

Фазовое расслоение в кристалле манганита $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$

© С.Ф. Дубинин, А.В. Королев, С.Г. Теплоухов, В.Е. Архипов, Э.А. Нейфельд,
В.Д. Пархоменко, Н.А. Угрюмова

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия
E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 20 февраля 2007 г.
В окончательной редакции 15 мая 2007 г.)

С помощью дифракции тепловых нейтронов, магнитных измерений и данных по электросопротивлению в широком температурном интервале изучались структурное и магнитное состояния кристалла слаболегированного манганита $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. Показано, что в магнитном отношении орторомбический кристалл представляет собой систему с двумя параметрами порядка — АФ ($T_N = 123.6$ К) и FM ($T_C = 136.7$ К). Полученные результаты в деталях отличаются от известной информации, касающейся манганитов $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$. Обсуждаются две модели магнитного состояния кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$, а именно вариант скошенной антиферромагнитной спин-системы и вариант фазового расслоения манганита. Приведены аргументы в пользу того, что в данном кристалле сосуществуют около 87% антиферромагнитной фазы с концентрацией ионов $\text{Mn}^{4+} = 0.048$ и приблизительно 13% зарядово-упорядоченной по типу 1/16 ферромагнитной фазы с концентрацией ионов Mn^{4+} , равной 0.0625. Специфические особенности исследованного манганита являются следствием эффекта самоорганизации кристаллической решетки $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$, обусловленного относительно большим ионным размером бария.

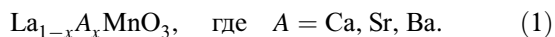
Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН „Квантовая макрофизика“ (проект № 4 УрО РАН), Программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“ (проект № 33 УрО РАН), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ (проект № 9 УрО РАН).

PACS: 61.12.-q, 75.47.Lx

1. Введение

Повышенный интерес к исследованию магнитного состояния сложных оксидов марганца обусловлен разнообразием их физических свойств. Тенденция к образованию неоднородных состояний (фазовому расслоению) в веществах данного класса известна уже достаточно давно, но только сравнительно недавно было осознано, что это явление может играть ключевую роль в формировании их необычных физических свойств.

Конкретным примером сложных оксидов марганца может являться система соединений



В рамках системы (1) по мере роста параметра x имеет место переход от антиферромагнитного типа порядка в LaMnO_3 ($T_N = 139.5$ К [1]) к ферромагнитному упорядочению в области составов манганитов $x \sim 0.1$ ($T_C \sim 140$ К [1]). Изменение типа магнитного порядка обусловлено конкуренцией механизмов отрицательного сверхобменного взаимодействия между ионами марганца и ферромагнитного двойного ($\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{O} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$) обмена. Специфика этого фазового перехода состоит в том, что он осуществляется в узком интервале составов; следовательно, малые изменения уровня легирования (доли ионов Mn^{4+}) могут приводить к существенным

изменениям спин-системы манганита в переходной области. Логично при этом считать, что наиболее существенные трансформации магнитного порядка могут иметь место в области составов $x \sim 0.05$. Именно в этом интервале легирования в манганитах (1) сосуществуют антиферромагнитное и ферромагнитное упорядочение. В настоящей работе подробно разобраны структурное и магнитное состояния кристалла манганита $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$, сведения о котором отсутствуют в литературе.

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристалл $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ был выращен в Московском институте стали и сплавов методом зонной плавки. Кристаллы имели цилиндрическую форму с линейными размерами $d = 0.2$ см, $l = 1.0$ см. Разброс блоков мозаики в кристаллах составлял $\cong 20'$.

Измерения электросопротивления проводились на постоянном токе четырехконтактным методом. Измерения намагниченности и динамической магнитной восприимчивости выполнялись в температурном интервале 2–300 К на магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design).

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов производились на многодетекторном дифрактометре для исследований монокристаллов. Длина волны

падающих на образец нейтронов λ , сформированная двойным кристаллом-монокроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1.567 Å. Эффективная монохроматизация первичного пучка и оптимальный выбор длины волны нейтронов позволили практически полностью подавить на картине рассеяния монокристалла эффекты кратных дифракционных гармоник, что существенно повысило чувствительность методики. Например, относительная интенсивность брэгговских рефлексов на дифрактограмме эталонного кристалла оксида, отвечающих длине волны $\lambda/2$, составляла всего $\sim 0.02\%$ интенсивности основных брэгговских отражений. Все нейтронные результаты в данной работе получены на одинаковой экспозиции.

