

# Влияние размерного фактора на магнитные свойства манганита $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$

© С.В. Труханов, А.В. Труханов\*, С.Г. Степин\*, Н. Szymczak\*\*, С.Е. Botez\*\*\*

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

\* Витебский государственный университет, 210036 Витебск, Белоруссия

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

\*\*\* Physics Department, University of Texas at El Paso, TX 79968 El Paso, USA

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

(Поступила в Редакцию 1 августа 2007 г.)

Оптимизированным золь-гель-методом синтезирован нанокристаллический манганит  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ . Исходный образец был подвергнут пошаговой термической обработке в атмосфере воздуха. Выполнено исследование стехиометрии ионов, морфологии кристаллитов керамики и магнитных свойств. Установлено, что с ростом температуры отжига средний размер кристаллита возрастает от  $D \sim 30 \text{ nm}$  до  $\sim 7 \mu\text{m}$ . Все исследованные образцы характеризуются перовскитоподобной кубической структурой с параметром элементарной ячейки, постоянно возрастающим от  $a \sim 3.787$  до  $\sim 3.904 \text{ \AA}$  по мере увеличения среднего размера кристаллита. Наиболее значительно эффект сжатия решетки ( $\approx 3\%$ ) наблюдается для образца со средним размером кристаллита  $\sim 30 \text{ nm}$ . Увеличение среднего размера кристаллита вызывает немонокотное увеличение температуры Кюри от  $T_C \approx 264$  до  $\approx 331 \text{ K}$  и спонтанного магнитного момента от  $\sigma_S \approx 1.52$  до  $\approx 3.31 \mu_B/\text{f.u.}$  Аномальное поведение магнитных свойств полученных манганитов  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  объясняется конкуренцией двух размерных эффектов: фрустрации косвенных обменных взаимодействий  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  на поверхности нанокристаллита и сжатия кристаллической решетки под действием сил натяжения поверхностного слоя нанокристаллита.

Работа частично профинансирована Белорусским Республиканским фондом фундаментальных исследований (проект № Ф06Р-078).

PACS: 61.10.Nz, 74.62.Bf, 75.30.Et

## 1. Введение

Магнитные и электрические свойства дырочно-замещенных манганитов  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}$  — трехвалентные редкоземельные ионы, а также  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$ ;  $\text{A}$  — двухвалентные ионы типа  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) стали предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [1–7]. Причина этого интереса — открытие таких коллективных электронных явлений, как так называемое „колоссальное“ магнитосопротивление (КМС) и индуцированные внешним магнитным полем фазовые переходы металл–диэлектрик и зарядовый порядок–беспорядок [8–10]. Ранние исследования этих материалов были вызваны необходимостью разработки и использования диэлектрических ферромагнетиков с большой величиной спонтанной намагниченности для высокочастотных применений. Более поздние исследования стимулировались изучением и использованием КМС. Хотя природа физических явлений, происходящих в манганитах, еще до конца не выяснена, эти составы уже сейчас находят широкое применение на практике. Они используются в качестве записывающих и считывающих устройств в магнитной записи [11], твердых электролитов топливных ячеек [12], катализаторов химических реак-

ций [13] и высокочувствительных датчиков магнитного поля [14].

Ва-замещенные манганиты исследованы значительно слабее, чем составы, замещенные другими катионами. Это обусловлено трудностью получения в атмосфере воздуха качественных образцов в широком концентрационном интервале катионов заместителя [15]. Как было установлено, при использовании обычной керамической технологии предел растворимости для катионов  $\text{Ba}^{2+}$  составляет  $x \approx 0.47$  [16]. Это обусловлено стремлением катионов марганца приобретать четырехвалентное состояние с образованием на воздухе гексагонального манганита  $\text{Ba}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ . Недавно однородный ряд твердых растворов манганитов, замещенных ионами бария, был продлен до  $x = 0.50$  [17] с помощью двухэтапного восстановительно-окислительного синтеза.

Среди прочих манганитов Ва-замещенные манганиты привлекают интерес также тем, что имеют температуру Кюри  $T_C$ , близкую к комнатной. Например, для  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  обнаружена  $T_C \approx 270 \text{ K}$ , в районе которой наблюдается пик магнитосопротивления [18]. Температура электронных фазовых переходов вблизи комнатной создает для рассматриваемого материала широкие перспективы с точки зрения его практического использования. Материал, проявляющий значительную

величину магнитосопротивления в достаточно слабом магнитном поле при комнатной температуре, может быть использован в электронных устройствах, эксплуатируемых в быту. Увеличение чувствительности материала к магнитному полю приводит к миниатюризации электронных устройств.

Известны уникальные физические свойства манганитов типа  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$ , обусловленные упорядочением катионов в А-подрешетке перовскита [19–29]. 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 быть объяснены с учетом лишь одного толеранц-фактора, как это происходит в случае статистического распределения катиона заместителя для  $\text{Ln}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ . Такой тип катионного упорядочения приводит к увеличению температуры Кюри от  $\sim 270$  до  $\sim 340$  К для  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  [18].

В соединении  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  антиферромагнитная фаза СЕ-типа сосуществует с ферромагнитной. Это обстоятельство подтверждает, что электронное фазовое расщепление в манганитах является не только результатом случайного заполнения А-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 [30].

Интересно отметить, что подобные свойства наблюдаются только для манганитов с максимальной (100%) степенью упорядочения катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Особыми технологическими условиями обработки можно получать целый ряд твердых растворов  $[\text{La}_g\text{Ba}_{1-g}]_{\text{La}}[\text{La}_{1-g}\text{Ba}_g]_{\text{Ba}}\text{Mn}_2\text{O}_6$  с различной степенью упорядочения от 0 до 100% [31,32]. Катионное разупорядочение подавляет антиферромагнетизм, и твердый раствор  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  становится ферромагнетиком во всем температурном интервале ниже температуры Кюри.

