

## Особенности магнитных и транспортных свойств манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$

© В.П. Дьяконов<sup>\*,\*\*</sup>, В.П. Пащенко<sup>\*</sup>, Э.Е. Зубов<sup>\*</sup>, В.И. Михайлов<sup>\*</sup>, Ю. Буханцев<sup>\*\*</sup>,  
И.М. Фита<sup>\*</sup>, В.А. Турченко<sup>\*</sup>, Н.А. Дорошенко<sup>\*</sup>, А. Шевчик<sup>\*\*</sup>, Р. Жуберек<sup>\*\*</sup>, Г. Шимчак<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,  
340114 Донецк, Украина

<sup>\*\*</sup> Институт физики Польской академии наук,  
02-668 Варшава, Польша

E-mail: dyakon@dyakon.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 1 октября 2002 г.)

Приведены результаты исследования магнитных и транспортных свойств манганитов с избытком марганца  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ . Показано, что магнитное и зарядовое упорядочение сильно зависит от содержания сверхстехиометрического марганца, магнитного поля и давления. С ростом концентрации марганца магнито-резистивный эффект (МРЭ) возрастает. В дополнение к переходу парамагнетик–ферромагнетик в образцах с  $x = 0.1-0.4$  температурные зависимости намагниченности обнаруживают аномалии при низких температурах. Если при  $T < 45\text{ К}$  в поле  $H \leq 0.2\text{ кОе}$  намагниченность уменьшается, то при изменении  $H$  от 0.2 до 10 кОе она увеличивается. Анализ показал, что наблюдаемые при низких температурах особенности магнитного поведения наиболее вероятно связаны с переходом из ферромагнитного состояния в скошенную спиновую структуру в кластерах разновалентных ионов марганца. Характер температурных зависимостей намагниченности и сопротивления не изменяется с ростом давления. Показано, что с ростом содержания марганца и под давлением температуры Кюри и перехода металл–диэлектрик смещаются в сторону высоких температур. Температура пика МРЭ под давлением увеличивается, а величина МРЭ уменьшается.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Комитета по научным исследованиям (КВН) Польши (проект N 2 P03B 139 18).

Допированные манганиты интенсивно изучаются благодаря их магнитным и электрическим свойствам [1,2]. Эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) делает их перспективными функциональными материалами в микроэлектронике.

Магнетизм допированных манганитов обусловлен косвенным обменом и механизмом двойного обмена [3]. Замена лантана катионами низшей валентности приводит к образованию смешанных  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  ионных состояний. В результате индуцируется переход металл–диэлектрик, который связан с ферромагнитным (ФМ) порядком. Замещение марганца в В-позициях другими переходными металлами также вызывает модификацию их магнитных и транспортных свойств [4,5].

Понимание взаимосвязи ФМ-фазового перехода и перехода металл–диэлектрик с природой эффекта КМС требует поиска и изучения новых магнитных материалов. Оксиды с избытком марганца и дефицитом лантана, являющиеся самодопированными системами, представляют особый интерес. В таких системах возникают как разновалентные ионы марганца, так и вакансии. Вблизи вакансий или внедренных ионов марганца могут возникать кластеры, в которых также существует смесь ионов марганца с зарядами 3+ и 4+. В кластерах, как и в слабо допированных манганитах, при определенной концентрации носителей заряда может возникать скошенная (canted) магнитная структура.

Физические свойства  $\text{LaMnO}_3$  [6–10] и манганитов с дефицитом лантана  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  [11–16] хорошо изуче-

ны; магнетизм и транспорт в соединениях с избытком марганца и дефицитом лантана интенсивно не исследовались. Известны резонансные исследования манганитов со сверхстехиометрическим содержанием марганца [5,17,18].

Поэтому одна из целей данной работы состоит в исследовании влияния сверхстехиометрического содержания марганца на транспортные свойства и особенности магнитного состояния в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ .

Давление является одним из способов влияния на обменные взаимодействия в допированных манганитах, регулирует количество носителей заряда при фиксированном химическом составе и таким образом контролирует как температуру Кюри, так и переход металл–диэлектрик.

Вторая цель работы — продемонстрировать влияние давления на характер фазовых переходов в соединениях с избыточным содержанием марганца.

### 1. Образцы и экспериментальная техника

Система  $\text{LaMnO}_3$  была выбрана в качестве базовой структуры, в которой содержание марганца увеличивалось за счет лантана для создания разновалентных ионов марганца.

Поскольку свойства манганитов очень чувствительны к условиям синтеза, использовалась одинаковая техно-

Таблица 1. Молярные формулы манганит-лантановых перовскитов  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ 