3. Результаты эксперимента

Представление о структурном состоянии кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Va}_{0.05}\text{MnO}_3$ можно составить из картин нейтронной дифракции, измеренных при относительно высокой температуре 300 К, которая *a priori* превышает температуры возможных магнитных упорядочений в данном состоянии. Полученные схемы картин рассеяния указаны

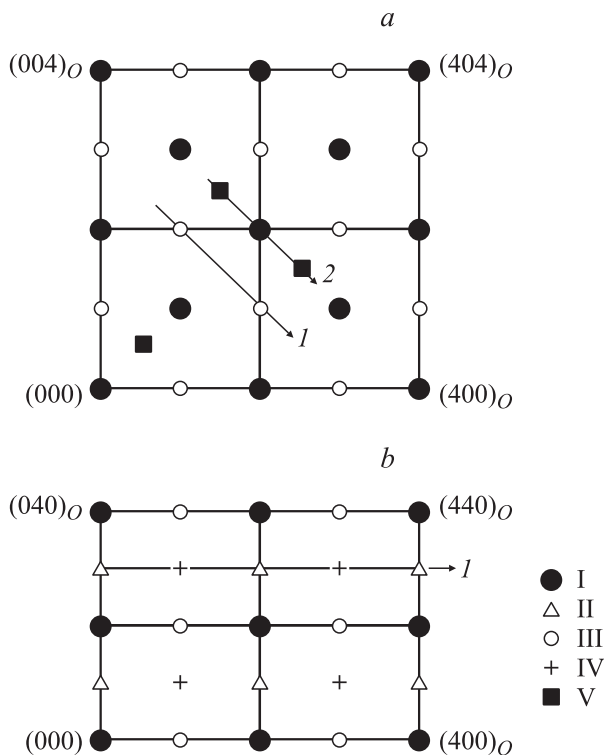


Рис. 1. Схематичное представление картин рассеяния нейтронов монокристалла орторомбического манганита $\text{La}_{0.95}\text{Va}_{0.05}\text{MnO}_3$ при 300 К. *a* — на плоскости обратной решетки a^*c^* ; *b* — на плоскости a^*b^* . I — основные структурные брэгговские рефлексы, II и III — рефлексы, обусловленные кооперативным эффектом Яна-Теллера, IV — рефлексы, обусловленные кооперативным тилтинговым эффектом, V — сверхструктурные рефлексы зарядового упорядочения.

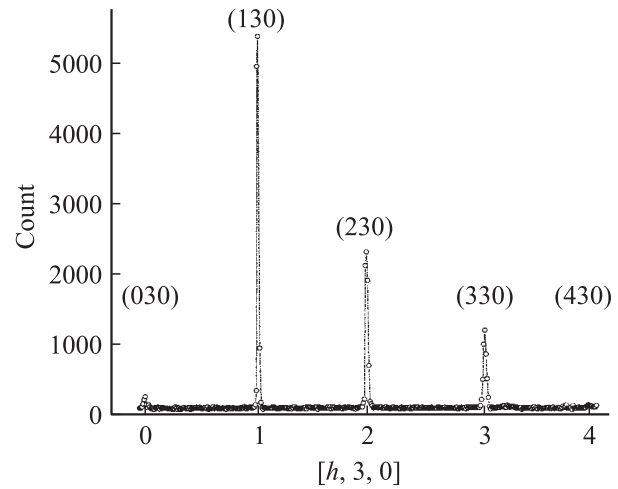


Рис. 2. Картина нейтронной дифракции кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Va}_{0.05}\text{MnO}_3$, измеренная при 300 К вдоль направления I на рис. 1, *b*.

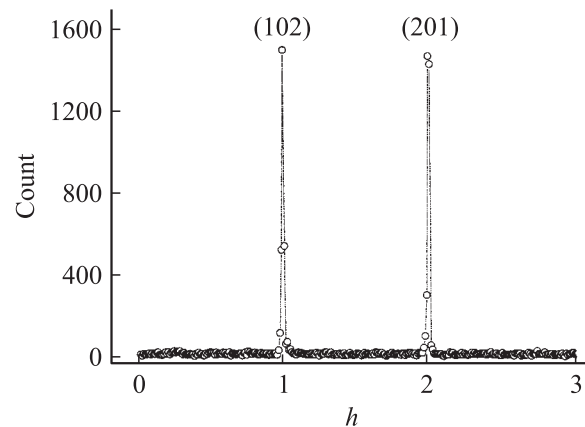


Рис. 3. Картина нейтронной дифракции кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Va}_{0.05}\text{MnO}_3$, измеренная при 300 К вдоль направления, включающего точки обратной решетки (201) и (102). Сканирование вдоль направления I на рис. 1, *a*.

