Re}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  в восстановительной среде, обладают тетрагональной ( $P4/mmm$ ,  $Z = 2$ ) элементарной ячейкой с упорядоченным распределением катионов  $\text{Re}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Плоскости оснований перовскитного кубооктаэдра полностью заполнены одним типом ионов и чередуются вдоль направления [001]. Вакансии кислорода сосредоточены в плоскостях, содержащих редкоземельный ион

$\text{ReO}_x$ . Такая кристаллическая структура подобна структуре  $\text{YBaCuFeO}_5$  [46].

Окисление на воздухе анион-дефицитного соединения  $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$  приводит к образованию стехиометрического  $\text{Ba}$ -упорядоченного соединения  $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ , элементарная ячейка которого также является тетрагональной ( $P4/mmm$ ,  $Z = 2$ ). Такой тип упорядочения катионов уменьшает объем элементарной ячейки, а также увеличивает средний угол валентной связи  $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$  и, как следствие этого, увеличивает температуру перехода из металлического ферромагнитного состояния в диэлектрическое парамагнитное в случае  $\text{Pr}^{3+}$  примерно со 140 до 320 К. Как в упорядоченном, так и в разупорядоченном случае чуть ниже  $T_C$  наблюдается эффект магнитосопротивления [45]. Перспективы практического использования таких материалов связаны с тем, что фазовые переходы происходят в области комнатных температур.

Для  $\text{Ba}$ -упорядоченных манганитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  и  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  основным магнитным состоянием является антиферромагнитное состояние  $A$ -типа [47]. 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, а определяется еще и конкуренцией сверхобменных взаимодействий с зарядовым упорядочением. Последнее, в свою очередь, сильно подвержено влиянию со стороны незначительных изменений локальной структуры на уровне первой координационной сферы [48].

Интересно отметить, что подобные свойства наблюдаются только для манганитов с максимальной (100 %) степенью упорядочения катионов  $\text{Re}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . С помощью особых технологических условий обработки можно получать целый ряд твердых растворов  $[\text{Re}_g\text{Ba}_{1-g}]_{\text{Re}}[\text{Re}_{1-g}\text{Ba}_g]_{\text{Ba}}\text{Mn}_2\text{O}_6$  с различной степенью упорядочения от 0 до 100 % [19, 31]. И это будут однофазные продукты. Катионное разупорядочение подавляет антиферромагнетизм, и твердые растворы на основе  $\text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$  становятся ферромагнетиками.

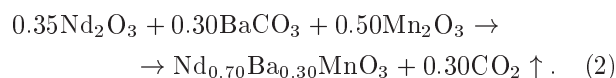
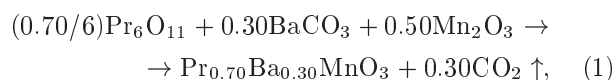
Все сказанное выше относится к соединениям и твердым растворам, для которых отношение  $A$ -катионов одинаковое и равно  $\text{Re}^{3+}/\text{Ba}^{2+} = 1/1$ . Возникает вопрос: возможна ли реализация  $\text{Ba}$ -упорядоченного состояния в твердых растворах, для которых  $\text{Re}^{3+}/\text{Ba}^{2+} \neq 1/1$ , и каков его механизм?

Недавно были синтезированы и исследованы манганиты  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0.44, 0.48, 0.50, 0.52$ . Все образцы были получены в упорядочен-

ном состоянии как однофазные продукты [30]. Для  $x = 0.44, 0.48$  было обнаружено чисто ферромагнитное основное состояние. Смешанное ферромагнитное и зарядово-упорядоченное антиферромагнитное (*СЕ*-типа) состояния наблюдались для  $x = 0.50, 0.52$ . Для  $x = 0.52$  ниже  $T = 180$  К зарядово-упорядоченное антиферромагнитное (*СЕ*-типа) состояние заменяется более стабильным орбитально-упорядоченным (*А*-типа). Тем не менее минимальное значение концентрации катионов  $\text{Ba}^{2+}$ , при котором возможно образование упорядоченного состояния и механизм его реализации, в работе [30] не были определены. Физический смысл данной работы заключается в определении нижней границы концентрации иона заместителя  $\text{Ba}^{2+}$  в твердых растворах  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ , при которой еще происходит образование катион-упорядоченного состояния, а также механизм его протекания. С этой целью были использованы оптимально допированные твердые растворы  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ), для которых  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ba}^{2+} = 7/3$ .

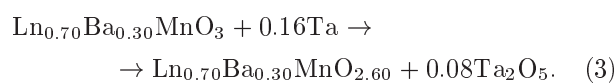
## 2. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Керамические твердые растворы  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) были получены по обычной керамической технологии. Оксиды  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , а также карбонат  $\text{BaCO}_3$  (все квалификации особо чистые) были взвешены в соответствии со соотношением катионов  $\text{Ln} : \text{Ba} : \text{Mn} = 0.70 : 0.30 : 1$  и тщательно перемешаны. Полученная смесь перетиралась в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта. Поскольку оксиды редкоземельных ионов достаточно гигроскопичны, перед взвешиванием  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  были отожжены на воздухе при  $T = 1000^\circ\text{C}$  в течение 2 ч для удаления влаги и углекислого газа. Полученные таким образом химические смеси оксидов празеодима, неодима и марганца, а также карбоната бария были спрессованы в цилиндры диаметром 2 см и высотой 1.5 см на гидравлическом прессе в стальной прессформе под давлением около  $10^8$  Па. Для декарбонизации и уплотнения керамики эти образцы были отожжены на воздухе при  $T = 1100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч с последующим перемальванием. Окончательный синтез был проведен на воздухе при  $T = 1550^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Уравнение химической реакции получения оптимально допированных Ва-замещенных манганитов празеодима и неодима можно представить в виде

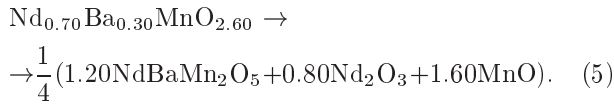
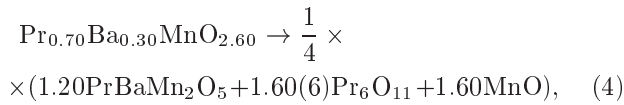


Во время синтеза образцы находились на платиновой подложке. Контроль температуры в печи с хромид-лантановыми нагревателями осуществлялся термопарой платина-платина-родий (10%). Спай сравнения термопары помещался в лед. Задание скорости нагрева и охлаждения образцов в печи проводилось с помощью устройства РИФ-101. Для получения твердых растворов с содержанием кислорода, близким к стехиометрическому, образцы были охлаждены до комнатной температуры со скоростью  $100^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Известно, что оптимально допированные манганиты, полученные по такой технологии, характеризуются концентрацией кислорода, близкой к стехиометрической [49]. Величина содержания кислорода была определена термогравиметрическим анализом [50]. Согласно нашим исследованиям, синтезированные на воздухе образцы были стехиометрическими по кислороду.

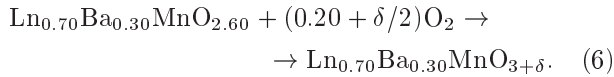
Соединения анион-дефицитного состава были получены методом топотактических реакций. Образцы помещались в откачанные ( $P \sim 10^{-4}$  Па) и запаянные кварцевые ампулы вместе с определенным количеством металлического тантала, который использовался как поглотитель кислорода. Кварцевые ампулы с образцами выдерживались при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 24 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью  $100^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Восстановление проводилось до номинальной фазы  $\text{O}_{2.60}$ , для того чтобы выполнилось условие  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+} \rightarrow 1$ . Уравнение этой химической реакции выглядит следующим образом:



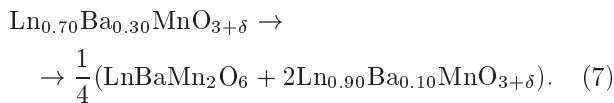
Содержание кислорода в анион-дефицитных образцах было определено методом взвешивания до и после реакции. Для уменьшения относительной погрешности измерения содержания кислорода в кварцевую ампулу помещался образец с массой около 3 г. При этом условии погрешность не превышала 0.3%. Результаты эксперимента показали, что нам не удалось получить оптимально допированные однофазные составы  $\text{Ln}_{0.70}^{3+}\text{Ba}_{0.30}^{2+}\text{Mn}_{0.50}^{3+}\text{Mn}_{0.50}^{2+}\text{O}_{2.60}^{2-}$ . Реальная химическая формула анион-дефицитных образцов записывается как