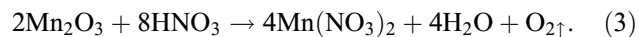
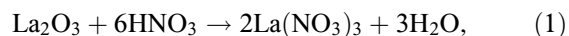
Недавно было обнаружено, что температура фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик и величина магнитосопротивления зависят от размера кристаллита керамики [33]. Было установлено, что с уменьшением размера кристаллита до  $\sim 30$  нм наблюдается значительное увеличение  $T_C$ . Синтез по обычной керамической технологии — методом твердофазных реакций на воздухе при  $1500^\circ\text{C}$  — не дает возможности получать размер кристаллита менее  $\sim 1$  мкм [34–36].

Целью настоящей работы было получение манганита  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  с размером нанокристаллита, близким к  $\sim 30$  нм, с помощью модернизированного золь-гель-метода и исследование особенностей структуры и магнитных свойств образцов в зависимости от условий их термической обработки.

## 2. Описание эксперимента

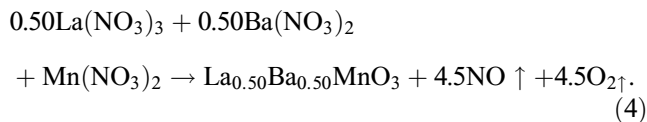
Для того чтобы приготовить нанокристаллический порошок  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , был применен модернизированный метод полимерного прекурсора. Однородность и фазовая чистота достигались при низких температурах, до  $\approx 300^\circ\text{C}$ , в отличие от температуры  $1550^\circ\text{C}$ , необходимой для того, чтобы синтезировать этот материал по обычной керамической технологии. Основная трудность при синтезе нанокристаллических многокомпонентных оксидов — это плохой контроль стехиометрии на наноуровне. В настоящей работе эта трудность была успешно преодолена.

Для синтеза были взяты оксиды и карбонат:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  (все квалификации ОСЧ), из которых были получены нитраты соответствующих катионов. При смешивании реагентов с азотной кислотой (63 wt.%) образовывались нитраты



Для лучшего контроля на наноуровне нитраты были взяты в строго рассчитанном по формулам весе. Эти нитраты были растворены в равном весе воды. К этому раствору при равном отношении при постоянном помешивании был добавлен трехатомный предельный спирт — глицерин  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , в качестве органической матрицы с массой 78.26 г. Была применена именно эта органическая матрица, а не предложенный многими учеными этиленгликоль. Этиленгликоль, полимеризуясь, образует полиэтиленгликоль и через кислородный „мостик“ связывает катион металла с органическим радикалом. Глицерин был выбран из-за схожести механизма „изоляции“ катиона. Методом ИК-спектроскопии на модельных соединениях показано, что  $\text{La}$  образует катион-органические комплексы с глицерином, построенные по типу незамкнутых краун-эфиров. Глицерин проявляет большую кислотность, нежели этиленгликоль, из-за взаимного влияния трех гидроксильных групп; следовательно, хелатирующая способность у глицерина выше, чем у этиленгликоля. Образуются глицераты [37]. Когда матрица полимеризуется, образуется полимер с изолированными друг от друга катионами металлов. Значительная вязкость полимера сохраняет различные катионы от разделения и обеспечивает высокий уровень однородности. Этот катион-органический комплекс (раствор нитратов и органическая матрица) был выпарен до образования фазы „толстого зольа“ на электрической плитке при температуре  $75$ – $100^\circ\text{C}$ . Дальнейший отжиг полученного зольа был выполнен в муфельной печи при нагревании до более высоких температур ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ) в течение 10 ч. Из-за вы-

горения органической матрицы происходило разрушение катион-органического комплекса и одновременное окисление катионов. Образование нанокристаллического  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  можно представить как



Полученный нанокристаллический порошок был спрессован в цилиндр диаметром 2 см и высотой 1.5 см на гидравлическом прессе в стальной прессформе под давлением  $\sim 10^8$  Па. Далее этот образец был подвергнут пошаговой термической обработке на воздухе при температурах 500, 700, 900 и 1500°C. Было установлено, что температурная обработка влияет на размер частиц и морфологию финального продукта. Величина содержания кислорода была определена термогравиметрическим анализом [38].

Рентгеновский анализ полученных образцов был проведен на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре в интервале углов  $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Для отфильтровывания  $K\beta$ -излучения применялся графитовый монохроматор. Наблюдение топографии поверхности скола исследуемых образцов осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO1455VP фирмы Carl Zeiss. 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 анализа распределения химических элементов осуществлялось сканирование образца по заданной линии. Средний размер кристаллита был оценен также по формуле Шеррера