на плоскостях a^*c^* и a^*b^* обратной решетки на рис. 1, *a* и *b* соответственно. Символами I на рис. 1 показаны основные брэгговские рефлексы кристалла. Остальными индексами (точки II–V) отмечены структурные максимумы, происхождение которых связано с модулированными микродеформациями кристалла. Приведем в качестве примера картину нейтронной дифракции, измеренную вдоль направления I на рис. 1, *b*. Она представлена на рис. 2. Этот рисунок не содержит очень больших по величине интенсивности брэгговских отражений, а включает в себя три пика — (130), (230) и (330), обусловленных модулированными смещениями ионов кислорода. Например, происхождение пиков (130) и (330) обусловлено так называемыми тилтинговыми модами, т.е. регулярными поворотами кислородных октаэдров, которые обеспечивают уплотнение кристаллической ре-

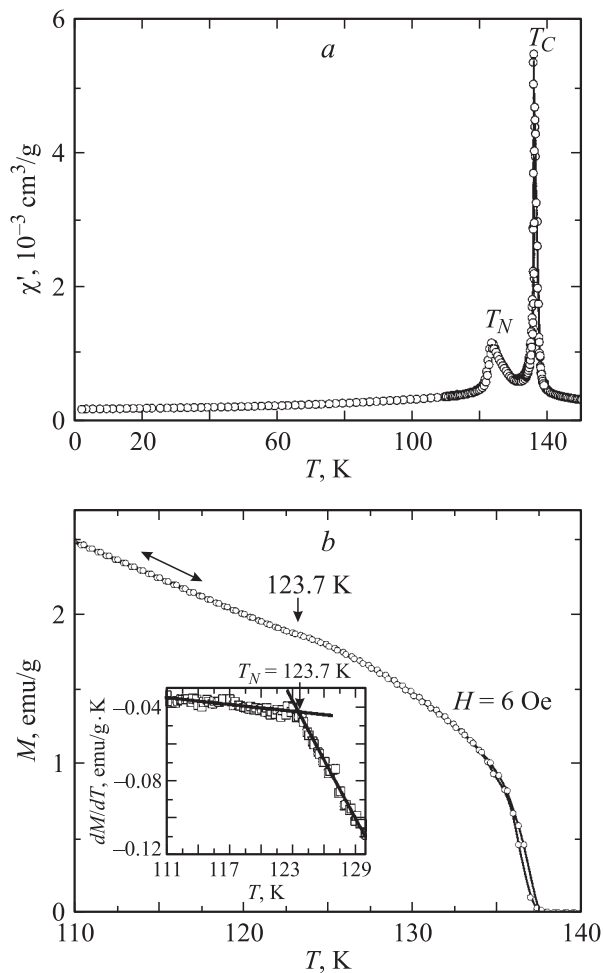


Рис. 4. *a)* Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ' в кристалле $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$, измеренная вдоль направления $[010]$. *b)* Температурная зависимость намагниченности кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ в области переходов антиферромагнетик–парамагнетик и ферромагнетик–парамагнетик. На вставке в увеличенном масштабе приведена зависимость dM/dT от температуры.

шетки. Для нас в дальнейшем наибольший интерес будут представлять структурные рефлексы, определяющие периоды и величины ян-теллеровских искажений. Прежде всего к этому классу относится рефлекс (230) на рис. 2, а также пики (102) и (201) на рис. 3, измеренные вдоль направления I , указанного на рис. 1, *a*. Отметим здесь, что интенсивности всех трех ян-теллеровских рефлексов примерно одинаковы ($J_{(230)} \cong J_{(102)} = J_{(201)}$) и составляют $\cong 2000$ импульсов.

Итак, из полученных картин рассеяния $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ следует, что данный манганит соответствует однофазному структурному состоянию. При этом анализ угловых положений брэгговских отражений свидетельствует о том, что в кристалле отсутствуют двойниковые домены, а структура манганита отвечает пространственной группе P_{nma} . Соотношение между основными осями орторомбической решетки соответ-

ствует классическому неравенству $b/\sqrt{2} < a < c$. Указанные особенности структурного состояния соединения $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ являются важными здесь, поскольку свидетельствуют о том, что ионы бария, размер которых почти на 15% превышает размеры ионов лантана [2], статистически расположены в подрешетке лантана.