Восстановленные образцы были подвергнуты окислению на воздухе при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 3 ч до номинальной фазы  $\text{O}_{3+\delta}$ . Эта реакция может быть описана уравнением



После окисления также проводился контроль содержания кислорода методом взвешивания. Точность определения кислородного индекса равнялась  $\pm 0.01$ . Для оптимизации магнитных свойств окисленных образцов был выполнен их дополнительный отжиг на воздухе при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Дополнительный отжиг при умеренной температуре не изменяет содержания кислорода, но повышает степень упорядочения катионов  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Реальная химическая формула окисленного продукта выглядит следующим образом:



Рентгенофазовый анализ всех полученных образцов был проведен на дифрактометре ДРОН-3М при  $K_\alpha$ -излучении  $\text{Cu}$  при комнатной температуре в интервале углов  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Для отфильтровывания  $K_\beta$ -излучения применялся графитовый монохроматор. Результаты рентгенофазового анализа были обработаны методом Ритвельда [51] с использованием компьютерной программы FullProf [52]. Схематическое изображение кристаллической структуры построено с помощью компьютерной программы Diamond 2.1.

Наблюдение топографии поверхности исследуемых образцов осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO1455VP фирмы «Carl Zeiss». При этом рассматривался сигнал отраженных и вторичных электронов одновременно. Исследования проводились как при нормальном падении пучка на поверхность образца так и при наклоне образца.

Рентгеноспектральный микроанализ проводился с использованием энергодисперсионного SiLi-полупроводникового детектора фирмы

«Röntec», Германия. Для обеспечения удовлетворительного для статистической обработки числа импульсов в пиках спектр записывался не менее 300 с. Количественный анализ осуществлялся с использованием программного обсчета спектров, проводимого на основе сравнения с эталонными образцами и уровнем тормозного излучения. Для анализа распределения химических элементов осуществлялось сканирование образца по заданной линии.

Исследования удельной намагниченности были выполнены на SQUID-магнитометре в интервале температур 4.2–350 К и полей  $-70 \div 70$  кЭ. Были выполнены измерения в зависимости от температуры в слабом поле 100 Э в режиме отогрева после охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC), в слабом поле 10 Э сразу после измерения в относительно сильном поле 1 кЭ, а также в зависимости от поля при температурах 3, 20 и 300 К. Температура Кюри  $T_C$  и температура Нееля  $T_N$  определялись по температурной зависимости FC-кривой в поле 100 Э как точка перегиба ( $\min\{dM_{FC}/dT\}$ ). Спонтанный атомный магнитный момент ( $\sigma_S$ ) был определен по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные рентгенофазового анализа (результаты для образцов  $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$  представлены на рис. 1) показали, что исходный твердый раствор  $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  удовлетворительно ( $\chi^2 = 2.74$ ) описывается орторомбической (*Imma*,  $Z = 4$ ) перовскитоподобной элементарной ячейкой (рис. 1а) с параметрами  $a = 5.5100(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.7523(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4856(7) \text{ \AA}$  и  $V = 234.32 \text{ \AA}^3$ . Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными [53]. Параметры элементарной ячейки, координаты ионов, средние длины и углы связи, а также факторы соответствия при комнатной температуре для четырех перовскитоподобных фаз образцов  $\text{Pr}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$  и  $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$  представлены соответственно в табл. 1 и 2. Исходный твердый раствор  $\text{Pr}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  удовлетворительно ( $\chi^2 = 2.77$ ) описывается орторомбической (*Imma*,  $Z = 4$ ) перовскитоподобной элементарной ячейкой с параметрами  $a = 5.5252(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.7672(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.5076(7) \text{ \AA}$  и  $V = 236.36 \text{ \AA}^3$ . Большой объем элементарной ячейки для Pr-образца по отношению к

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки, координаты ионов, средние длины и углы связи, а также факторы соответствия при комнатной температуре для четырех перовскитоподобных фаз образцов  $\text{Pr}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$

	$\text{Pr}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$	$\text{PrBaMn}_2\text{O}_5$	$\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$	$\text{Pr}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$
Пространственная группа	<i>Imma</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> , Å	5.5252(7)	3.9854(5)	3.8921(6)	5.5142(6)
<i>b</i> , Å	7.7672(8)	3.9854(5)	3.8921(6)	7.7806(7)
<i>c</i> , Å	5.5076(7)	7.7606(9)	7.7625(9)	5.5147(5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	236.36	123.27{246.53}	117.59{235.18}	236.60
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°	90°	90°
Pr, ( <i>x, y, z</i> )	(0,1/4,-0.004(2))	(0,0,0)	(0,0,0)	(0.021(5),1/4,0.999(6))
Ba, ( <i>x, y, z</i> )	(0,1/4,-0.004(2))	(0,0,1/2)	(0,0,1/2)	(0.021(5),1/4,0.999(6))
Mn, ( <i>x, y, z</i> )	(0,0,1/2)	(1/2,1/2,0.239(4))	(1/2,1/2,0.249(5))	(0,0,1/2)
O1, ( <i>x, y, z</i> )	(0,1/4,0.435(8))	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(0.469(7),1/4,0.012(6))
O2, ( <i>x, y, z</i> )	(3/4,-0.016(5),1/4)	(1/2,0,0.198(6))	(1/2,0,0.233(7))	(0.219(7),0.558(6),0.254(7))
O3, ( <i>x, y, z</i> )	—	—	(1/2,1/2,0)	—
$\langle \text{Mn-O1} \rangle$ , Å	1.976	2.048	1.927	1.956
$\langle \text{Mn-O2} \rangle$ , Å	1.951	2.011	1.945	1.863 + 2.125
$\langle \text{Mn-O3} \rangle$ , Å	—	—	1.896	—
$\langle \text{Mn-O1-Mn} \rangle$	158.43°	180.00°	180.00°	169.85°
$\langle \text{Mn-O2-Mn} \rangle$	175.76°	161.93°	175.18°	155.32°
$\langle \text{Mn-O3-Mn} \rangle$	—	—	180.00°	—
<i>R<sub>p</sub></i> , %	9.21	10.15	10.42	10.42
<i>R<sub>wp</sub></i> , %	13.31	14.21	14.17	14.17
<i>R<sub>B</sub></i> , %	5.32	3.73	6.33	6.96
$\chi^2$ , %	2.77	2.98	2.91	2.91

Nd-образцу объясняется тем, что эффективный катионный радиус  $\text{Pr}^{3+}$  больше, чем у  $\text{Nd}^{3+}$  [54].

Рентгенограмма анион-дефицитных образцов  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.60}$  (рис. 1б), полученных отжигом исходных образцов  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  в вакууме  $P[\text{O}_2] \approx 10^{-4}$  Па при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, удовлетворительно ( $\chi^2 = 2.98(2.89)$ ) рассчитывается в предположении трех фаз (рис. 1б): одна из них 1) анион-дефицитная Ba-упорядоченная  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_5$  с тетрагональной (*P4/mmm*,  $Z = 2$ ) перовскитоподобной элементарной ячейкой, а две

другие 2)  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}(\text{Nd}_2\text{O}_3)$  ( $P\bar{3}m1$ ,  $Z = 1$ ) и 3)  $\text{MnO}$  (*Fm $\bar{3}m$* ,  $Z = 1$ ). Объемное соотношение этих трех фаз составляет:  $V\{\text{LnBaMn}_2\text{O}_5\} \approx 65\%$ ,  $V\{\text{Pr}_6\text{O}_{11}(\text{Nd}_2\text{O}_3)\} \approx 25\%$  и  $V\{\text{MnO}\} \approx 10\%$ . Тетрагональный тип искажения (*P4/mmm*,  $Z = 2$ ) вызван упорядочением катионов  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в плоскостях (001) и, следовательно, удвоением элементарной ячейки вдоль направления [001]. Непосредственным доказательством упорядочения катионов является наличие сверхструктурных рефлексов типа (001/2) на дифрактограммах [55],

**Таблица 2.** Параметры элементарной ячейки, координаты ионов, средние длины и углы связи, а также факторы соответствия при комнатной температуре для четырех перовскитоподобных фаз образцов  $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$