Состав $x$ (образец)	Молярные формулы реальной структуры
0.1 (LM1O)	1) $\text{La}_{0.86}^{3+}\text{Mn}_{1.05}^{3+}\text{V}_{0.09}^{(c)}\text{O}_{2.86}^{2-}\text{V}_{0.14}^{(a)}$ , 2) $\{\text{La}_{0.86}^{3+}\text{V}_{0.09}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.90}^{3+}\text{Mn}_{0.05}^{4+}]_B(\text{Mn}_{0.05}^{2+}\text{Mn}_{0.05}^{3+})_C\text{O}_{2.86}^{2-}\text{V}_{0.14}^{(a)}$
0.2 (LM2O)	1) $\text{La}_{0.76}^{3+}\text{Mn}_{1.14}^{3+}\text{V}_{0.10}^{(c)}\text{O}_{2.85}^{2-}\text{V}_{0.15}^{(a)}$ , 2) $\{\text{La}_{0.76}^{3+}\text{V}_{0.10}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.80}^{3+}\text{Mn}_{0.14}^{4+}]_B(\text{Mn}_{0.14}^{2+}\text{Mn}_{0.06}^{3+})_C\text{O}_{2.85}^{2-}\text{V}_{0.15}^{(a)}$
0.3 (LM3O)	1) $\text{La}_{0.66}^{3+}\text{Mn}_{1.23}^{3+}\text{V}_{0.11}^{(c)}\text{O}_{2.84}^{2-}\text{V}_{0.16}^{(a)}$ , 2) $\{\text{La}_{0.66}^{3+}\text{V}_{0.11}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.70}^{3+}\text{Mn}_{0.23}^{4+}]_B(\text{Mn}_{0.23}^{2+}\text{Mn}_{0.07}^{3+})_C\text{O}_{2.84}^{2-}\text{V}_{0.16}^{(a)}$
0.4 (LM4O)	1) $\text{La}_{0.57}^{3+}\text{Mn}_{1.32}^{3+}\text{V}_{0.11}^{(c)}\text{O}_{2.83}^{2-}\text{V}_{0.17}^{(a)}$ , 2) $\{\text{La}_{0.56}^{3+}\text{V}_{0.12}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.60}^{3+}\text{Mn}_{0.32}^{4+}]_B(\text{Mn}_{0.32}^{2+}\text{Mn}_{0.08}^{3+})_C\text{O}_{2.82}^{2-}\text{V}_{0.18}^{(a)}$

Примечание. 1 — дефектная структура без учета распределения ионов по позициям, 2 — реальная дефектная кластеризованная структура.

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки; температуры Кюри  $T_C$  и перехода металл-диэлектрик  $T_{MD}$ ; магнитосопротивление  $\Delta R/R$ ; экспериментальное  $M_{FC}$  и расчетное  $m$  значения магнитного момента

$x$	Параметры ячейки			$T_C$ , К	$T_{MD}$ , К	$\Delta R/R$ , %	$M_{FC}$ , $\mu_B$ / atom Mn	$m$ , $\mu_B$
	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å					
0.1	5.506	5.552	7.796	239.6	234.6	21.5	1.13	2.1
0.2	5.497	5.527	7.736	240.0	238.2	25.6	1.17	2.3
0.3	5.464	5.515	7.728	240.4	239.1	27.8	1.18	2.4
0.4	5.471	5.513	7.719	240.9	239.5	28.5	1.16	2.6

логия для получения образцов, что позволяло сравнивать их свойства. Керамические образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  ( $x = 0.1-0.4$ ) были получены с помощью двухстадийного (при 900 и 950°C) 20-часового синтезирующего обжига и последующего спекания при 1150°C на воздухе ( $P = 0.5$  МПа). В результате окислительно-восстановительных процессов при синтезе, обжиге и охлаждении в реальной структуре оксидов возникают как катионные  $V^{(c)}$ , так и анионные  $V^{(a)}$  вакансии. Детальная процедура синтеза и характеристика кристаллической структуры манганитов с избыточным содержанием марганца описаны в [19,20].

В табл. 1 представлены молярные формулы исследованных манганитов, полученные на основе рентгеноструктурного анализа с учетом электронейтральности, кристаллохимии и суперпозиции разновалентных ионов марганца.

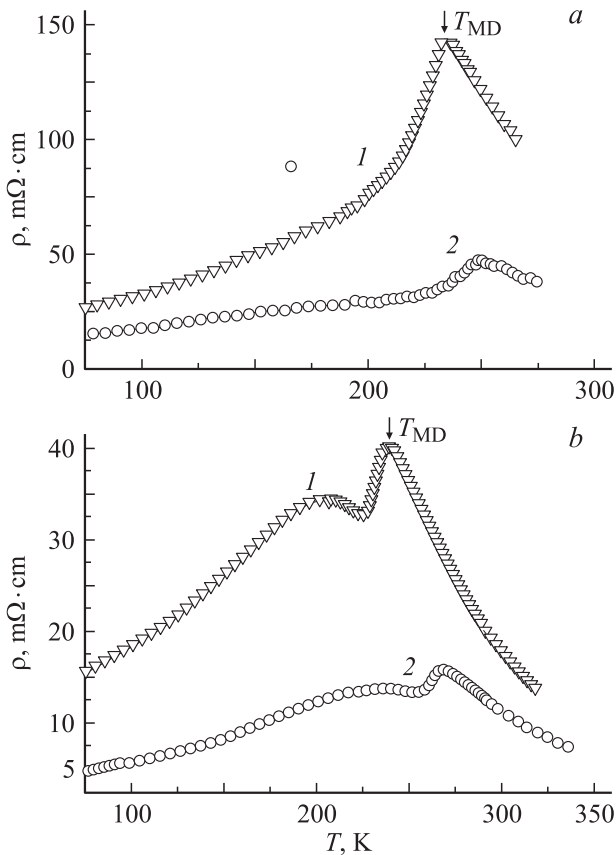
Температурную зависимость намагниченности  $M(T, H)$  (в нулевом и приложенном магнитных полях) измеряли, используя вибрационный магнитометр, в магнитных полях от 2 Ое до 12 кОе в интервале температур 4.2–300 К.

Сопротивление в зависимости от температуры и магнитного поля измеряли с помощью стандартного четырехзондового метода на постоянном токе. Измерения магниторезистивного эффекта (МРЭ) были выполнены при температурах 77–300 К и напряженности магнитного поля до 8 кОе. Температура определялась по сопротивлению бифилярно намотанной медной катушки.