$$D = 0.9\lambda / (A^2 - B^2)^{1/2} \cos \theta_B,$$

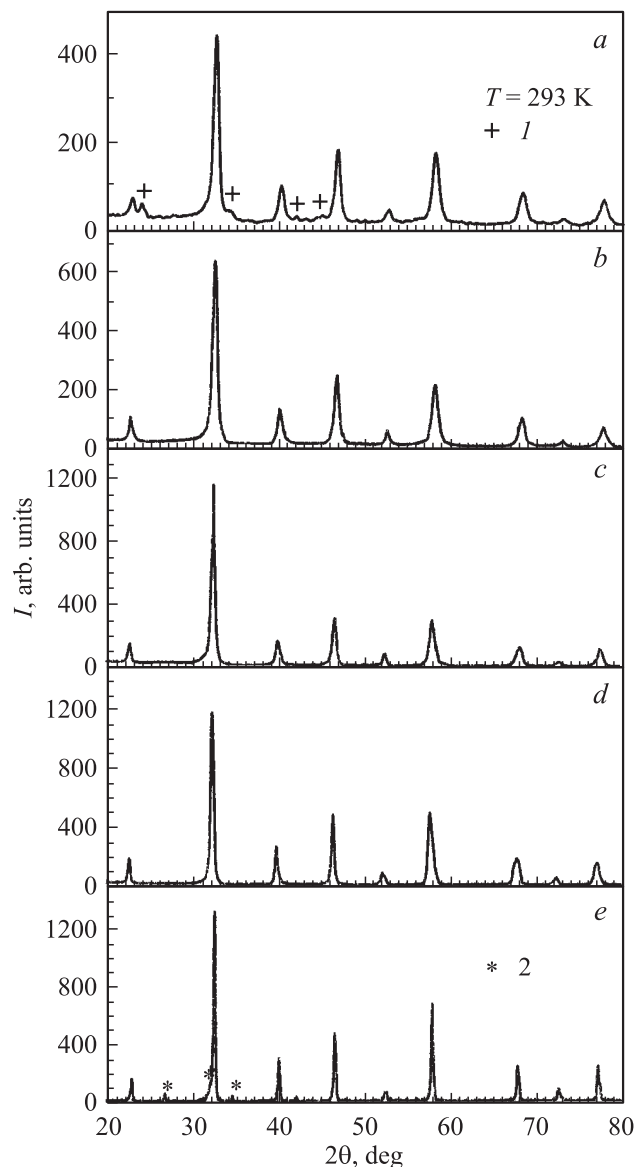
где  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  — длина волны  $\text{CuK}\alpha$ -излучения,  $A$  — ширина рентгенодифракционного пика образца на его полувысоте,  $B$  — ширина рентгенодифракционного пика эталона на его полувысоте,  $\theta_B$  — брэгговский угол. В качестве эталона был использован кристаллический кварц.

Исследования удельной намагниченности были выполнены на SQUID-магнитометре в интервале температур 4.2–350 К и полей  $-20$ – $20$  кОе. Были выполнены измерения в зависимости от температуры в слабом поле 100 Ое в режиме отогрева после охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC), а также в зависимости от поля при температуре 5 К. Температуры Кюри  $T_C$  определялись по температурной зависимости FC-кривой в поле 100 Ое как точка перегиба ( $\min\{dM_{\text{FC}}/dT\}$ ). Спонтанный атомный магнитный момент  $\sigma_S$  был определен по полевой зависимости с помощью линейной экстраполяции к нулевому полю.

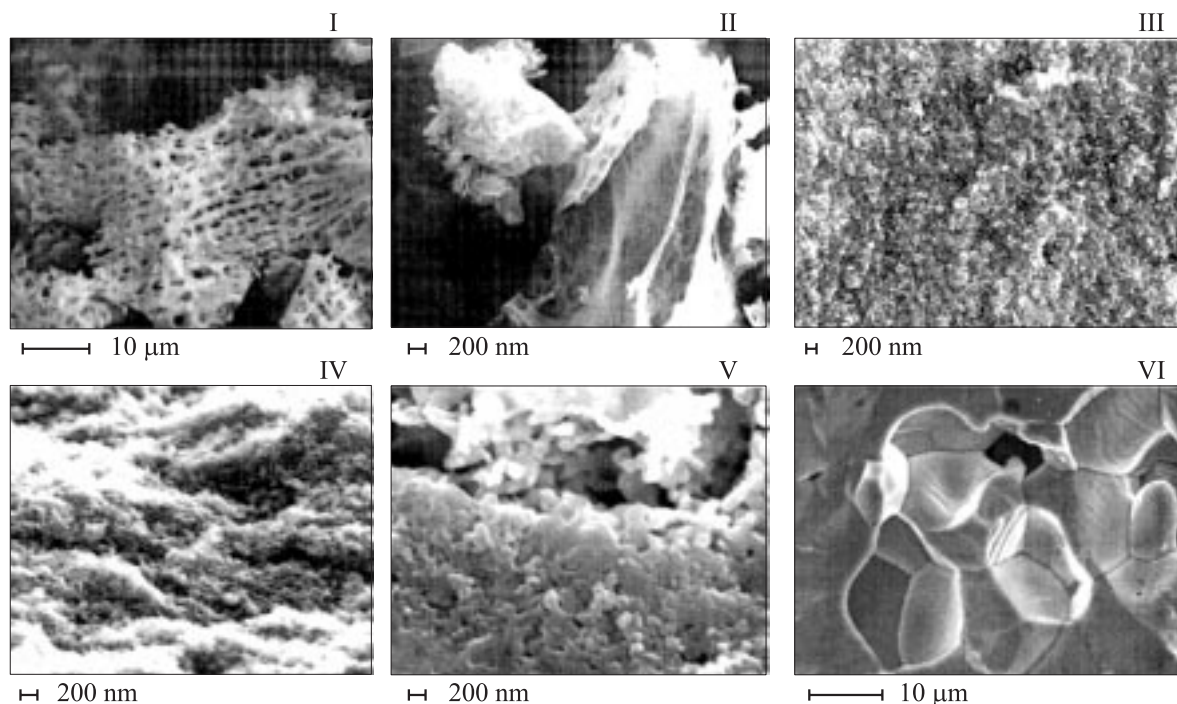
### 3. Полученные экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно результатам термогравиметрического анализа, синтезированные на воздухе образцы были стехиометрическими по кислороду. Пошаговая термическая обработка на воздухе в интервале 500–1500°C не изменяла содержание кислорода. Результаты рентгено-спектрального микроанализа показали, что соотношение катионов La:Ba:Mn во всех полученных образцах соответствует 1:1:2.