	$\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$	$\text{NdBaMn}_2\text{O}_5$	$\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$	$\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$
Пространственная группа	<i>Imma</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> , Å	5.5100(8)	3.9626(5)	3.8893(8)	5.4899(8)
<i>b</i> , Å	7.7523(9)	3.9626(5)	3.8893(8)	7.7755(9)
<i>c</i> , Å	5.4856(7)	7.7405(9)	7.7310(9)	5.4896(9)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	234.32	121.54{243.09}	116.94{233.89}	234.33
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°	90°	90°
Nd, ( <i>x, y, z</i> )	(0,1/4,−0.002(3))	(0,0,0)	(0,0,0)	(0.019(3),1/4,0.997(3))
Ba, ( <i>x, y, z</i> )	(0,1/4,−0.002(3))	(0,0,1/2)	(0,0,1/2)	(0.019(3),1/4,0.997(3))
Mn, ( <i>x,y,z</i> )	(0,0,1/2)	(1/2,1/2,0.236(2))	(1/2,1/2,0.245(7))	(0,0,1/2)
O1, ( <i>x, y, z</i> )	(0,1/4,0.432(9))	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(0.466(9),1/4,0.008(8))
O2, ( <i>x, y, z</i> )	(3/4,−0.012(6),1/4)	(1/2,0,0.195(2))	(1/2,0,0.230(9))	(0.216(9),0.555(9),0.250(9))
O3, ( <i>x, y, z</i> )	–	–	(1/2,1/2,0)	–
$\langle \text{Mn-O1} \rangle$ , Å	1.973	2.044	1.974	1.953
$\langle \text{Mn-O2} \rangle$ , Å	1.946	2.007	1.948	1.861 + 2.122
$\langle \text{Mn-O3} \rangle$ , Å	–	–	1.892	–
$\langle \text{Mn-O1-Mn} \rangle$	158.32°	180.00°	180.00°	168.75°
$\langle \text{Mn-O2-Mn} \rangle$	174.46°	161.72°	173.08°	154.06°
$\langle \text{Mn-O3-Mn} \rangle$	–	–	180.00°	–
<i>R<sub>p</sub></i> , %	9.01	10.11	10.31	10.31
<i>R<sub>wp</sub></i> , %	13.11	14.11	14.11	14.11
<i>R<sub>B</sub></i> , %	5.52	3.44	6.13	6.84
$\chi^2$ , %	2.74	2.89	2.99	2.99

а также результаты ранее выполненных экспериментов по дифракции электронов и электронной микроскопии высокого разрешения для образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5.70}$  [45].

Рентгенограмма окисленных образцов  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3+\delta}$ , полученных отжигом анион-дефицитных образцов  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{2.60}$  на воздухе при умеренной температуре  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 3 ч может быть удовлетворительно ( $\chi^2 = 2.91(2.99)$ ) рассчитана только в двухфазном случае (рис. 1б). Две перовскитоподобные фазы

задаются следующим образом: 1) Ва-упорядоченная стехиометрическая фаза  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$  описывается тетрагональной (*P4/mmm*,  $Z = 2$ ) элементарной ячейкой, а 2) Ва-разупорядоченная сверхстехиометрическая фаза  $\text{Ln}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$  описывается орторомбической (*Pnma*,  $Z = 4$ ) элементарной ячейкой. Эти результаты также хорошо согласуются с литературными данными [45, 56–58]. Однофазная модель в расчетах и игнорирование тетрагональной пространственной группы *P4/mmm* приводит к значительному ухудшению результатов подгон-

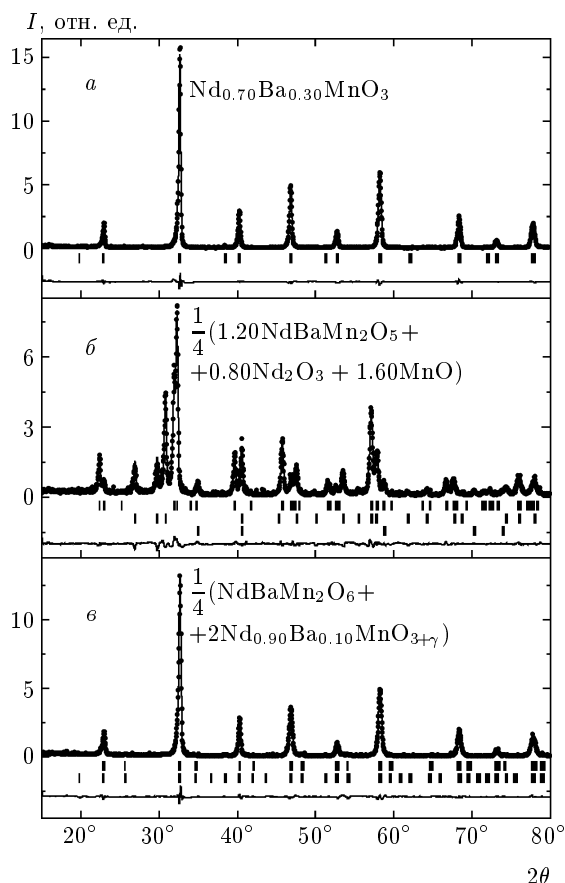


Рис. 1. Диаграмма порошковой рентгеновской дифракции при комнатной температуре для Ва-разупорядоченного твердого раствора  $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  (а), анион-дефицитного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(1.20\text{NdBaMn}_2\text{O}_5 + 0.80\text{Nd}_2\text{O}_3 + 1.60\text{MnO})$  (б) и окисленного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  (в). Представлены экспериментальные данные (темные кружки), подгоночная кривая (сплошная линия), допустимые позиции брэгговских рефлексов (|) и разностная кривая (нижняя сплошная линия)

ки. Наличие тетрагональной группы  $P4/mmm$  указывает на сохранение катионного упорядочения. По объему эти две фазы соотносятся как  $V(\text{LnBaMn}_2\text{O}_6)/V(\text{Ln}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}) \approx 6/4$ . Дополнительный отжиг на воздухе при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 10 ч окисленных образцов  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3+\delta}$  практически не изменяет их структурных характеристик. Химический фазовый состав Ва-упорядоченных образцов получен из анализа химической формулы исходных твердых растворов  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ , а также из результатов

уточнения кристаллической структуры.

Следует особо отметить, что упорядочение катионов  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  ведет не только к уменьшению сопоставимого объема элементарной ячейки Ва-упорядоченных фаз примерно на 2 %, но и к возрастанию среднего угла связи  $\langle \text{Mn}-\text{O}-\text{Mn} \rangle$  примерно на 7 %. Такие незначительные изменения кристаллической структуры приводят, как мы увидим ниже, к серьезным изменениям магнитных свойств.

Схематическое изображение кристаллической структуры для четырех перовскитоподобных фаз представлено на рис. 2. Кристаллическая структура для исходной Ва-разупорядоченной фазы  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  представляет собой совокупность кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$ , которые соединяются вершинами и распространяются во всех трех пространственных направлениях (рис. 2а). Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  располагаются в кислородных октаэдрах  $\text{MnO}_6$ . Распределение катионов носит статистический характер. 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, собственного 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 направления  $[100]$ , то наблюдается тетрагональное искажение, вокруг  $[110]$  — орторомбическое, а  $[111]$  — ромбоэдрическое. Эти две причины возникновения искажений могут накладываться и действовать одновременно [59]. Для фазы  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  статический кооперативный эффект Яна–Теллера снят и искажения происходят из-за поворота октаэдра  $\text{MnO}_6$  вокруг направления  $[110]$ . Элементарная ячейка является орторомбической ( $Imma$ ,  $Z = 4$ ).