Обратимся теперь к результатам измерений, характеризующих магнитное состояние $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. На рис. 4, *a* представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости χ' . На этом рисунке имеют место два максимума χ' , существенно различающиеся по величине. Небольшой по величине максимум наблюдается при $T = 123.7$ К, а большой максимум имеет место при $T = 136$ К. Очевидно, что малый и большой максимумы χ' отвечают величинам температур Нееля и Кюри манганита соответственно. В полном соответствии с этими данными находятся результаты непосредственного измерения намагниченности кристалла во внешнем магнитном поле 6 Ое в температурном интервале 110–140 К, приведенные на рис. 4, *b*. Как видно из этого рисунка, температурная зависимость намагниченности испытывает небольшой излом в области $T \cong 124$ К. Хорошо видно (см. вставку к рис. 4, *b*), что функция dM/dT претерпевает резкий излом при $T_N = 123.7$ К, как это и должно происходить в магнитных системах с двумя параметрами порядка. Спонтанная намагниченность манганита исчезает при более высокой температуре $T_C = 136.5$ К. Отсутствие разброса величины T_C на температурной шкале рис. 4 свидетельствует о том, что манганит $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ представляет собой магнетик с двумя параметрами порядка. Логично теперь сопоставить полученные величины T_N и T_C с уже известными значениями в системе соединений (1) для составов $x \cong 0.05$. Эти результаты приведены в таблице.

Из таблицы видно, что в случае легирования подрешетки лантана кальцием и стронцием величины T_N и T_C манганитов практически одинаковы, тогда как в кристалле $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ имеет место более существенное уменьшение температуры Нееля и возрастание точки Кюри ($T_C > T_N$).

Обратимся теперь к результатам магнитного рассеяния нейтронов кристаллом $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. На рис. 5, *a* приведена дифракционная картина, измеренная вдоль направления $[010]$. Символами I на этом рисунке указана информация, соответствующая $T = 78$ К, а символами II приведены результаты при 300 К. Как видно из рис. 5, *a*, картина рассеяния включает в себя два больших магнитных рефлекса — (010) и (030), которые соответствуют

Величины температур Нееля и Кюри в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в области составов $x \cong 0.05$

Состав манганита	T_N , К	T_C , К
$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ [1]	133	123
$\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ [3]	130	124
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$	123.7	136.5

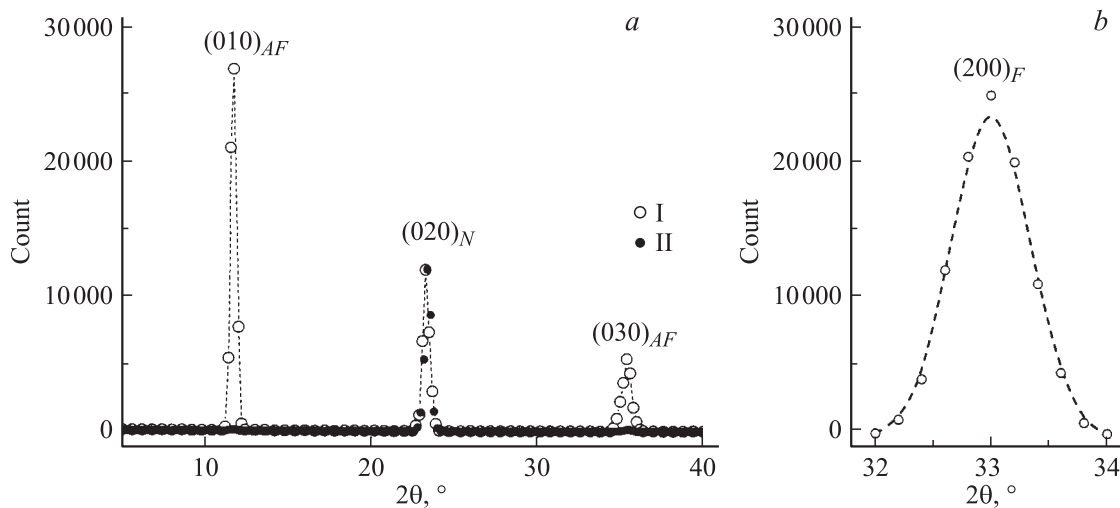


Рис. 5. Картины рассеяния нейтронов кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. *a* — сканирование вдоль направления $[010]$: $T = 78$ (I) и 300 К (II). *b* — ферромагнитная составляющая брэгговского рефлекса (200) , измеренная при 78 К вдоль направления $[100]$.