Магнитные измерения под давлением до 1 ГПа были выполнены в микроконтейнере, изготовленном из берилловой бронзы (диаметры: внутренний 1.4 мм, наружный 4 мм; длина 60 мм). Транспортные свойства под давлением (до 1.8 ГПа) изучались с помощью камеры высокого давления (диаметры: внутренний 6 мм, наружный 30 мм; длина 120 мм). В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь минерального масла и керосина. Давление при низких температурах измеряли, используя зависимость температуры сверхпроводящего перехода олова от давления, а при высоких — барическую зависимость сопротивления манганинового датчика давления.

## 2. Результаты

2.1. Влияние сверхстехиометрического марганца на структурные, транспортные и магнитные свойства  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ . Структурный анализ исследуемых керамических образцов проводился при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Были определены фазовый состав, тип кристаллической решетки и ее параметры. Согласно рентгеноструктурным данным, образцы были однофазными с орторомбически ( $Pnma$ ) искаженной перовскитовой структурой. Вывод об орторомбическом характере структуры сделан на основании анализа всех линий с акцентом на расщепленные рефлексы 040 и 400. Параметры кристаллической



**Рис. 1.** Зависимость  $\rho(T)$   $\text{La}_{0.9}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$  (a) и  $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$  (b) при  $H = 0$  и  $P = 0$  (1) и  $1.8 \text{ GPa}$  (2).

решетки приведены в табл. 2. С ростом концентрации марганца структурная симметрия не изменяется. Увеличение содержания марганца (от  $x = 0.1$  до  $0.4$ ) ведет к уменьшению параметров решетки и увеличению температуры Кюри  $T_C$ , что свидетельствует о полной растворимости избыточного марганца в матричной структуре изучаемых перовскитов. Присутствия вторичных фаз в исследуемых образцах не зафиксировано.

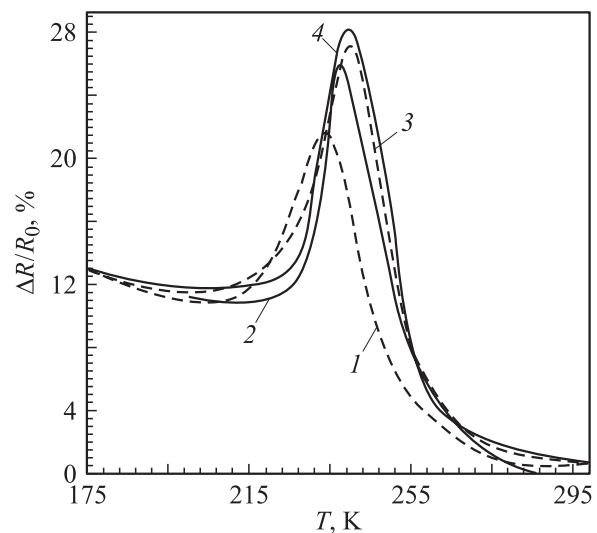
Рентгеноструктурный анализ с учетом диффузного гало показал, что в  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  ионы марганца в комбинации с вакансиями формируют кластеры. Установлено, что с увеличением  $x$  возрастают как концентрация катионных и анионных вакансий, так и степень кластеризации [21,22]. Как показано далее, некоторые особенности низкотемпературного магнитного поведения в изученных образцах связаны с магнетизмом этих кластеров.

На рис. 1, a, b показаны температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  для керамик с  $x = 0.1$  и  $0.3$  в нулевом поле. У всех исследованных образцов наблюдается пик сопротивления, связанный с переходом металл–диэлектрик. При увеличении содержания марганца сопротивление уменьшается в результате увеличения концентрации носителей заряда. Следует отметить, что для керамик с  $x > 0.1$  кроме основного максимума  $\rho(T)$  наблюдается еще один, размытый, максимум.

Два резистивных перехода, по-видимому, связаны с мезоскопической структурной и магнитной неоднородностями [23–25]. С ростом магнитного поля максимум удельного сопротивления смещается в сторону высоких температур. Увеличение дефицита лантана вызывает незначительное возрастание температуры  $T_{\text{MD}}$  перехода металл–диэлектрик, который близок к ФМ-переходу (табл. 2).

На рис. 2 показаны температурные зависимости магнитосопротивления  $\Delta R/R_0 = [1 - R(H)/R(0)]$  для исследованных керамик ( $R(H)$  и  $R(0)$  соответствуют сопротивлениям во внешнем и нулевом магнитных полях). С ростом содержания марганца величина МРЭ и температура максимума магнитосопротивления  $T_{\text{MR}}$  увеличиваются. Если температура  $T_{\text{MR}}$  практически не зависит от величины магнитного поля, то величина МРЭ для исследованной серии керамических образцов в магнитном поле  $8 \text{ kOe}$  возрастает примерно в 4.5 раза.

Измерения намагниченности при различных значениях поля проводились на образцах, охлажденных как в нулевом (ZFC), так и в приложенном магнитном (FC) поле. На рис. 3 показана температурная зависимость FC- и ZFC-намагниченностей образца LM2O при 2 и  $10 \text{ Oe}$ . Рис. 4 представляет температурные зависимости намагниченностей  $M(T, H)$  в образце с  $x = 0.2$  в магнитных полях  $H = 0.1$ – $10 \text{ kOe}$ . Аналогичный характер  $M(T, H)$  зависимостей наблюдается и для других исследованных образцов. На рис. 5 представлено сравнение  $M(T)$  зависимостей LM1O, LM2O и LM4O в магнитном поле  $H = 0.5 \text{ kOe}$ . Все образцы показывают ферромагнитное поведение ниже температуры перехода парамагнетик–ферромагнетик. Температура Кюри  $T_C$ , определенная как точка перегиба кривых  $M(T)$  и соответствующая усредненной температуре перехода, коррелирует с температурой перехода металл–диэлектрик (табл. 2). Из



**Рис. 2.** Температурная зависимость МРЭ образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  с  $x = 0.1$  (1),  $0.2$  (2),  $0.3$  (3) и  $0.4$  (4) в магнитном поле  $8 \text{ kOe}$ .