Для анион-дефицитной Ва-упорядоченной фазы  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_5$  катионы  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  располагаются в плоскостях, чередующихся вдоль направления  $[001]$  (рис. 2б). Вакансии кислорода располагаются в плоскостях  $\text{LnO}_x$  содержащих катионы  $\text{Ln}^{3+}$ . Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  располагаются в кислородных пентаэдрах  $\text{MnO}_5$ , которые также соединяются вершинами и распространяются во всех трех пространственных направлениях. Вдоль направления  $[001]$  цепочка пен-

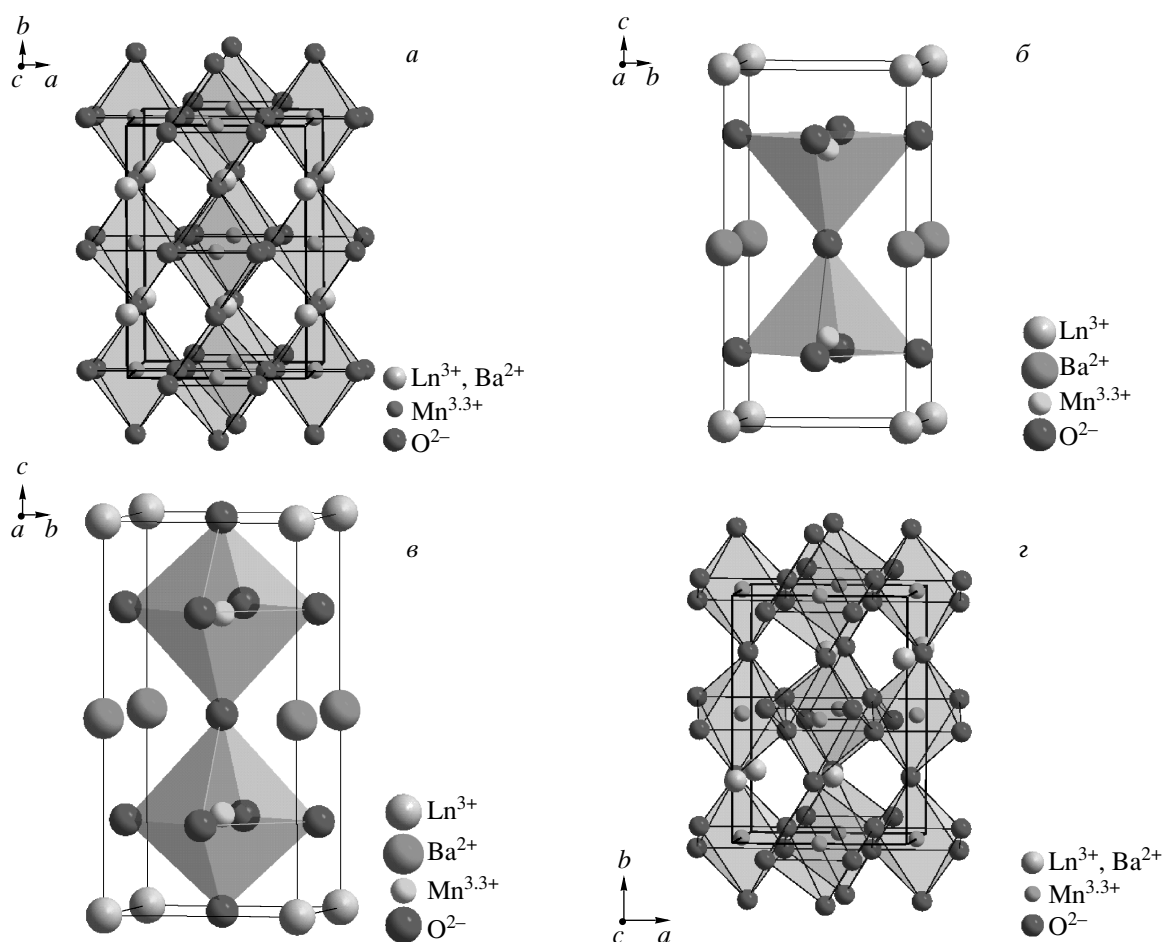


Рис. 2. Схематическое изображение кристаллической структуры для перовскитоподобных фаз: Ва-разупорядоченной  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  (а), анион-дефицитной Ва-упорядоченной  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_5$  (б), стехиометрической Ва-упорядоченной  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$  (в), сверхстехиометрической Ва-разупорядоченной  $\text{Ln}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$  (г)

таэдров испытывает разрыв. В результате упорядочения катионов и вакансий кислорода элементарная ячейка является удвоенной. Упорядочение катионов позволяет рассматривать анион-дефицитную фазу  $\text{Ln}_{0.50}^{3+}\text{Ba}_{0.50}^{2+}\text{Mn}_{0.50}^{3+}\text{Mn}_{0.50}^{2+}\text{O}_{2.50}^{2-}$  как индивидуальную с удвоенной химической формулой  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_5$ . Такая кристаллическая структура подобна структуре  $\text{YBaCuFeO}_5$  [46] и  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_5$  [60].

Для стехиометрической Ва-упорядоченной  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$ -фазы (рис. 2в) структурный мотив подобен анион-дефицитной, только все вакансии кислорода заполнены. Катионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  статистически распределены в кислородных октаэдрах. Для сверхстехиометрической Ва-разупорядоченной фазы  $\text{Ln}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$  (рис. 2г) наблюдаются искажения двух типов. Ян-теллеровское искажение октаэдра  $\text{MnO}_6$  проявляется в значительном

увеличении разницы между средними длинами связи  $\langle \text{Mn-O1} \rangle$  и  $\langle \text{Mn-O2} \rangle$  по сравнению с исходной Ва-разупорядоченной фазой  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  (см. табл. 1 и 2). Увеличение искажений влечет и изменение пространственной группы ( $Pnma$ ,  $Z = 4$ ).

Основным результатом исследования топографии поверхности является установление значительного изменения размера кристаллита полученной керамики (рис. 3). Значительное уменьшение среднего размера кристаллита для окисленного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  после восстановительно-окислительных реакций от  $\langle D \rangle \approx 5$  мкм до  $\langle D \rangle \approx 100$  нм объясняется интенсивной диффузией ионов, а также упорядочением вакансий кислорода в форме сложных поверхностей, по которым и



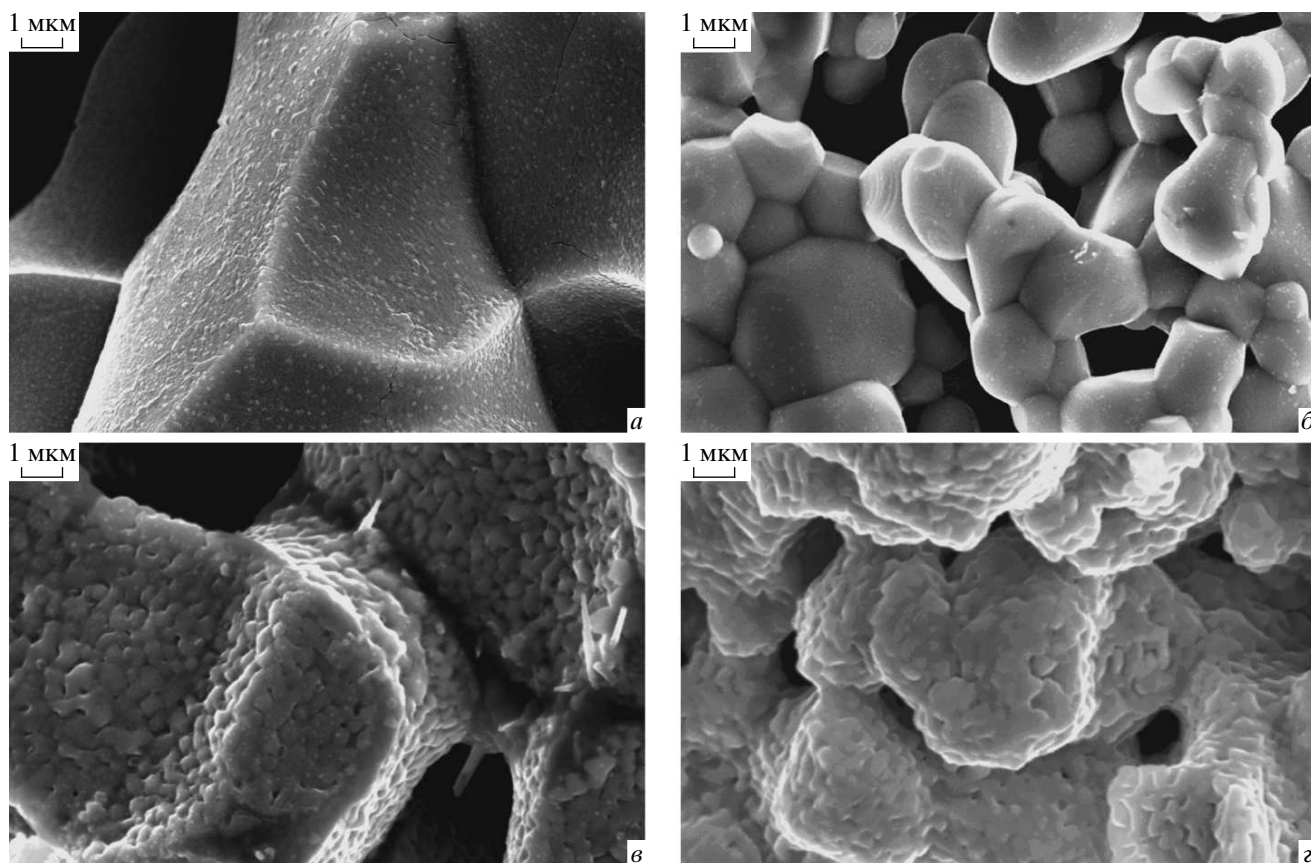


Рис. 3. Топография поверхности, полученная с помощью растрового электронного микроскопа, для исходного Ва-разупорядоченного твердого раствора  $\text{Pr}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  (а) и окисленного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{PrBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Pr}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  (б), а также исходного Ва-разупорядоченного твердого раствора  $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  (в) и окисленного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  (г)

происходит разрушение материала [61]. Нанокристаллиты объединяются в определенную мозаичную структуру, из которой и состоит весь нанокompозит.