A-типу антиферромагнитного порядка в кристалле. На рис. 6 представлена температурная зависимость пиковой интенсивности рефлекса $(010)_{AF}$. Температура исчезновения антиферромагнитного порядка в кристалле по нейтронным данным находится в полном соответствии с результатами магнитных измерений. Отметим здесь также, что на структурном рефлексе (020) отсутствует

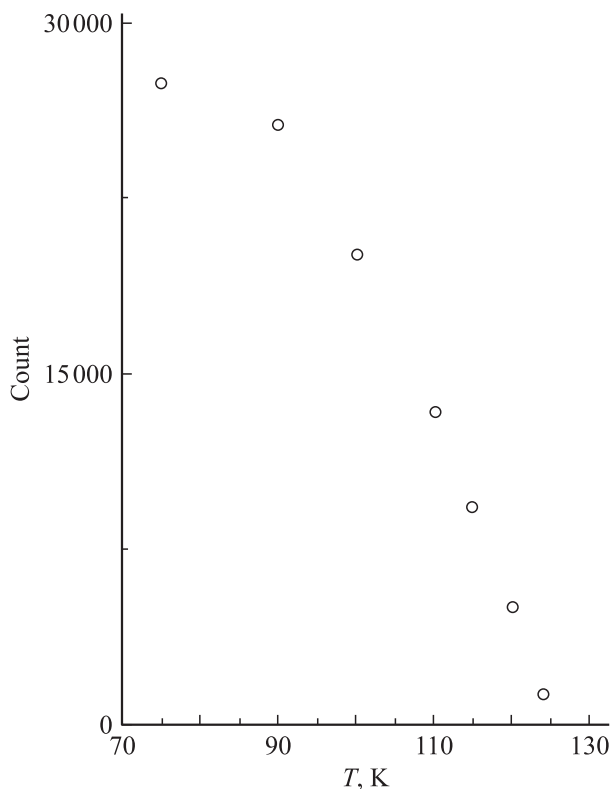


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности антиферромагнитного рефлекса (010) на картине нейтронной дифракции кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$.

ферромагнитная составляющая рассеяния. Ферромагнитное рассеяние в исследуемом кристалле существует в качестве составляющей только на основных ядерных брэгговских рефлексах, расположенных на плоскости обратной решетки a^*c^* , перпендикулярной антиферромагнитному волновому вектору $q = (010)2\pi/b$. Оптимальным в этом плане является узел обратной решетки (200) , ядерная составляющая которого имеет малую величину. На рис. 5, *b* представлена ферромагнитная составляющая этого рефлекса при температуре 78 К. Таким образом, из нейтрального эксперимента следует, что антиферромагнитная и ферромагнитная подсистемы в кристалле $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ являются ортогональными.

4. Обсуждение результатов

Итак, с помощью магнитных и нейтронных данных установлено, что в кристалле $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ в области низких температур сосуществуют антиферромагнитный и ферромагнитный типы упорядочения. Это означает, что в данном соединении имеют место либо скошенная магнитная структура, либо эффект магнитного фазового расслоения. Отметим здесь, что существование в манганитах скошенных магнитных состояний надежно установлено в $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ в работах [1,3]. Например, угол подкоса в La-Si-соединении составляет $\approx 13^\circ$ [3]. Экспериментальная ситуация в La-Ga-манганите свидетельствует не в пользу скошенной спин-системы. Приведем здесь два наиболее существенных аргумента.

1) В рамках модели скошенной магнитной структуры угол подкоса в нашем кристалле может составлять всего лишь 7° , а его ферромагнитная точка Кюри, как видно из таблицы, значительно превышает данный параметр в La-Sr-кристалле. Это вступает в противоречие с простыми соображениями теории молекулярного поля.