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 1. После отжига золя при температуре 300°C по-



**Рис. 1.** Порошковые дифрактограммы, полученные при комнатной температуре для исходного (a) и отожженных при 500 (b), 700 (c), 900 (d) и 1500°C (e) образцов  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ . 1 — брэгговские рефлексы примесных фаз  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}$ , 2 — брэгговские рефлексы гексагональной анион-дефицитной фазы  $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ .

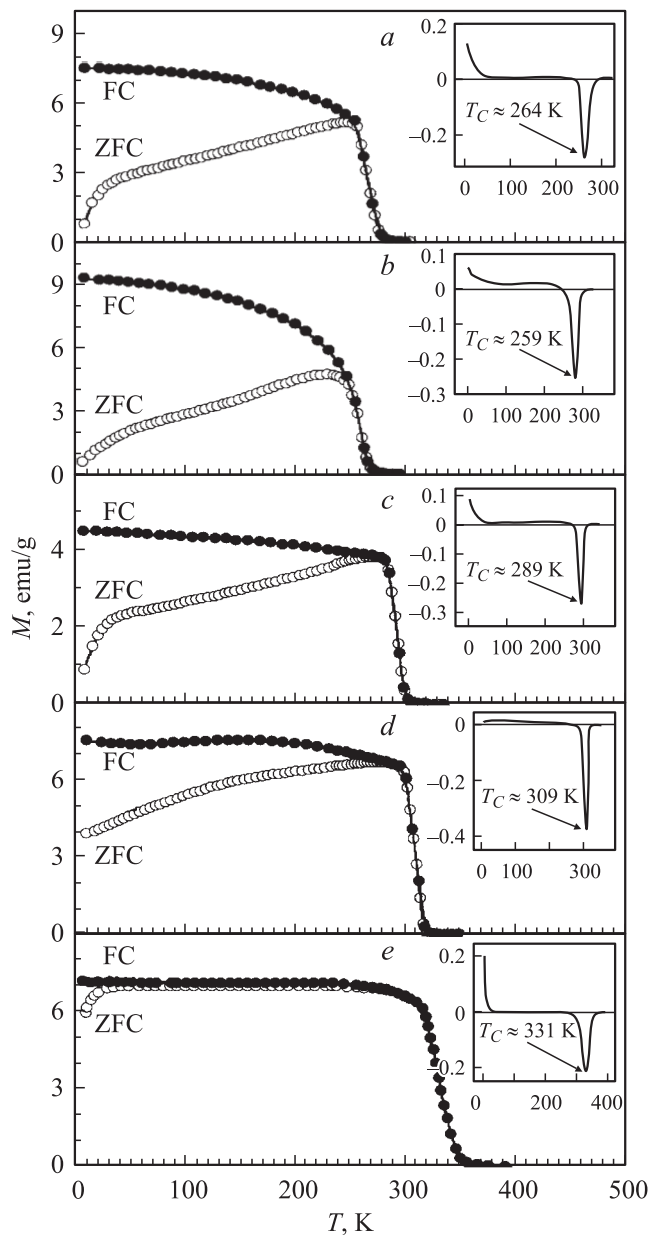


**Рис. 2.** Электронные фотографии поверхности исходного (I,II) и отожженных при 500 (III), 700 (IV), 900 (V) и 1500°C (VI) образцов  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ .

рошок в основном ( $\sim 98$  wt.%) состоит из перовскитной кубической фазы с параметром элементарной ячейки, равным  $a \sim 3.787$  Å. Небольшое количество примеси ( $\sim 2$  wt.%) может быть удовлетворительно идентифицировано как оксиды  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}$ . Брэгговские рефлексы имеют значительное уширение, что свидетельствует о малом размере кристаллита. Оценка этого размера по формуле Шеррера дает величину, близкую к 30 nm. Пошаговая термическая обработка этого образца приводит к значительному увеличению интенсивности и уменьшению ширины брэгговских рефлексов, что свидетельствует о возрастании среднего размера кристаллита керамики. Этот факт подтверждается и расчетами по формуле Шеррера. Кроме этого наблюдается существенное смещение центров тяжести рефлексов в сторону меньших углов с ростом температуры отжига. Этот факт указывает на увеличение параметра элементарной ячейки, который достигает  $a \sim 3.904$  Å для температуры отжига 1500°C. Это значение хорошо согласуется с литературными данными [39,40]. Параметр элементарной ячейки возрастает немонотонно. Самое резкое возрастание (на  $\approx 3\%$ ) наблюдается при переходе к образцу, отожженному при 500°C, со средним размером кристаллита  $\sim 60$  nm и параметром элементарной ячейки  $a \approx 3.885$  Å. Для образца, отожженного при 1500°C, наблюдается небольшое количество ( $\approx 2$  wt.%) примесей фазы, которая может быть удовлетворительно идентифицирована как гексагональный анион-дефицитный  $\text{BaMnO}_{3-\delta}$  [41]. Это обусловлено стремлением катионов марганца приобрести на воздухе четырехвалентное состояние. Катион-упорядоченные образцы  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$

обычно демонстрируют тетрагональный тип искажения элементарной ячейки, вызванной упорядочением катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в плоскостях (001) и, следовательно, удвоением элементарной ячейки вдоль направления [001]. Наличие кубической симметрии для всех исследованных образцов указывает в среднем на статистическое распределение катионов в кристаллической структуре [42]. Однако для образца, отожженного при 1500°C, возможно существование небольшой степени частичного упорядочения катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , о чем свидетельствует наличие слабозерешимых сверхструктурных рефлексов. Таким образом, величина параметра элементарной ячейки образца, отожженного при 1500°C, определяется действием двух конкурирующих эффектов: увеличением среднего размера кристаллита и частичным упорядочением катионов в А-подрешетке перовскита. Проведение детального структурного анализа по методу Ритвельда [43] — определение координат ионов, позиций заполнения, температурных параметров и факторов соответствия — затрудняется наличием значительного уширения брэгговских рефлексов.