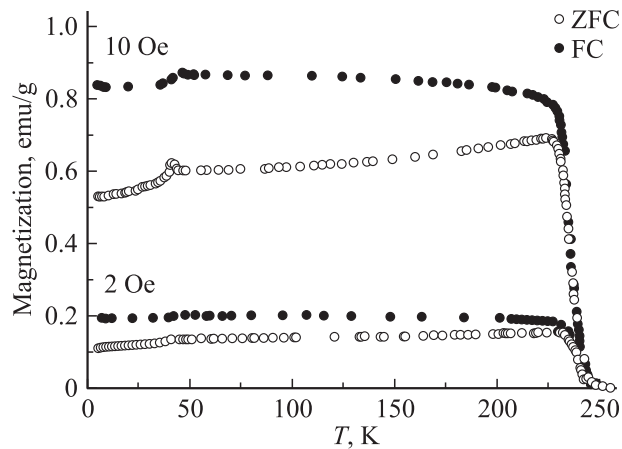


Рис. 3. Температурные зависимости FC- и ZFC-намагниченностей  $La_{0.8}Mn_{1.2}O_3$  в поле 2 и 10 Oe.

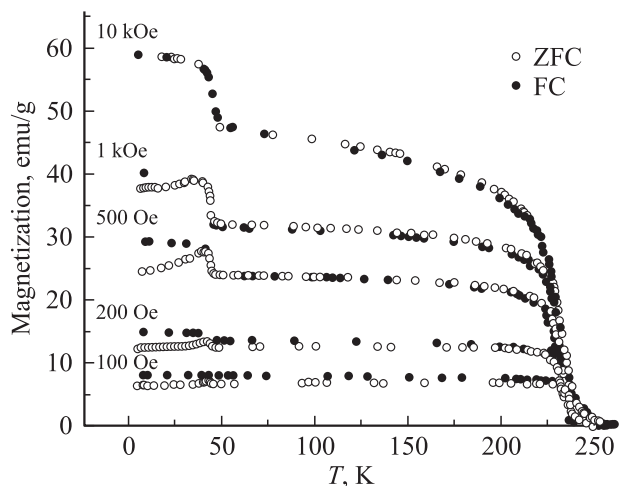


Рис. 4. Температурные зависимости FC- и ZFC-намагниченностей  $La_{0.8}Mn_{1.2}O_3$  в магнитных полях  $H = 0.1-10$  kOe.

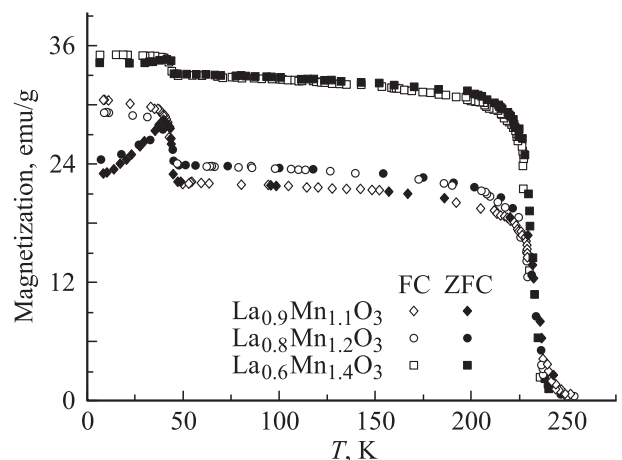


Рис. 5. Сравнение зависимостей  $M(T)$  для  $La_{1-x}Mn_{1+x}O_3$  ( $x = 0.1, 0.2$  и  $0.4$ ) в магнитном поле  $H = 0.5$  kOe.

рис. 3–5 видно, что намагниченность остается почти постоянной в интервале температур  $50 < T < 220$  К.

FC-намагниченность в слабых полях (рис. 3) превышает ZFC-намагниченность ниже характеристической температуры „замерзания“, которая незначительно меньше  $T_C$ . С ростом магнитного поля различие  $M_{FC}$  и  $M_{ZFC}$  практически исчезает (рис. 4, 5). Это указывает на малую величину анизотропии в рассматриваемых манганитах.

В полях  $H < 100$  Oe при низких температурах наблюдается уменьшение намагниченности (рис. 3). В полях  $100 < H < 200$  Oe намагниченность не изменяется при уменьшении температуры. В магнитных полях  $H > 200$  Oe зависимости  $M_{FC}(T)$  и  $M_{ZFC}(T)$  имеют скачок вверх при  $T < 45$  К (рис. 4 и 5). Предполагается, что уменьшение и рост намагниченностей при низких температурах связаны с изменением конфигурации спинов в кластерах разновалентных ионов Mn.