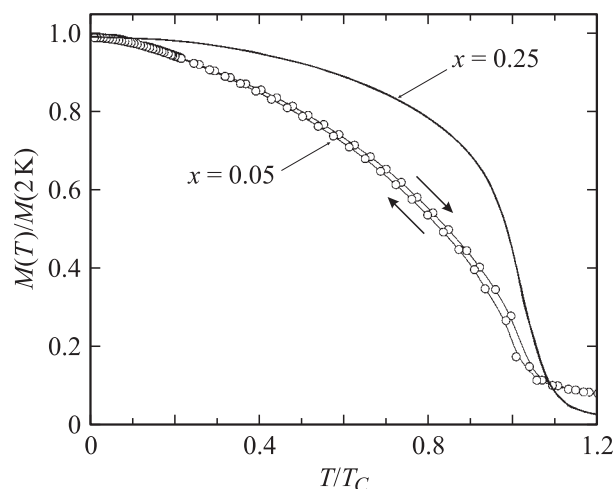


Рис. 7. Температурная зависимость приведенной намагниченности $M(T)/M(2\text{K})$, измеренная в магнитном поле $H = 5\text{ kOe}$, в кристаллах $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$.

2) Наблюдается несоответствие типов температурных зависимостей антиферромагнитной и ферромагнитной подсистем в La–Ba-манганите. Действительно, функция $J_{AF}(T)$ на рис. 6 хорошо описывается квадратом функции Бриллюэна (она указана штриховой линией на рис. 6), тогда как температурная зависимость намагниченности (в приведенных координатах) на рис. 7, измеренная во внешнем магнитном поле 5 kOe , имеет гистерезис и существенно отклоняется от бриллюэновской зависимости. Для сравнения на рис. 7 приведена кривая намагниченности ферромагнитного манганита $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$, измеренная в тех же условиях.

Таким образом, экспериментальные факты свидетельствуют в пользу того, что в кристалле $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ сосуществуют две магнитные фазы.

Покажем далее, что магнитное расслоение является прямым следствием электронного фазового расслоения в соединении $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. В этой связи обсудим более детально магнитное состояние в кристалле $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$.

В работе [3] показано, что скошенная магнитная структура $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ является пространственно неоднородной, т.е. включает в себя анизотропные ферромагнитные микрообласти (капли), имеющие форму пластин с размерами $\cong 17\text{ \AA}$ вдоль направления $[101]$ и $\cong 7\text{ \AA}$ вдоль $[010]$ [3].

В нашей работе [4] мы предположили, что эти капли образуются в кристалле в результате локального упорядочения ионов Mn^{4+} по типу 1/16. На рис. 8 показан вид элементарной ячейки сверхструктуры зарядового упорядочения по типу 1/16 на плоскости орторомбического кристалла ac . Темными и светлыми кружками на рисунке указаны положения ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} . Вдоль оси $b = 2b_c$ (b_c — параметр элементарной ячейки перовскитного куба) размер сверхструктуры совпадает с исходной орторомбической ячейкой. При этом на высоте

$0.5b$ расположены только ионы Mn^{3+} , а на уровне b вид ячейки такой же, как на рис. 8. Габариты элементарной ячейки сверхструктуры были выбраны таким образом, чтобы из шестнадцати ионов марганца в этой ячейке только один имел валентность $4+$, а остальные пятнадцать ионов — валентность $3+$. Нумерация восьми ионов марганца на плоскости ac указана на рис. 8. Если принять теперь, что параметры решетки a и c приближенно равны 5.6 \AA , а параметр $b = 7.71\text{ \AA}$, то размеры зарядовой ячейки в направлениях $[101]$ и $[010]$ будут составлять 15.84 и 7.7 \AA , что в пределах погрешности эксперимента согласуется с величинами, полученными в [3]. Таким образом, геометрические формы, а также размеры капель в кристалле $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ и элементарной ячейке зарядового упорядочения на рис. 8 хорошо соответствуют друг другу. Завершая описание магнитного состояния манганита $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$, отметим еще некоторые важные экспериментальные детали. На картине нейтронной дифракции капли проявляются в виде небольших диффузных максимумов, сосредоточенных вблизи основных брэгговских узлов. Основной контраст этих капель в кристалле обусловлен ферромагнитной ориентацией магнитных моментов ионов марганца внутри их на фоне крупномасштабной скошенной спин-системы. Угловые ширины диффузных максимумов определяют средние размеры капли в выделенном кристаллографическом направлении, а величина удаленности диффузного максимума от брэгговского узла является мерой среднего расстояния между каплями, которые в пространстве кристалла, по-видимому, квазиупорядочены.