Исследования химического фазового состава окисленного Ва-упорядоченного образца  $\frac{1}{4}(\text{LnBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Ln}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  с помощью энергодисперсионного полупроводникового детектора обнаружили неоднородное распределение катионов  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в пределах кристаллитов нанометрового размера (рис. 3б,г). Были обнаружены области с соотношением катионов  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$  близким к 1 и 9. Таким образом, существуют серьезные основания утверждать, что упорядочение катионов  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в твердом растворе  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  происходит через химическое фазовое расслоение нанометрового масштаба.

Размер кристаллитов в определенной степени формирует свойства кристаллической структуры. С уменьшением размера гранул до нанометрового

масштаба уменьшается объем элементарной ячейки, что объясняется увеличением сил поверхностного натяжения по сравнению с силами упругости объемного материала [62]. Это заключение следует из сравнения сопоставимого объема элементарной ячейки фазы  $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$  в нашем случае ( $V = 234.33 \text{ \AA}^3$ ) и литературных данных ( $V = 236.44 \text{ \AA}^3$ ) [57]. Поэтому можно заключить, что уменьшение объема элементарной ячейки окисленных Ва-упорядоченных нанокompозитов  $\frac{1}{4}(\text{LnBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Ln}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  происходит как в результате упорядочения катионов, так и в результате действия сил натяжения поверхностного слоя нанокристаллитов.

Исходный Ва-разупорядоченный твердый раствор  $\text{Pr}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  является ферромагнетиком с температурой Кюри  $T_C \approx 173 \text{ K}$  (рис. 4а). Анион-дефицитный Ва-упорядоченный нанокompозит  $\frac{1}{4}(1.20\text{PrBaMn}_2\text{O}_5 + [1.60/6]\text{Pr}_6\text{O}_{11} + 1.60\text{MnO})$

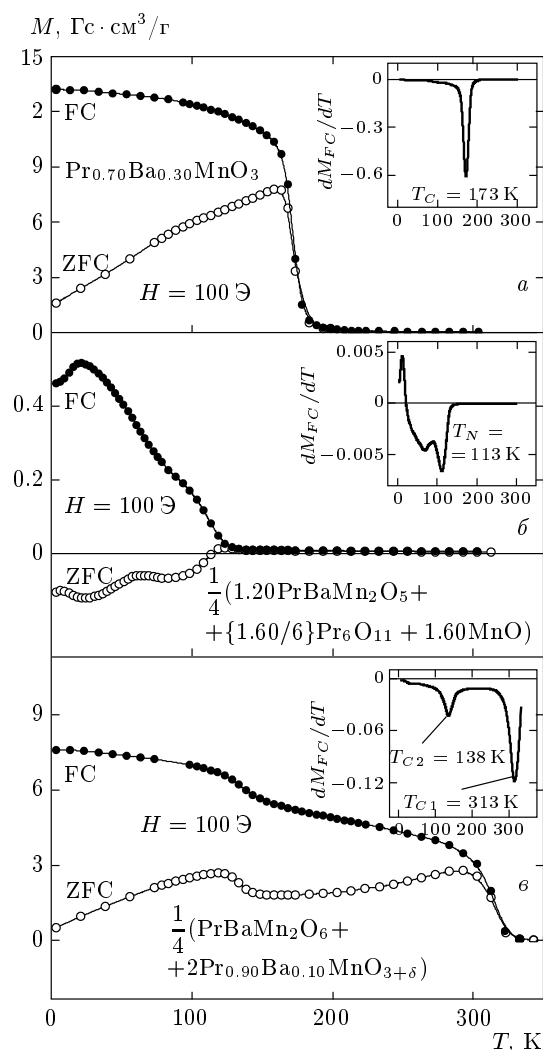


Рис. 4. Температурная зависимость ZFC (светлые символы) и FC (темные символы) удельной намагниченности в поле 100 Э для исходного Ва-разупорядоченного твердого раствора  $\text{Pr}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  (а), анион-дефицитного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(1.20\text{PrBaMn}_2\text{O}_5 + (1.60/6)\text{Pr}_6\text{O}_{11} + 1.60\text{MnO})$  (б) и окисленного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{PrBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Pr}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  (в). Вставка демонстрирует температурную зависимость производной FC-намагниченности для соответствующих образцов

демонстрирует ферромагнитные свойства с  $T_N \approx 113$  К (рис. 4б). Непонятным пока остается факт отрицательного значения ZFC-намагниченности. Для окисленного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{PrBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Pr}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  на FC-зависимости удельной намагниченности наблюдаются два магнитных перехода примерно при 313

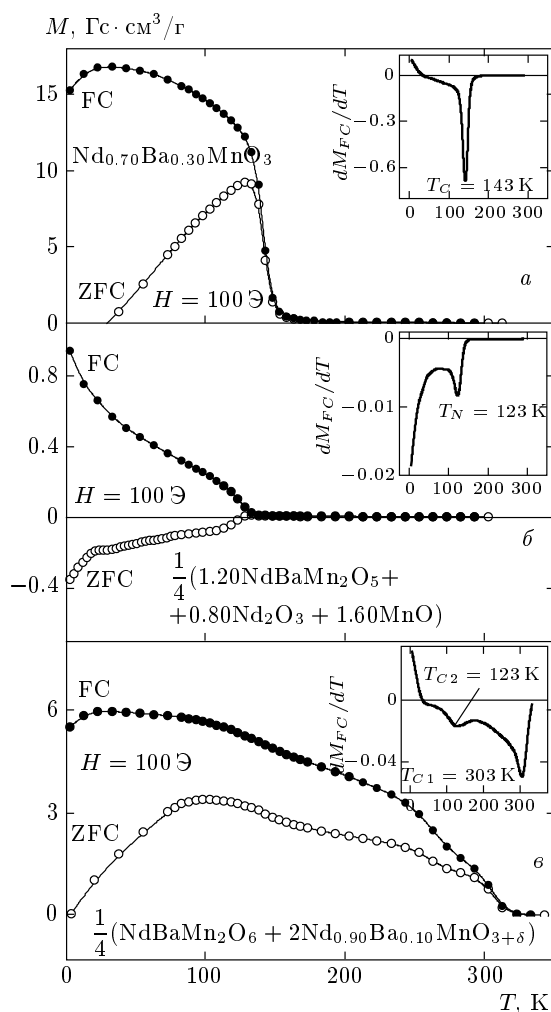


Рис. 5. Температурная зависимость ZFC (светлые символы) и FC (темные символы) удельной намагниченности в поле 100 Э для исходного Ва-разупорядоченного твердого раствора  $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  (а), анион-дефицитного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(1.20\text{NdBaMn}_2\text{O}_5 + 0.80\text{Nd}_2\text{O}_3 + 1.60\text{MnO})$  (б) и окисленного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  (в). Вставка демонстрирует температурную зависимость производной FC-намагниченности для соответствующих образцов

и 138 К, которые соответствуют переходу из ферромагнитного состояния в парамагнитное для фаз  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  и  $\text{Pr}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$  соответственно (рис. 4в). Для этого образца наблюдается некоторая размытость фазовых переходов, что может свидетельствовать о неоднородном магнитном состоянии или, что более вероятно, о неполном упорядочении катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в фазе  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ .

Исходный Ва-разупорядоченный твердый раствор  $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  является ферромагнетиком с температурой Кюри  $T_C \approx 143$  К (рис. 5а). Анион-дефицитный Ва-упорядоченный наноккомпозит  $\frac{1}{4}(1.20\text{NdBaMn}_2\text{O}_5 + [1.60/6]\text{Nd}_6\text{O}_{11} + 1.60\text{MnO})$  демонстрирует ферримагнитные свойства с  $T_N \approx 123$  К (рис. 5б). Для окисленного Ва-упорядоченного наноккомпозита  $\frac{1}{4}(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  на FC-зависимости удельной намагниченности наблюдаются два магнитных перехода при  $T \approx 303$  К и  $T \approx 123$  К, которые соответствуют переходу из ферромагнитного состояния в парамагнитное соответственно для фаз  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  и  $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$  (рис. 5в). Аналогичное увеличение  $T_C$  (в два раза) для Ва-упорядоченного манганита  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  наблюдалось нами ранее в работе [45]. Характер перехода в парамагнитное состояние для Ва-упорядоченного наноккомпозита  $\frac{1}{4}(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  схож с поведением аналогичного образца на основе Pr. Для сверхстехиометрической Ва-разупорядоченной фазы  $\text{Ln}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$  наблюдается несколько завышенное значение  $T_C \approx 138$  К ( $\text{Ln} = \text{Pr}$ ) и  $T_C \approx 121$  К ( $\text{Ln} = \text{Nd}$ ), чем известное из литературы  $T_C \approx 110$  К ( $\text{Ln} = \text{Pr}$ ) [56] и  $T_C \approx 97$  К ( $\text{Ln} = \text{Nd}$ ) [57], что объясняется как эффектом сжатия нанокристаллитов, так и наличием сверхстехиометрических катионов  $\text{Mn}^{4+}$ .

Эффект увеличения  $T_C$  для стехиометрической Ва-упорядоченной фазы объясняется увеличением среднего валентного угла связи  $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$  от  $166^\circ$  до  $178^\circ$ . А это, как известно для манганитов, влечет увеличение интенсивности косвенных сверхобменных взаимодействий  $\text{Mn-O-Mn}$ . Подобная высокая чувствительность температуры Кюри к изменению среднего валентного угла связи наблюдалась ранее другими исследователями [63, 64]. Так, для оптимально-допированных манганитов  $\text{Ln}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{MnO}_3$  увеличение  $\cos \frac{1}{2}[\pi - \langle \text{Mn-O-Mn} \rangle]$  всего примерно на 2% в результате действия химического и гидростатического давлений вызывает увеличение  $T_C$  почти в два раза.

Дополнительный отжиг на воздухе при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 10 ч уже окисленного Ва-упорядоченного наноккомпозита  $\frac{1}{4}(\text{LnBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Ln}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  приводит к более резким магнитным переходам. Так, для наноккомпозита  $\frac{1}{4}(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  наблюдаются более резкие переходы, что определяется остротой пиков на температурной зависимости производной FC-кривой намагниченности (рис. 6).

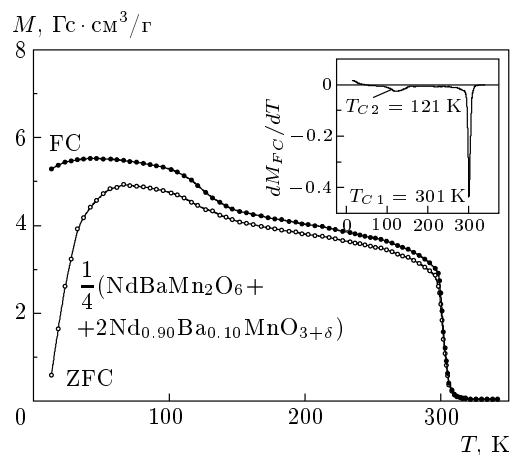
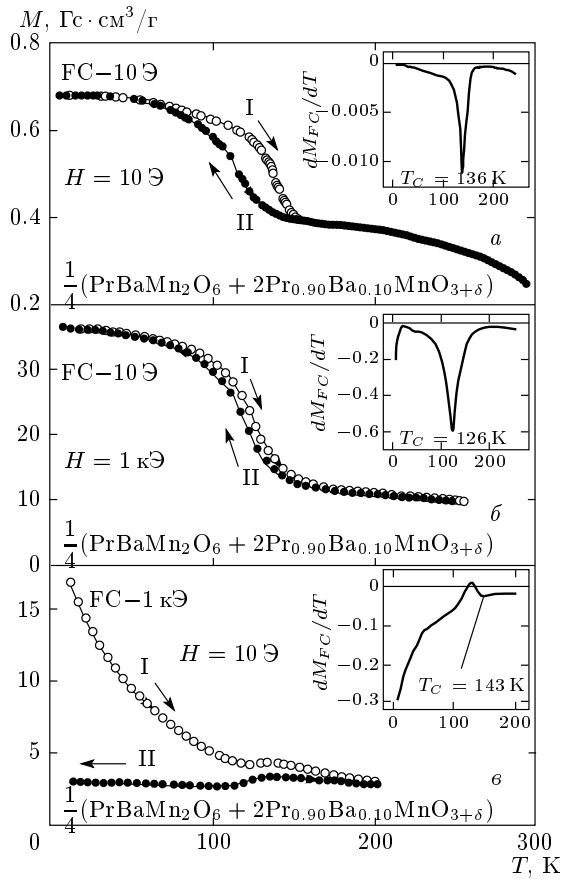


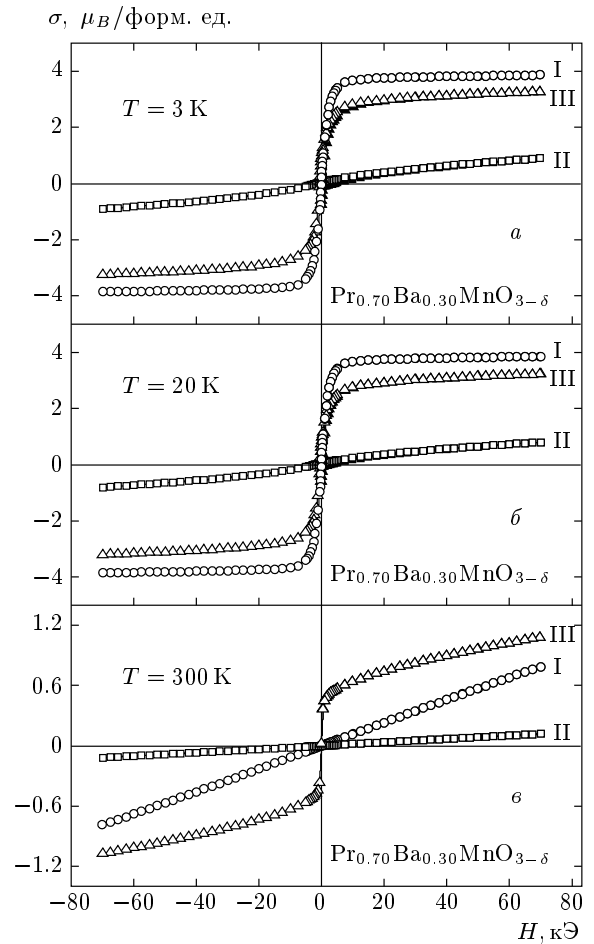
Рис. 6. Температурная зависимость ZFC (светлые символы) и FC (темные символы) удельной намагниченности в поле 100 Э для дополнительно окисленного Ва-упорядоченного наноккомпозита  $\frac{1}{4}(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$ . Вставка демонстрирует температурную зависимость производной FC-намагниченности

Температуры Кюри практически не изменяются и составляют  $T_{C1} \approx 301$  К и  $T_{C2} \approx 121$  К соответственно для высоко- и низкотемпературных фаз. Близость ZFC- и FC-кривых для полученного наноккомпозита указывает также на однородное магнитное состояние.