На рис. 6 представлены полевые зависимости намагниченностей  $M(H)$ , измеренные при 4.2 и 100 К в интервале полей  $H = 0-12$  kOe. Намагниченность насыщения, величина которой растет с увеличением концентрации марганца, достигается уже в полях порядка 4 kOe при температурах  $T < 150$  К. Из рис. 6 видно, что зависимости  $M(H)$  имеют типичный ФМ-характер. Экспериментальные и расчетные величины намагниченности насыщения в поле 12 kOe при температуре 4.2 К представлены в табл. 2. Средние значения магнитных моментов для полностью упорядоченных спинов вычислялись как  $m(\mu_B) = A3\mu_B + B4\mu_B$  (использовались магнитные моменты, равные  $3\mu_B$  и  $4\mu_B$ , и концентрации  $A$  и  $B$ , взятые из табл. 1, для  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  соответственно; предполагался только спиновый магнетизм). Видно, что вычисленные значения полного магнитного момента

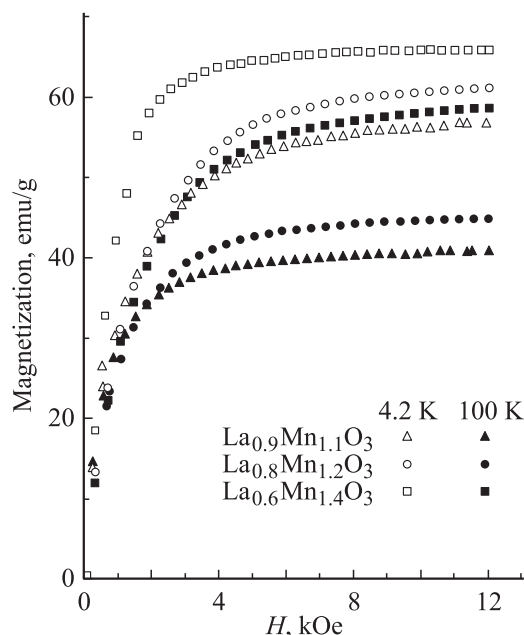
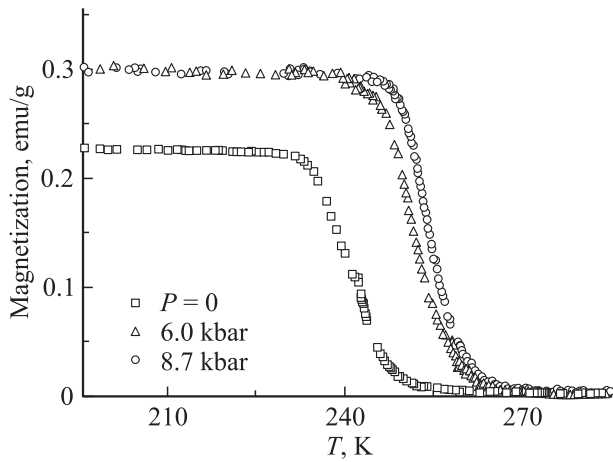
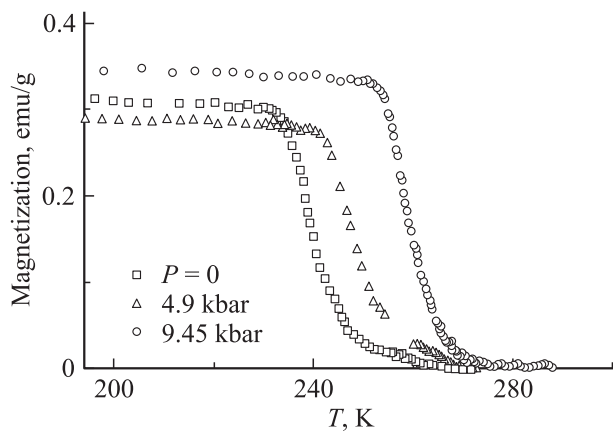


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности  $La_{1-x}Mn_{1+x}O_3$  ( $x = 0.1, 0.2$  и  $0.4$ ) при 4.2 и 100 К.



**Рис. 7.** Температурная зависимость намагниченности  $\text{La}_{0.9}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$  в поле 5 Ое при различных давлениях.



**Рис. 8.** Температурная зависимость намагниченности  $\text{La}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_3$  в поле 5 Ое при различных давлениях.

превышают экспериментальные. Это обусловлено тем, что часть спинов не участвует в установлении дальнего магнитного порядка. Расхождения между измеренными и расчетными значениями намагниченности насыщения обусловлены также тем, что не учитывалось влияние вакансий при установлении дальнего порядка и дополнительных неоднородностей как в кластерах, так и в основной матричной перовскитовой структуре [26]. Согласно [20], в кластерах также возможен набор различных валентных и магнитных состояний ионов марганца.

2.2. Влияние давления на магнитные и транспортные свойства. На рис. 7 и 8 показаны температурные зависимости FC-намагниченности  $\text{La}_{0.9}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_3$ , измеренные в поле 5 Ое под давлением. Как ожидалось, температура Кюри растет при приложении давления, т.е. давление увеличивает объем ФМ-фазы. При давлениях до 1.0 ГПа температура  $T_C$  увеличивается практически линейно. При этом барический коэффициент  $dT_C/dP$  уменьшается от +21 К/ГПа до +15 К/ГПа при увеличении  $x$  от 0.1 до 0.4. Манганиты  $\text{La}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{MnO}_3$  имеют подобные значения  $dT_C/dP$  (15–30 К/ГПа) [27,28].

Температура перехода из ФМ-фазы в скошенное состояние незначительно изменяется под давлением ( $dT_{\text{cant}}/dP \approx +4 \text{ К/ГПа}$ ).