Выделим теперь основные отличия дифракционных картин кристаллов $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. Характерное отличие картины рассеяния манганита $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ состоит в том, что она не содержит упомянутых выше диффузных максимумов, а в области низких температур включает в себя дополнительные сверхструктурные максимумы, угловые ширины которых не превышают инструментальных зна-

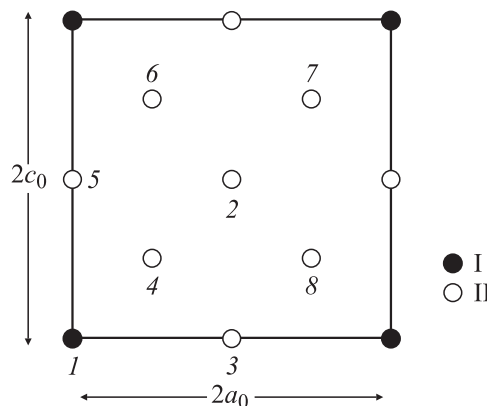


Рис. 8. Вид элементарной ячейки сверхструктуры зарядового упорядочения по типу 1/16 в кристалле манганита $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ на плоскости ac . I — Mn^{4+} , II — Mn^{3+} .

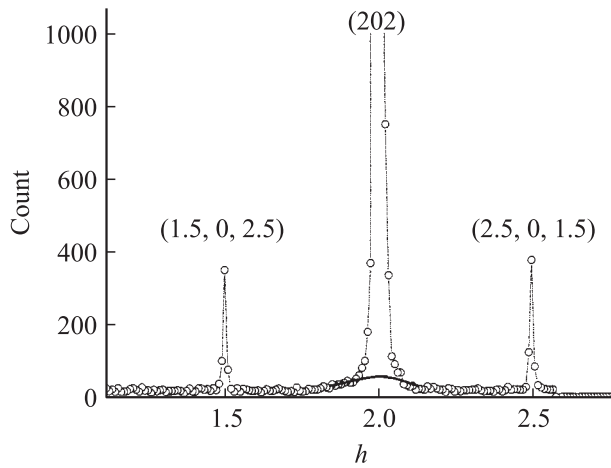


Рис. 9. Картина нейтронной дифракции кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$, измеренная при 78 К вдоль направления 1, указанного на рис. 1, а.

чений. При этом положение сверхструктурных узлов в обратной решетке соответствует волновому вектору

$$q_S = (2\pi/2a, 0, 2\pi/2c). \quad (2)$$

Указанные дифракционные признаки свидетельствуют о том, что в La–Ba-манганите образуются крупные ферромагнитные области с зарядовым порядком по типу 1/16. На рис. 1, а символами V отмечены наиболее интенсивные и характерные сверхструктурные узлы типа (2). На рис. 9 приведена картина рассеяния нейтронов, измеренная при 78 К вдоль направления, указанного на рис. 1, а цифрой 2. Рефлексы с полуцелыми индексами (1.5, 0, 2.5), (2.5, 0, 1.5) и являются сверхструктурными рефлексами. Интенсивности сверхструктурных рефлексов данного класса могут иметь как магнитную, так и ядерную составляющую. Магнитная составляющая интенсивности сверхструктурного рефлекса обусловлена тем, что магнитные моменты ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} отличаются между собой на один магнетон Бора. Ядерная составляющая сверхструктурного рефлекса возникает из-за того, что ион Mn^{4+} не искажает окружающего его кислородного октаэдра (поскольку не имеет орбитального момента), а ион Mn^{3+} сильно искажает кислородную ячейку, в которой он находится, за счет взаимодействия ионной $d(z^2)$ -орбитали с решеткой.

В обсуждаемом нами типе зарядового упорядочения магнитный вклад в интенсивность сверхструктурного рефлекса должен быть очень малым, поскольку он пропорционален величине $(\mu_M^{3+} - \mu_M^{4+})^2 / (\cong 16\mu_M^{3+})^2 \cong 0.03\%$. Экспериментальная величина интенсивности сверхструктурных рефлексов на рис. 9 по отношению к ферромагнитной составляющей структурного рефлекса (200) (рис. 5, b) имеет достаточно большую величину $\cong 15\%$. В этой связи следует считать, что сверхструктура (2) имеет ядерное происхождение. Контраст сверхструктуры обусловлен значительным кооперативным эффектом

Яна–Теллера в данном кристалле, что следует из приведенных выше значений интенсивностей всех трех янтеллеровских эффектов.