Размер кристаллита полученных образцов был определен также непосредственным методом с помощью растворимого электронного микроскопа. Результаты исследования топологии поверхности представлены на рис. 2. Нанокристаллический порошок, полученный при  $\sim 300$ °C, характеризуется средним размером кристаллита, равным  $\sim 30$  nm. В результате формирования органического полимера кристаллиты в форме тонких „чешуек“ образуют длинные нити. Прессование и термическая обработка разрушают исходный структурный



**Рис. 3.** Температурные зависимости удельной намагниченности в ZFC- и FC-режимах в поле 100 Ое для исходного (а) и отожженных при 500 (b), 700 (c), 900 (d) и 1500°С (e) образцов  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ . На вставках — температурные зависимости производной удельной намагниченности, измеренной в FC-режиме.

мотив. Рост температуры отжига почти линейно увеличивает средний размер кристаллита, который для 1500°С достигает  $\sim 7 \mu\text{m}$ .

На рис. 3 представлены температурные зависимости удельной намагниченности в ZFC- и FC-режимах. Исходный нанокристаллический порошок испытывает магнитный переход при  $\sim 264 \text{ K}$ . Сам магнитный переход размыт. По всей видимости, это результат существования нанометровых кристаллитов. ZFC- и FC-кривые значительно различаются, что может быть объясне-

но увеличением коэффициентов магнитной кристаллографической анизотропии при уменьшении температуры. Образец, отожженный при 500°С, характеризуется несколько более низкой температурой Кюри, равной  $\approx 259 \text{ K}$ . Далее, с ростом температуры отжига, наблюдается монотонное увеличение  $T_C$  от  $\approx 289$  до  $\approx 331 \text{ K}$ . FC-кривая стремится к насыщению ниже температуры Кюри, а различия между ZFC- и FC-кривыми постепенно исчезают. Размытость перехода уменьшается, что фиксируется по ширине пика производной. Эти факты хорошо согласуются с увеличением среднего размера кристаллита. Следует напомнить, что поликристаллический образец  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  с микрометровыми кристаллитами и полностью разупорядоченным расположением катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в А-подрешетке перовскита имеет температуру Кюри, равную  $\approx 270 \text{ K}$ , в то время как упорядочение катионов приводит к возрастанию  $T_C$  до  $\approx 340 \text{ K}$  [18]. Таким образом, температура Кюри образца, отожженного при 1500°С, определяется как увеличением среднего размера кристаллита до микрометрового значения, так и частичным упорядочением катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Между степенью упорядочения катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , параметром элементарной ячейки и температурой Кюри существует определенная корреляция. Чем выше степень упорядочения, тем меньше параметр элементарной ячейки и выше температура Кюри.

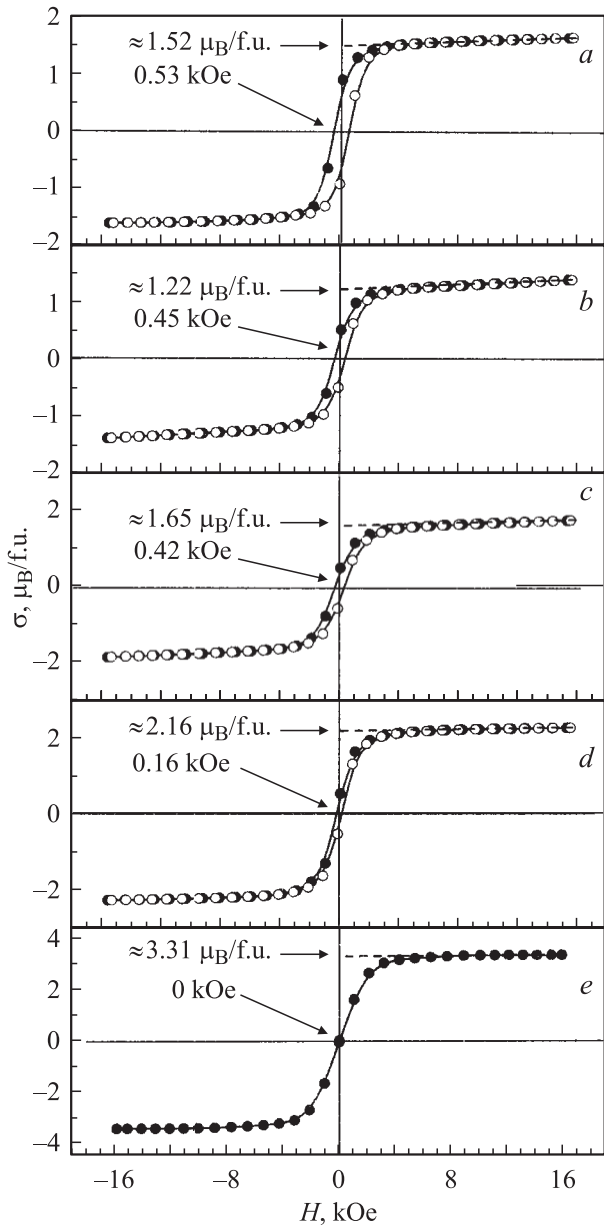
Спонтанный магнитный момент и коэрцитивная сила полученных образцов в основном состоянии ( $\approx 5 \text{ K}$ ) были определены по полевым зависимостям магнитного момента (рис. 4). Исходный нанокристаллический порошок  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  обладает минимальным спонтанным магнитным моментом  $\sigma_S \approx 1.52 \mu_B/\text{f.u.}$  и максимальным значением коэрцитивной силы  $H_C \sim 530 \text{ Oe}$ . Величина спонтанного магнитного момента для этого образца составляет  $\sim 43\%$  от теоретически возможного при полностью коллинеарном упорядочении спинов катионов: 50%  $\text{Mn}^{3+}$  ( $\sigma \approx 4 \mu_B$ ) и 50%  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\sigma \approx 3 \mu_B$ ). С ростом температуры отжига коэрцитивная сила уменьшается вплоть до нуля, в то время как спонтанный магнитный момент вначале уменьшается до  $\approx 1.22 \mu_B/\text{f.u.}$ , а затем возрастает до  $\approx 3.31 \mu_B/\text{f.u.}$ , что составляет  $\approx 35$  и  $\approx 96\%$  от теоретически возможного значения. Эти факты указывают на неоднородное ферромагнитное состояние.