Как видно из рис. 1, *a, b*, под давлением сопротивление уменьшается (например, в LM10 и LM30 при  $P = 1.8 \text{ ГПа}$  в 3 и 2.4 раза соответственно). Сопротивление образцов под давлением показывает обратное безгистерезисное поведение в районе фазового перехода. Если с увеличением содержания марганца воздействие давления на сопротивление уменьшается, то это воздействие на температуру перехода металл-диэлектрик, наоборот, увеличивается. В исследованном интервале давлений температура  $T_{\text{MD}}$  увеличивается практически линейно и возрастает на 15 К в LM10 и 30 К в LM30 под давлением 1.8 ГПа. Барические коэффициенты  $dT_{\text{MD}}/dP$  очень чувствительны к концентрации марганца:  $dT_{\text{MD}}/dP$  изменяется от 8 до 17 К/ГПа при изменении  $x$  от 0.1 до 0.3.

Под давлением величина МРЭ уменьшается, а температура его пика  $T_{\text{MR}}$  увеличивается. Так в LM10 МРЭ уменьшается примерно на 4%, а  $T_{\text{MR}}$  увеличивается на 14 К при  $P = 1.8 \text{ кбар}$  в поле  $H = 8 \text{ кОе}$ . Температура  $T_{\text{MR}}$  с ростом давления увеличивается практически линейно, причем с таким же барическим коэффициентом, как для  $T_{\text{MD}}$ .

### 3. Обсуждение

Установлено, что намагниченность резко возрастает вблизи температуры Кюри и затем практически не изменяется с уменьшением температуры в различных магнитных полях. Учитывая также, что магнитные фазовые переходы очень узкие, полагаем, что они являются переходами первого рода. Это подтверждается также тем, что зависимости  $M(T)$  не описываются функцией Бриллюэна.

Большие значения  $dT_C/dP$  в данных ФМ-материалах, где присутствуют носители заряда, обусловлены тем, что давление увеличивает энергию перескока электрона и подвижность носителей заряда. Это связано также с уменьшением усредненного угла наклона октаэдра  $\text{MnO}_6$  под давлением и, следовательно, с уменьшением расстояния  $\text{Mn-O}$  и открытием углов  $\text{Mn-O-Mn}$  [27,28].

Отсутствие частотной зависимости восприимчивости и пика ZFC-намагниченности вблизи  $T_C$  указывает на то, что различие между FC- и ZFC-намагниченностями не связано с состоянием спинового стекла [29]. Согласно рис. 3 и 4, ZFC-намагниченность остается почти постоянной между 50 и 230 К, что, по-видимому, обусловлено блокировкой магнитного момента ниже  $T_C$ , когда образец охлаждается в нулевом или очень слабом магнитном поле. Это усложняет движение доменных стенок в процессе намагничивания и способствует проявлению релаксационных эффектов. Магнитное поле помогает доменам преодолеть „заморозку“ („freezing“) и ориентирует их надлежащим образом, увеличивая намагниченность. В результате различие между ZFC-

и FC-намагниченностями в сильных магнитных полях фактически отсутствует (рис. 4).

Смена знака изменения намагниченностей  $M_{ZFC}$  и  $M_{FC}$  с ростом поля (рис. 3 и 4) при  $T < 45$  К не может быть объяснена в рамках модели фазовой сепарации на антиферромагнитные (АФМ) и ФМ-области в манганитах [30].

Присутствие вторичных магнитных фаз — оксидов марганца ( $Mn_3O_4$  и  $Mn_2O_3$ ) — может влиять на низкотемпературное поведение намагниченности, поскольку их температуры магнитного фазового перехода составляют около 42 К. В условиях используемой керамической технологии сверхстехиометрический марганец полностью растворяется в твердом растворе, другие кристаллографические фазы не образуются. Это подтверждается изменением как параметров кристаллической решетки, так и температуры Кюри при увеличении содержания марганца. Разновалентные ионы Mn вместе с вакансиями формируют плоскостные кластеры, которые проявляются на дифрактограммах как диффузное гало [21,22]. Данные ЯМР [31,32] и мессбауэровской [33] спектроскопии также подтверждают существование кластеров, содержащих ионы  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ . В структурном отношении деформированные плоскости этих кластеров могут быть близки к отдельным плоскостям оксидов марганца ( $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$ ) [20,22].

Следует отметить также, что в случае присутствия вторичной фазы в изучаемых манганитах магнитное упорядочение оксидов  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$  должно всегда сопровождаться ростом намагниченности при фазовом переходе, что не согласуется с результатами данных экспериментов.

Экспериментальные зависимости  $M(T, H)$  позволяют предположить существование при низких температурах областей с различным магнитным порядком: основная часть образца является ФМ-упорядоченной, а остальная представляет собой скошенную спиновую (СС) структуру с ФМ-взаимодействием между магнитными моментами в кластерах разновалентных ионов марганца.

Для определения условий реализации магнитной СС-структуры было приведено теоретическое рассмотрение экспериментальных результатов в предположении, что в существующих кластерах имеются зарядовые состояния ионов  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$ , при этом концентрация ионов  $Mn^{4+}$  существенно меньше, чем ионов  $Mn^{3+}$ . Таким образом, в кластерах реализуется состав, подобный самодопированному  $LaMnO_3$ , в котором энергии взаимодействия двойного и косвенного обменов могут быть сравнимы по величине. При анализе использовалось следующее выражение для свободной энергии суперобменных взаимодействий:

$$F_{\text{exch}} = -T \ln \left\{ \sum_{m=-S}^S \exp(\tilde{H}m/T) \right\} + H_0^{\text{const}}, \quad (1)$$

где  $\tilde{H} = 2\sqrt{J^2(0) \cos^2 \alpha + J^2(\mathbf{k}_0) \sin^2 \alpha} \langle S \rangle$  — эффективное поле косвенного обмена,  $\alpha$  — угол подкоса коллинеарной АФМ-структуры,  $J(\mathbf{k})$  — фурье-компоненты