Особенно следует отметить, что две фазы окисленного Ва-упорядоченного наноккомпозита  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$  и  $\text{Ln}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$  обменно связаны. Об этом свидетельствуют результаты измерения намагниченности в слабом поле 10 Э до и после измерения в относительно сильном поле 1 кЭ. Первоначально в поле 10 Э намагниченность для окисленного Ва-упорядоченного наноккомпозита  $\frac{1}{4}(\text{PrBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Pr}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  резко возрастает ниже примерно 136 К (рис. 7а). Наблюдается значительный температурный гистерезис  $\Delta T \approx 22$  К. В поле 1 кЭ возрастание FC-кривой намагниченности наблюдается уже ниже  $T \approx 126$  К (рис. 7б) и гистерезис уменьшается до  $\Delta T \approx 5$  К. После измерения в сильном поле 1 кЭ намагниченность наоборот уменьшается (рис. 7в) ниже  $T \approx 143$  К, причем такой характер изменений сохраняется как в прямом, так и в обратном направлении измерения. Этот факт говорит о том, что высокотемпературная ферромагнитная фаза ориентирующим образом действует на низкотемпературную, а внешнее магнитное поле разрушает это действие и уменьшает чувствительность низкотемпературной



**Рис. 7.** Температурная зависимость удельной FC-намагниченности в поле 10 Э (*a*), в поле 1 кЭ (*б*) и в поле 10 Э сразу после измерения в поле 1 кЭ (*в*) вначале (I→), при увеличении температуры (светлые символы), а затем (II←), при уменьшении (темные символы) для окисленного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{PrBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Pr}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$ . Вставка демонстрирует температурную зависимость производной FC-намагниченности при увеличении температуры



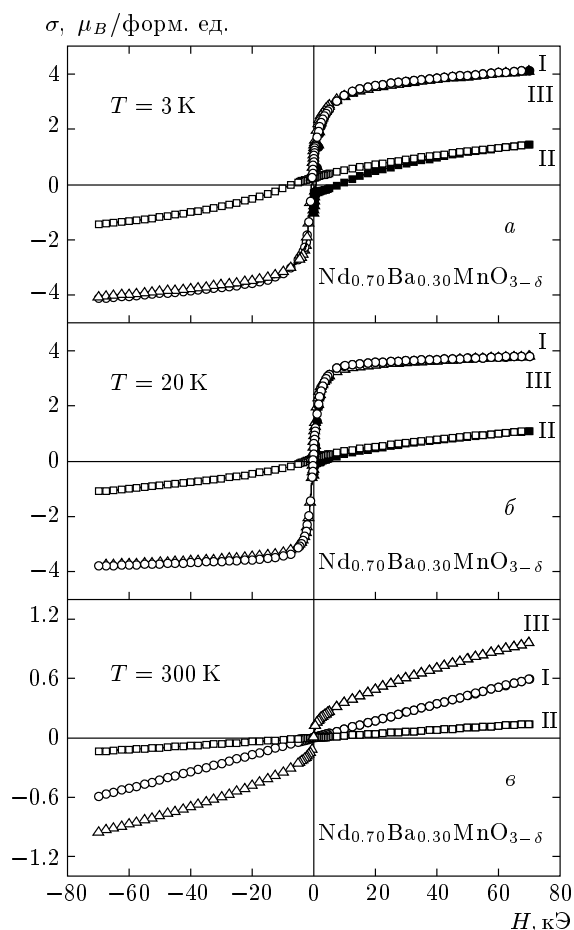
**Рис. 8.** Полевая зависимость удельного атомного магнитного момента при температурах 3 К (*a*), 20 К (*б*) и 300 К (*в*) для исходного Ва-разупорядоченного твердого раствора  $\text{Pr}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$  (I), анион-дефицитного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(1.20\text{PrBaMn}_2\text{O}_5 + (1.60/6)\text{Pr}_6\text{O}_{11} + 1.60\text{MnO})$  (II) и окисленного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{PrBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Pr}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  (III)

фазы по отношению к высокотемпературной.

Полевая зависимость атомного магнитного момента для всех исследованных образцов представлена на рис. 8 и 9. Измерения при  $T = 20$  К были выполнены для того, чтобы определить спонтанный магнитный момент в основном состоянии и избежать вклада от Pr- и Nd-подрешеток. В манганитах, как правило, Nd-подрешетка ориентируется антипараллельно Mn-подрешетке ниже  $T = 20$  К [65, 66].

Интересной особенностью этих результатов является существенное различие в значениях спонтанного атомного магнитного момента на

формульную единицу при  $T = 20$  К для исходного Ва-разупорядоченного твердого раствора  $\text{Pr}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  ( $\sigma_S \approx 3.71 \mu_B/\text{форм. ед.}$ ) и окисленного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{PrBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Pr}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  ( $\sigma_S \approx 2.79 \mu_B/\text{форм. ед.}$ ) (рис. 8б). По всей видимости, для нанокompозита присутствует значительная доля антиферромагнитной фазы, которая, в свою очередь, может быть следствием высокой степени упорядочения катионов в фазе  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . При  $T = 3$  К существенный вклад в магнитные свойства вносит редкоземельная подрешетка. При комнатной



**Рис. 9.** Полевая зависимость удельного атомного магнитного момента при температурах 3 К (*a*), 20 К (*б*) и 300 К (*в*) для исходного Ва-разупорядоченного твердого раствора  $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  (I), анион-дефицитного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(1.20\text{NdBaMn}_2\text{O}_5 + (0.80)\text{Nd}_2\text{O}_3 + 1.60\text{MnO})$  (II) и окисленного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  (III)

температуре ( $T = 300$  К) спонтанный атомный магнитный момент на формульную единицу для окисленного Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{PrBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Pr}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  составляет  $\sigma_S \approx 0.59\mu_B/\text{форм. ед.}$  (рис. 8*в*).

Для исходного Ва-разупорядоченного твердого раствора  $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  спонтанный момент на формульную единицу при  $T = 20$  К равен  $\sigma_S \approx 3.49\mu_B/\text{форм. ед.}$ , что составляет около 94 % от момента в случае полностью параллельного упорядочения спинов катионов марганца [67]. Это факт объясняется небольшим (около 6 %) количеством антиферромагнитной фазы [68], возникающей из-за большой величины дисперсии  $\sigma^2$  катионных

радиусов  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Для Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$  спонтанный момент равен  $\sigma_S \approx 3.33\mu_B/\text{форм. ед.}$  Уменьшение размера кристаллита вызывает фрустрацию обменных взаимодействий в приповерхностном слое, что уменьшает спонтанный момент.

При комнатной температуре ( $T = 300$  К) исходный Ва-разупорядоченный твердый раствор  $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$  является парамагнетиком (рис. 5*в*).  $T = 300$  К — это температура перехода в парамагнитное состояние Ва-упорядоченного нанокompозита  $\frac{1}{4}(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$ . При этой температуре Ва-разупорядоченная фаза  $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$  находится в парамагнитном состоянии. Спонтанный момент Ва-упорядоченного нанокompозита равен  $\sigma_S \approx 0.35\mu_B/\text{форм. ед.}$  Учитывая соотношение кристаллоструктурных фаз нанокompозита можно утверждать, что примерно 1/5 часть Ва-упорядоченной фазы  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  при  $T = 300$  К находится в ферромагнитном состоянии при условии полностью параллельного упорядочения катионов марганца.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом двухступенчатого синтеза можно реализовать Ва-упорядоченное состояние в твердых растворах манганитов с  $\text{Ln}^{3+}/\text{Ba}^{2+} \gg 1$ . Исходные стехиометрические Ва-разупорядоченные твердые растворы  $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ , синтезированные на воздухе по обычной керамической технологии, характеризуются орторомбической ( $Imma$ ,  $Z = 4$ ) перовскитоподобной элементарной ячейкой и являются ферромагнетиками с температурами Кюри  $T_C \approx 173$  К и  $T_C \approx 143$  К соответственно для Pr и Nd.