Обобщенные структурные и магнитные характеристики полученных образцов в зависимости от температуры отжига представлены на рис. 5. Особое внимание обращает на себя корреляция немонотонного изменения температуры Кюри, спонтанного магнитного момента и параметра элементарной ячейки с ростом температуры отжига для образца со средним размером кристаллита  $\approx 60 \text{ nm}$ .

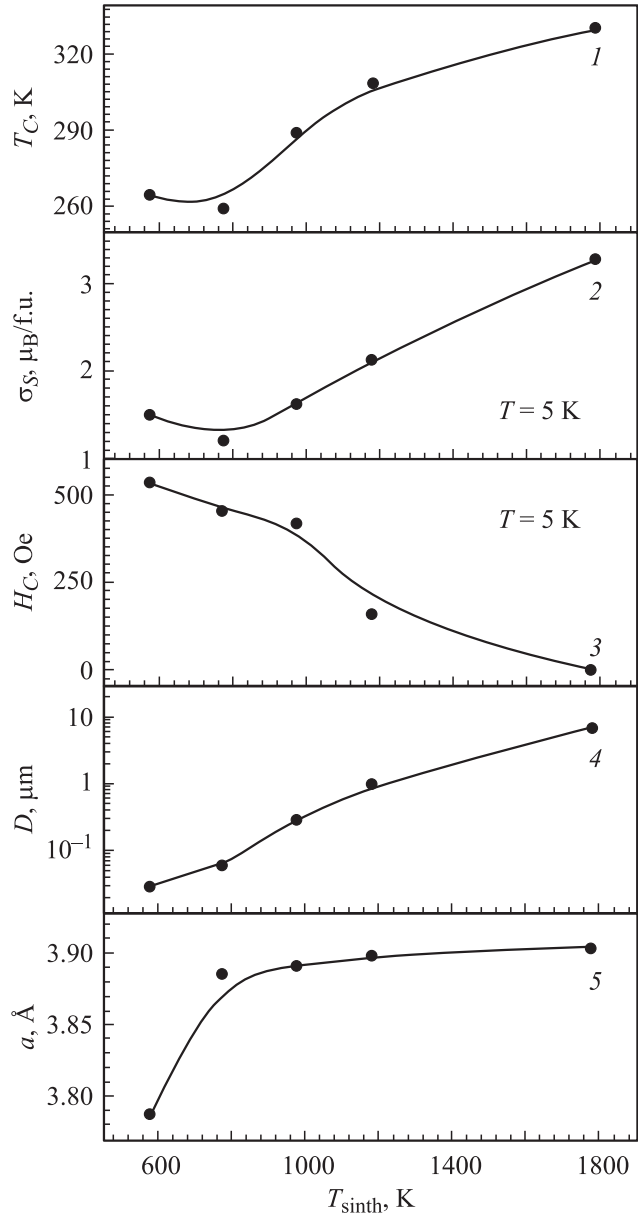
Для объяснения металлического ферромагнитного состояния замещенных манганитов Зинером [44] и Де Женом [45] была разработана модель так называемого „двойного обмена“. Основной процесс в этом механиз-



ме выполняют частично коллективизированные  $e_g$ -электроны, которые перемещаются от катиона  $Mn^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ,  $S = 2$ ) к  $Mn^{4+}$  ( $t_{2g}^3$ ,  $S = 3/2$ ) через анионы  $O^{2-}$  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 такими параметрами, как средний ионный радиус  $A$ -подрешетки перовскита  $\langle r_A \rangle$  [46], величина дисперсии радиусов химических элементов  $\sum_i x_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$ , заполняющих  $A$ -подрешетку [47], а так-



**Рис. 4.** Полевые зависимости удельного магнитного момента для исходного (а) и отожженных при 500 (b), 700 (c), 900 (d) и 1500°C (e) образцов  $La_{0.50}Ba_{0.50}MnO_3$  при  $T = 5$  К.



**Рис. 5.** Зависимости температуры Кюри (1), спонтанного атомного магнитного момента (2), коэрцитивной силы (3), среднего размера кристаллита (4) и параметра элементарной ячейки (5) от температуры отжига для образца  $La_{0.50}Ba_{0.50}MnO_3$ .