косвенного обмена соответственно для ФМ- ( $\mathbf{k} = 0$ ) и АФМ- ( $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 = (0, 0, \pi/a)$ ) (А-тип структуры) типов упорядочения,  $a$  — постоянная решетки,  $J_1 > 0$  и  $J_2 < 0$  являются параметрами ФМ-внутриплоскостного и АФМ-межплоскостного парного сверхобменных взаимодействий,  $\langle S \rangle$  — средний спин. Операторная константа  $H_0^{\text{const}}$  имеет вид

$$H_0^{\text{const}} = N \langle S \rangle^2 \left\{ J(\mathbf{k}_0) \sin^2 \alpha + J(0) \cos^2 \alpha \right\}.$$

Для энергии двойного обмена можно записать

$$E_{\text{el}} = -\frac{W}{2} n(1-n), \quad (2)$$

где  $W = 4t(2 + \cos \gamma)$  — ширина зоны подвижных электронов в случае СС-структуры [34],  $t$  и  $n$  — интеграл перескока и концентрация подвижных электронов соответственно,  $\cos \gamma = (1+d) \cos \alpha / \sqrt{(1-d)^2 + 4d \cos^2 \alpha}$ ,  $d = J_2(2J_1) < 0$ .

Минимизируя полную свободную энергию  $E = E_{\text{exch}} + E_{\text{el}}$  по параметру  $\langle S \rangle$ , получаем, что существование АФМ-, ФМ- и СС-структур зависит от соотношения между величинами  $b = tn(1-n)/(4|J_2|S^2)$  и  $d$ . Вычисления показывают, что при  $d < -1/7$  в определенном интервале значений параметра  $b$  появляется область сосуществования СС- и ФМ-фаз, в которой между ФМ- и СС-состояниями имеется потенциальный барьер. Присутствие потенциального барьера между ФМ- и СС-состояниями, равного  $\sim 0.5$  К, может объяснить низкотемпературное поведение намагниченности, связанное с возникновением скошенной фазы. Действительно, в полях меньше потенциального барьера FC-намагниченность всегда уменьшается при фазовом переходе ФМ-СС. Внешнее магнитное поле может изменить соотношение объемов ФМ- и СС-фаз путем переброса части магнитных ионов через потенциальный барьер. Если магнитное поле выше потенциального барьера, стабильное ФМ-состояние в кластерах формируется и положительный скачок  $M_{FC}$  будет иметь место при 45 К, что и наблюдается в эксперименте.

Используя полученные в работе [35] величины параметров обмена  $J_1$  и  $J_2$ , равные 9.6 и  $-6.7$  К соответственно, получаем отношение  $d = -0.35$ . Численный расчет по формулам (1) и (2) дает при  $T = 0$  величину  $b = 0.6$ , при которой энергии ФМ- и СС-фаз совпадают. Тогда при  $b = 0.6$  величина  $n(1-n) \approx 0.05$ , что характеризует малую концентрацию дырок в кластерах. Для  $b = 0.6$  и  $d = -0.35$  теоретическая величина температуры фазового перехода ФМ-СС с использованием отношения  $T_{\text{cant}}/4J_1 = 0.7$  получается равной  $T_{\text{cant}} \approx 30$  К, что согласуется с экспериментальной величиной.

Таким образом, проведенное выше обсуждение результатов эксперимента позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые особенности магнитного поведения манганитов с избытком марганца. Поскольку концентрация свободных носителей в кластерах очень мала ( $\sim 0.05$ ) по сравнению с  $n$  основной матрицы,

а также вследствие того, что кластеры представляют часть структуры манганита, в FC-процессе кластеры будут упорядочиваться ферромагнитно, как основная матрица. Величина уменьшения намагниченности при 45 К составляет примерно 15% от величины полной намагниченности и практически не зависит от внешнего магнитного поля, что ясно указывает на возникновение СС-структуры. Это обусловлено тем, что в кластерах суперобменные взаимодействия будут сравнимы с величиной двойного обмена, которая существенно меньше, чем в основной матрице, из-за малой концентрации дырок. Вследствие конкуренции этих взаимодействий скошенное состояние возникает при низких температурах. В высоких магнитных полях устойчивое ФМ-состояние будет формироваться в кластерах, и положительный скачок намагниченности будет всегда иметь место при низких температурах.

В заключение отметим, что в исследованных манганит-лантановых перовскитах с избытком марганца реализуется переход металл-диэлектрик и проявляется МРЭ, который растет при увеличении содержания Mn. Для образцов с  $x > 0.1$  в полях  $H < 100$  Ое при  $T < 45$  К намагниченность уменьшается, а при  $H > 200$  Ое увеличивается. Теоретическое рассмотрение показывает, что это связано с переходом из ФМ-в СС-фазу в кластерах разновалентных ионов марганца, в которых концентрация носителей зарядов существенно меньше, чем в основной матрице, и суперобменные взаимодействия сравнимы с двойным обменом. Существование в кластерах конкуренции двойного и косвенного обмена способствует формированию состояния со скошенной магнитной подрешеткой в низкотемпературной области. Под давлением температуры Кюри, перехода металл-диэлектрик и пика МРЭ увеличиваются, а величина МРЭ уменьшается.