Средний размер кристаллита исходных образцов составляет  $\langle D \rangle \approx 5$  мкм. Установлено, что отжиг исходных образцов в вакууме  $P[\text{O}_2] \approx 10^{-4}$  Па приводит к их распаду на три фазы: 1) анион-дефицитной Ва-упорядоченной  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_5$ , описываемой тетрагональной ( $P4/mmm$ ,  $Z = 2$ ) перовскитоподобной элементарной ячейкой, а также 2)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $P\bar{3}m1$ ,  $Z = 1$ ) и 3)  $\text{MnO}$  ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 2$ ). Восстановление ведет к образованию нанокompозита со средним размером кристаллита  $\langle D \rangle \approx 100$  нм. Анион-дефицитные Ва-упорядоченные фазы  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_5$  демонстрируют ферримагнитные свойства с температурами Нееля  $T_N \approx 113$  К и  $T_N \approx 123$  К соответственно для

Pr и Nd. Отжиг анион-дефицитных образцов на воздухе при умеренной температуре  $T = 800^\circ\text{C}$  не изменяет среднего размера нанокристаллита, зато значительно изменяет их фазовый состав. Стехиометрические наноконкомпозиты состоят уже из двух перовскитоподобных фаз: 1) Ва-упорядоченной стехиометрической  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$ , которая описывается тетрагональной ( $P4/mmm$ ,  $Z = 2$ ) элементарной ячейкой и имеет температуру Кюри  $T_C \approx 313\text{ K}$  (Pr) и  $T_C \approx 303\text{ K}$  (Nd) и 2) Ва-разупорядоченной сверхстехиометрической  $\text{Ln}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$ , которая описывается орторомбической ( $Imma$ ,  $Z = 4$ ) элементарной ячейкой и имеет температуру Кюри  $T_C \approx 138\text{ K}$  (Pr) и  $T_C \approx 123\text{ K}$  (Nd). Две магнитные фазы Ва-упорядоченного наноконкомпозита являются обменносвязанными. Для низкотемпературной магнитной фазы обнаружен температурный гистерезис  $\Delta T \approx 22\text{ K}$  в поле  $10\text{ Э}$  и  $\Delta T \approx 5\text{ K}$  в поле  $1\text{ кЭ}$ . Показано, что с помощью особенностей технологической обработки можно получать состояния с различной степенью упорядочения катионов в А-подрешетке. Значительные изменения магнитных свойств Ва-упорядоченных наноконкомпозитов объясняются на основании химического фазового расслоения с учетом эффекта сжатия, которое является следствием действия химического (катионное упорядочение) и внешнего (поверхностное натяжение) давлений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф06Р-078), стипендии Президента Республики Беларусь и Польского Государственного комитета по научным исследованиям (грант № 1 P03В 038 27).

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dagotto, *New J. Phys.* **7**, 67 (2005).
2. K. Dörr, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R125 (2006).
3. C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
4. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
5. P.-G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
6. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
7. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnot, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
8. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
9. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo et al., *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
10. С. М. Дунаевский, *ФТТ* **46**, 193 (2004).
11. S. Ju, K. W. Yu, and Z. Y. Li, *Phys. Rev. B* **71**, 014416 (2005).
12. T. Nakajima, H. Kageyama, M. Ichihara et al., *J. Sol. St. Chem.* **177**, 987 (2004).
13. Y. Ueda and T. Nakajima, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S573 (2004).
14. R. Vidya, P. Ravindran, P. Vajeeston et al., *Phys. Rev. B* **69**, 092405 (2004).
15. M. Karppinen, H. Okamoto, H. Fjellvåg et al., *J. Sol. St. Chem.* **177**, 2122 (2004).
16. N. Takeshita, C. Terakura, D. Akahoshi et al., *Phys. Rev. B* **69**, 180405(R) (2004).
17. T. Nakajima and Y. Ueda, *J. Alloy Comp.* **383**, 135 (2004).
18. T. Nakajima, H. Kageyama, and Y. Ueda, *J. Magn. Magn. Mat.* **272–276**, 405 (2004).
19. T. Nakajima, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2283 (2004).
20. R. Mathieu, D. Akahoshi, A. Asamitsu et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 227202 (2004).
21. D. Akahoshi, Y. Okimoto, M. Kubota et al., *Phys. Rev. B* **70**, 064418 (2004).
22. T. J. Sato, J. W. Lynn, and B. Dabrowski, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 267204 (2004).
23. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 091910 (2005).
24. J. Spooren, R. I. Walton, and F. Millange, *J. Mater. Chem.* **15**, 1542 (2005).
25. C. Perca, L. Pinsard-Gaudart, and A. Daoud-Aladine, *Chem. Mater.* **17**, 1835 (2005).
26. N. Furukawa and Y. Motome, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, S203 (2005).
27. T. Nakajima and Y. Ueda, *J. Appl. Phys.* **98**, 046108 (2005).
28. Q. Zhang, W. Zhang, and Z. Jiang, *Phys. Rev. B* **72**, 144415 (2005).
29. A. J. Williams and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **72**, 024436 (2005).
30. O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik et al., *Phys. Rev. B* **72**, 104426 (2005).

31. С. В. Труханов, ЖЭТФ **128**, 597 (2005).
32. A. J. Williams, J. P. Attfield, and S. A. T. Redfern, Phys. Rev. B **72**, 184426 (2005).
33. Y. Ueda and T. Nakajima, Progr. Theor. Phys. **159**, 365 (2005).
34. T. Ohno, H. Kubo, Y. Kawasaki et al., Physica B **359–361**, 1291 (2005).
35. S. V. Trukhanov, L. S. Lobanovski, M. V. Bushinsky et al., J. Phys.: Condens. Matter **17**, 6495 (2005).
36. Y. Kawasaki, T. Minami, Y. Kishimoto et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 037202 (2006).
37. J. Salafranca and L. Brey, Phys. Rev. B **73**, 214404 (2006).
38. S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov, H. Szymczak et al., J. Phys. Chem. Sol. **67**, 675 (2006).
39. T. Nakajima, T. Yamauchi, J. Yamaura, and Y. Ueda, J. Phys. Chem. Sol. **67**, 620 (2006).
40. Y. Kawasaki, T. Minami, M. Fujishima et al., Physica B **378–380**, 525 (2006).
41. T. Nakajima and Y. Ueda, Physica B **378–380**, 520 (2006).
42. D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 177203 (2003).
43. F. Millange, V. Caignaert, B. Domenges et al., Chem. Mater. **10**, 1974 (1998).
44. I. O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, H. Szymczak, and K. Baerner, J. Phys.: Condens. Matter **12**, L155 (2000).
45. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, M. Hervieu et al., Phys. Rev. B **66**, 184424 (2002).
46. L. Er-Rakho, C. Michel, Ph. Lacorre, and B. Raveau, J. Sol. St. Chem. **73**, 531 (1988).
47. T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 3237 (2003).
48. H. Aliaga, D. Magnoux, A. Moreo et al., Phys. Rev. B **68**, 104405 (2003).
49. С. В. Труханов, ЖЭТФ **127**, 107 (2005).
50. С. В. Труханов, Вестник БРФФИ **31**, 42 (2005).
51. H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. **14**, 65 (1969).
52. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
53. Maignan, C. Martin, M. Hervieu et al., Sol. St. Comm. **107**, 363 (1998).
54. R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
55. И. О. Троянчук, С. В. Труханов, Г. Шимчак, Кристаллография **47**, 716 (2002).
56. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, I. M. Fita et al., J. Magn. Magn. Mat. **237**, 276 (2001).
57. I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, S. V. Trukhanov, and H. Szymczak, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 8717 (1999).
58. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, Д. Д. Халявин и др., ЖЭТФ **121**, 388 (2002).
59. S. V. Trukhanov, L. S. Lobanovski, M. V. Bushinsky et al., J. Phys.: Condens. Matter **15**, 1783 (2003).
60. E. Suard, F. Fauth, V. Caignaert, I. Mirebeau, and G. Baldinozzi, Phys. Rev. B **61**, R11871 (2000).
61. С. В. Труханов, М. В. Бушинский, И. О. Троянчук, Г. Шимчак, ЖЭТФ **126**, 874 (2004).
62. K. S. Shankar, S. Kar, G. N. Subbanna, and A. K. Raychaudhuri, Sol. St. Comm. **129**, 479 (2004).
63. P. G. Radaelli, G. Iannone, and M. Marezio, Phys. Rev. B **56**, 8265 (1997).
64. D. P. Kozlenko, I. N. Goncharenko, B. N. Savenko, and V. I. Voronin, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6755 (2004).
65. F. Fauth, E. Suard, C. Martin, and F. Millange, Physica B **241**, 427 (1998).
66. O. Toulemonde, F. Studer, A. Llobet et al., J. Magn. Magn. Mat. **190**, 307 (2006).
67. S. V. Trukhanov, J. Mater. Chem. **13**, 347 (2003).
68. S. V. Trukhanov, L. S. Lobanovski, M. V. Bushinsky et al., Eur. Phys. J. B **42**, 51 (2004).