же средняя длина связи  $\langle Mn-O \rangle$  [48]. Как правило, уменьшение среднего радиуса  $\langle r_A \rangle$ , а также увеличение дисперсии квадрата радиусов и средней длины связи  $\langle Mn-O \rangle$  приводят к уменьшению  $T_C$  [49].

Величина соотношения  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , близкая к единице, определяет концентрационную фазовую границу перехода ферромагнетик-антиферромагнетик [50]. Поэтому спонтанный магнитный момент и температура Кюри для таких соединений несколько ниже теоретически возможных значений. С увеличением содержания катионов  $Mn^{4+}$  манганиты переходят в антиферромаг-

нитное и диэлектрическое состояния. Согласно эмпирическим правилам Гуденафа–Канамори [51,52], чем ближе средний угол связи  $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$  к  $180^\circ$ , тем выше интенсивность обменных взаимодействий. Локальное распределение углов связи  $\text{Mn-O-Mn}$  в значительной степени определяется характером расположения катионов в А-подрешетке. Статистическое распределение катионов приводит к сильным локальным искажениям в распределении углов связи  $\text{Mn-O-Mn}$ , что вызывает ослабление обменных взаимодействий. Упорядочение катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в А-подрешетке приводит к двум следствиям: 1) возрастает периодичность в распределении углов связи  $\text{Mn-O-Mn}$  (возможно, возрастает и средний угол связи  $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$ ); 2) уменьшается длина связи  $\langle \text{Mn-O} \rangle$  как результат уменьшения объема элементарной ячейки. Эти следствия значительно увеличивают температуру Кюри. Частично упорядоченные состояния дают промежуточные значения  $T_C$ , причем с уменьшением степени упорядочения температура Кюри уменьшается. Возрастание величины и периодичности в распределении среднего угла  $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$  и длины  $\langle \text{Mn-O} \rangle$  связи усиливает процесс переноса носителей заряда в результате увеличения интеграла переноса  $e_g$ -электронов. Поэтому с увеличением степени упорядочения критическая температура перехода металл–диэлектрик также возрастает. Как правило, смещается и пик магнитосопротивления. Наблюдается определенная корреляция между спиновыми и зарядовыми состояниями.

Хорошо известно, что на поверхности раздела сред происходит искажение периодичности расположения катионов, которое ослабляет обменные взаимодействия. Поэтому с увеличением доли поверхностного слоя по отношению к объему кристаллита наблюдается ослабление ферромагнетизма [53], что наиболее ярко проявляется для нанометрового масштаба. Этим фактом объясняются минимальные значения  $T_C$  и  $\sigma_S$  для образца со средним размером кристаллита  $\sim 60$  nm. Однако увеличение доли поверхностного слоя по отношению к объему кристаллита вызывает также сжатие элементарной ячейки [54] и усиление обменных взаимодействий. Этим фактом объясняется некоторое увеличение  $T_C$  и  $\sigma_S$  для образца со средним размером кристаллита  $\approx 30$  nm. Таким образом, аномальное поведение магнитных свойств полученных манганитов  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  объясняется конкуренцией двух размерных эффектов.

#### 4. Заключение

В настоящей работе представлены результаты исследования стехиометрии ионов, морфологии кристаллитов керамики и магнитных свойств манганитов  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  в зависимости от условий термической обработки. Установлено, что с ростом температуры отжига средний размер кристаллита возрастает от  $D \approx 30$  nm до  $\approx 7 \mu\text{m}$ . Отклонения от стехиометрии не

зафиксировано. Все исследованные образцы характеризуются перовскитоподобной кубической структурой с параметром элементарной ячейки, постоянно возрастающим от  $\approx 3.787$  до  $\approx 3.904$  Å по мере увеличения среднего размера кристаллита. Наиболее значительно ( $\approx 3\%$ ) эффект сжатия решетки наблюдается для образца со средним размером кристаллита  $\approx 30$  nm. Эффекты упорядочения катионов в А-подрешетке перовскита слабо выражены. Увеличение среднего размера кристаллита вызывает также немонокотное увеличение температуры Кюри от  $T_C \approx 264$  до  $\approx 331$  K и спонтанного магнитного момента от  $\sigma_S \approx 1.52$  до  $\approx 3.31$   $\mu\text{B}/\text{f.u.}$  Для образца с  $D \approx 60$  nm наблюдаются минимальные значения  $T_C \approx 259$  K и  $\sigma_S \approx 1.22$   $\mu\text{B}/\text{f.u.}$  С увеличением среднего размера кристаллита коэрцитивная сила уменьшается от  $H_C \approx 5.27$  Oe до нуля. Аномальное поведение магнитных свойств полученных манганитов  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  объясняется фрустрацией косвенных обменных взаимодействий  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$  на поверхности нанокристаллита и сжатием кристаллической решетки под действием сил натяжения поверхностного слоя нанокристаллита.