## Список литературы

- [1] A.P. Ramirez. *J. Phys.: Cond. Matter.* **9**, 1, 8171 (1997).
- [2] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar. *Adv. Phys.* **48**, 2, 167 (1999).
- [3] P.-G. de Gennes. *Phys. Rev.* **118**, 1, 141 (1960).
- [4] A. Maignan, F. Damay, C. Martin, B. Raveau. *Mater. Res. Bull.* **32**, 8, 965 (1997).
- [5] V.P. Pashchenko, A.A. Shemyakov, V.K. Prokopenko, V.N. Derkachenko, O.P. Cherenkov, V.I. Mikhailov, V.N. Varyukhin, V.P. Dyakonov, H. Szymczak. *J. Magn. Magn. Mater.* **220**, 2, 52 (2000).
- [6] J.E.O. Wollan, W.C. Koehler. *Phys. Rev.* **100**, 2, 545 (1955).
- [7] B.A.A. Elemans, B. Van Laar, K.R. Van Der Veen, B.O. Looptstra. *J. Solid State Chem.* **3**, 3, 238 (1971).
- [8] V.C. Tofield, W.R. Scott. *J. Solid State Chem.* **10**, 2, 183 (1974).
- [9] J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, R.B. Helmholtz, H.W. Zandbergen. *J. Solid State Chem.* **10**, 1, 109 (1974).
- [10] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.L. Greene. *Phys. Rev. B* **55**, 22, 14987 (1997).
- [11] R. De Renzi, G. Allodi, G. Amoretti, M.C. Guidi, S. Fanesi, G. Guidi, F. Licci, A. Caneiro, F. Prado, R. Sanches, S. Oseroff, A. Amato. *Physica B* **289–290**, 85 (2000).
- [12] R. Mahendiran, S.K. Tiwary, A.K. Raychaudhuri, R. Malesh, N. Rangavittal, C.N.R. Rao. *Phys. Rev. B* **53**, 6, 3348 (1996).
- [13] R. Mahendiran, S.K. Tiwary, A.K. Raychaudhuri, R. Malesh, C.N.R. Rao. *Phys. Rev. B* **54**, 14, R9604 (1996).
- [14] J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casias, A. Minoz. *Solid State Commun.* **102**, 1, 7 (1997).
- [15] К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.Е. Архипов, А.В. Королев, Я.М. Муковский, А.А. Арсенов. *Письма в ЖЭТФ* **72**, 2, 867 (2000).
- [16] G.J. Chen, Y.H. Chang, H.W. Hsu. *J. Magn. Magn. Mater.* **219**, 2, 317 (2000).
- [17] V.N. Krivoruchko, S.I. Khartsev, A.D. Prokhorov, V.I. Kameney, R. Szymczak, M. Baran, M. Berkowski. *J. Magn. Magn. Mater.* **207**, 1–3, 168 (1999).
- [18] V. Dyakonov, A. Prokhorov, V. Shapovalov, S. Khartsev, V. Krivoruchko, V. Mikhailov, V. Pashchenko, E. Zubov, P. Aleshkevych, K. Dyakonov, S. Piekhota, H. Szymczak. *J. Phys.: Cond. Matter.* **13**, 18, 4049 (2001).
- [19] В.П. Пашенко, А.А. Адриев, А.А. Шемяков, В.К. Прокопенко, Е.Г. Даровских, О.П. Черенков, А.Д. Лойко. *Неорган. материалы* **34**, 62 (1998).
- [20] В.С. Абрамов, В.П. Пашенко, О.П. Черенков. *Функцион. материалы* **6**, 64 (1999).
- [21] В.П. Пашенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев. *Неорган. материалы* **35**, 1509 (1999).
- [22] В.П. Пашенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.Н. Варюхин, А.Д. Лойко, В.Н. Деркаченко, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак, А. Гладчук. *Металлофизика и новейшие технологии* **22**, 1, 18 (2000).
- [23] В.П. Пашенко, Е.Г. Даровских, В.С. Абрамов, О.Б. Топчиенко, Г.А. Потапов, Л.И. Медведева. *Неорган. материалы* **30**, 939 (1994).
- [24] В.В. Рунов, Д.Ю. Чернышев, А.И. Курбаков, М.К. Рунова, В.А. Трунов, А.И. Огороков. *ЖЭТФ* **118**, 5, 1174 (2000).
- [25] M. Itoh, K. Hishi, J.D. Yu, Y. Inaguma. *Phys. Rev. B* **55**, 21, 14408 (1997).
- [26] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong. *Nature* **399**, 6736, 560 (1999).
- [27] J.J. Neumeier, M.F. Hundley, J.D. Thompson, R.H. Heffner. *Phys. Rev. B* **52**, 11, R7006 (1995).
- [28] K. Kamenev, G. Balakrishnam, M.R. Lees, D.M. Paul, Z. Arnold, O. Mikulina. *Phys. Rev. B* **56**, 5, 2285 (1997).
- [29] J.A. Maydosh. *Spin Glass: An Experimental Introduction*. Taylor and Francis, London (1993).
- [30] Э.Л. Нараев. *УФН* **166**, 8, 833 (1996).
- [31] G.J. Tomka, P.C. Riedi, Cz. Kapusta, G. Balakrishnan, D. M. Paul, M.R. Lees, J. Barratt. *J. Appl. Phys.* **83**, 11, 7151 (1998).
- [32] J. Dho, I. Kim, S. Lee, K.H. Kim, H.J. Lee, J.H. Jung, T.W. Noh. *Phys. Rev. B* **56**, 1, 492 (1999).
- [33] V. Chechersky, A. Nath, I. Isaak, J.P. Frank, K. Ghosh, H. Lu, R.L. Greene. *Phys. Rev. B* **59**, 1, 497 (1999).
- [34] P.W. Anderson, H. Hasegawa. *Phys. Rev.* **100**, 2, 675 (1955).
- [35] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal. *Phys. Rev. B* **54**, 21, 15149 (1996).