#### Список литературы

- [1] S.V. Trukhanov. J. Mater. Chem. **13**, 347 (2003).
- [2] С.М. Дунаевский. ФТТ **46**, 193 (2004).
- [3] K. Dörr. J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, R 125 (2006).
- [4] G. Matsumoto. J. Phys. Soc. Jap. **29**, 606 (1970).
- [5] E. Dagotto. New J. Phys. **7**, 67 (2005).
- [6] K. Kubo. J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 21 (1972).
- [7] K. Kubo. J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 929 (1972).
- [8] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer. Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [9] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen. Science **264**, 413 (1994).
- [10] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **74**, 5108 (1995).
- [11] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
- [12] F.W. Poulsen. Solid State Ion. **129**, 145 (2000).
- [13] J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokia, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, T. Hashimoto. Solid State Ion. **129**, 153 (2000).
- [14] E.L. Brosha, R. Mukundan, D.R. Brown, F.H. Garzon, J.H. Visser, M. Zanini, Z. Zhou, E.M. Logotheris. Sensors and Actuators B **69**, 171 (2000).
- [15] F. Millange, E. Suard, V. Caignaert, B. Raveau. Mater. Res. Bull. **34**, 1 (1999).
- [16] I.O. Troyanchuk, S.V. Trukhanov, D.D. Khalyavin, H. Szymczak. J. Magn. Magn. Mater. **208**, 217 (2000).
- [17] B. Raveau, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu. J. Phys.: Cond. Mater. **14**, 1297 (2002).
- [18] F. Millange, V. Caignaert, B. Domenges, B. Raveau, E. Suard. Chem. Mater. **10**, 1974 (1998).
- [19] D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Matsui, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **90**, 177 203 (2003).
- [20] T. Nakajima, H. Yoshizawa, Y. Ueda. J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2283 (2004).
- [21] J. Spooren, R.I. Walton, F. Millange. J. Mater. Chem. **15**, 1542 (2005).
- [22] N. Furukawa, Y. Motome. J. Phys. Soc. Jpn. **74**, S 203 (2005).

- [23] O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J.D. Jorgensen, S. Short, С.Е. Botez, P.W. Stephens. *Phys. Rev. B* **72**, 104 426 (2005).
- [24] S.V. Trukhanov, L.S. Lobanovski, M.V. Bushinsky, V.V. Fedotova, I.O. Troyanchuk, A.V. Trukhanov, V.A. Ryzhov, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 6495 (2005).
- [25] S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. *J. Phys. Chem. Sol.* **67**, 675 (2006).
- [26] J. Salafranca, L. Brey. *Phys. Rev. B* **73**, 214 404 (2006).
- [27] С.В. Труханов, В.А. Хомченко, Л.С. Лобановский, М.В. Бушинский, Д.В. Карпинский, В.В. Федотова, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, С.Г. Степин, R. Szymczak, С.Е. Botez, A. Adair. *ЖЭТФ* **130**, 457 (2006).
- [28] S.V. Trukhanov, I.O. Troyanchuk, A.V. Trukhanov, H. Szymczak. *Solid State Phenomena* **128**, 187 (2007).
- [29] S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, С.Е. Botez, A.H. Adair, H. Szymczak, R. Szymczak. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 266 214 (2007).
- [30] H. Aliaga, D. Magnoux, A. Moreo, D. Poilblanc, S. Yunoki, E. Dagotto. *Phys. Rev. B* **68**, 104 405 (2003).
- [31] Y. Ueda, T. Nakajima. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, S 573 (2004).
- [32] С.В. Труханов. *ЖЭТФ* **128**, 597 (2005).
- [33] K.S. Shankar, S. Kar, G.N. Subbanna, A.K. Raychaudhuri. *Solid State Commun.* **129**, 479 (2004).
- [34] С.В. Труханов. *ЖЭТФ* **127**, 107 (2005).
- [35] S.V. Trukhanov, I.O. Troyanchuk, V.V. Fedotova, V.A. Ryzhov, A. Maignan, D. Flahaut, H. Szymczak, R. Szymczak. *Phys. Stat. Sol. (b)* **242**, 1123 (2005).
- [36] S.V. Trukhanov, I.O. Troyanchuk, A.V. Trukhanov, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. *J. Low Temp. Phys.* **139**, 459 (2005).
- [37] В.В. Перекалин, С.А. Зонис. *Органическая химия. Просвещение, М.* (1966). С. 135.
- [38] I.O. Troyanchuk, S.V. Trukhanov, H. Szymczak, K. Bärner. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, L 155 (2000).
- [39] С.В. Труханов, И.О. Троянчук, Н.В. Пушкарев, Г. Шимчак. *ЖЭТФ* **123**, 128 (2003).
- [40] S.V. Trukhanov, L.S. Lobanovski, M.V. Bushinsky, H. Szymczak. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 1783 (2003).
- [41] J.M. Gonzalez-Calbet, M. Parras, J.M. Alonso, M. Vallet-Regi. *J. Solid State Chem.* **106**, 99 (1993).
- [42] S.V. Trukhanov, I.O. Troyanchuk, M. Hervieu, H. Szymczak, K. Bärner. *Phys. Rev. B* **66**, 184 424 (2002).
- [43] H.M. Rietveld. *J. Appl. Crystallogr.* **14**, 65 (1969).
- [44] C. Zener. *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [45] P.-G. De Gennes. *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [46] L.M. Rodriguez-Martinez, J.P. Attfield. *Phys. Rev. B* **58**, 2426 (1998).
- [47] R. Mahesh, M. Itoh. *Phys. Rev. B* **60**, 2994 (1999).
- [48] E.O. Wollan, W.C. Koehler. *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [49] Д.П. Козленко, С.В. Труханов, Е.В. Лукин, И.О. Троянчук, Б.Н. Савенко, В.П. Глазков. *Письма в ЖЭТФ* **85**, 123 (2007).
- [50] H. Fujishiro, M. Ikebe, Y. Konno. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1799 (1998).
- [51] J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [52] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnot, N. Menyuk. *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
- [53] P. Dey, T.K. Nath. *Phys. Rev. B* **73**, 214 425 (2006).
- [54] N. Das, P. Mondal, D. Bhattacharya. *Phys. Rev. B* **74**, 014 410 (2006).