Обсудим далее возможные физические причины, обуславливающие в кристалле манганита $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ образование крупномасштабных областей зарядового упорядочения. По нашему мнению, основной исходной причиной является относительно большой размер легирующего элемента в данном соединении. Действительно, размер иона Ba превышает линейные размеры ионов La, Ca и Sr приблизительно на 15% [2]. Поскольку ионы Ba, как мы отмечали выше, статистически расположены в подрешетке лантана, в кристаллической решетке манганита становится вероятным существование относительно больших областей, локальный состав которых немного отличается от средней по кристаллу величины 0.05 как в меньшую, так и в большую сторону. Логично в этом плане допустить, что некоторая объемная доля кристаллической решетки отвечает составу $0.0625 = 1/16$. (Оценка величины объемной доли этих областей будет произведена нами в дальнейшем.) Очевидно, что области с повышенной концентрацией Ba^{2+} содержат в себе эквивалентную долю ионов Mn^{4+} . Естественно, что флуктуации избыточных зарядов в областях, отвечающих стехиометрическому составу -0.0625 , энергетически невыгодны, поскольку они обуславливают повышение как кулоновской, так и упругой энергии в этой части кристалла. Если избыточные заряды локализованы (неметаллическая фаза), то должна возникать тенденция к чередованию этих избыточных зарядов с нормальными, т. е. тенденция к зарядовому упорядочению.

Понижение кулоновской энергии в зарядово-упорядоченной подсистеме будет иметь место в том случае, если ионы Mn^{4+} будут преимущественно размещаться в кристалле в одной из восьми позиций Mn^{3+} , ближайших к иону Ba^{2+} . Следует отметить, что величина релаксации кулоновской энергии зависит главным образом от уровня легирования манганита, и в этом отношении соединения $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ являются эквивалентными.

Механизм понижения упругой энергии в зарядово-упорядоченной фазе следует, по нашему мнению, из нейтронных данных, указанных на рис. 9. Конкретно речь идет о небольшом по интенсивности диффузном максимуме в окрестности брегговского рефлекса (202) (на рис. 9 он показан сплошной жирной линией), связанном с образованием в кристалле поперечных смещений ионов относительно направления $[10\bar{1}]$. Длина этих корреляций составляет около 20 \AA . Логично считать, что источником поперечных искажений являются большие по размеру ионы Ba^{2+} , расположенные в ближайшем соседстве с малыми по размеру ионами Mn^{4+} . Эти ионные комплексы должны локально деформировать кристаллическую решетку. При этом поперечные смещения ионов являются энергетически предпочтительными по сравнению с продольными смещениями, поскольку не приводят

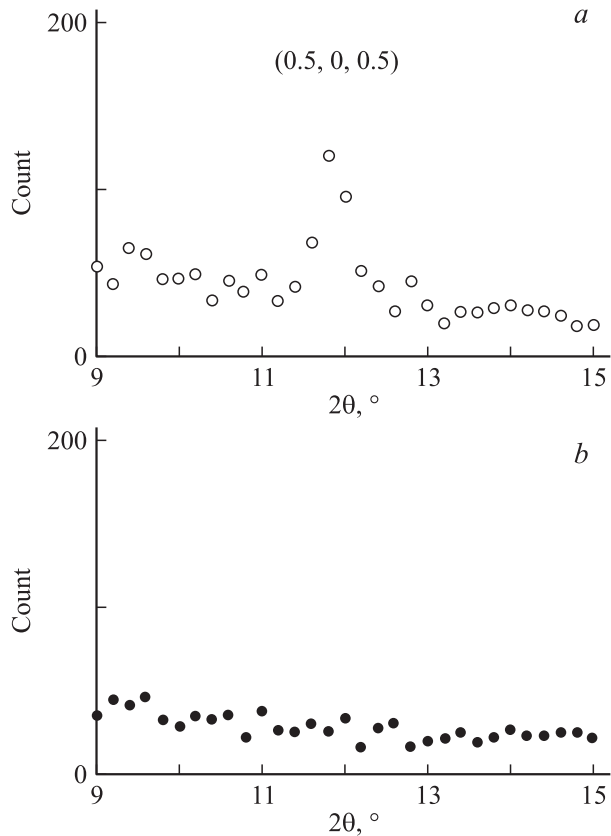


Рис. 10. Сканирование сверхструктурного рефлекса (0.5, 0, 0.5) вдоль направления [101]. $T = 78$ (a) и 140 К (b).

к существенным флуктуациям периодов кристаллической решетки. Подобные механизмы понижения упругой энергии кристалла в окрестности точечных дефектов принято относить в настоящее время к классу эффектов самоорганизации кристаллической решетки [5].

Определим далее основные параметры ферромагнитной зарядово-упорядоченной фазы в кристалле $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. Объемную долю этой фазы (v_F) нетрудно оценить по величинам интенсивностей ферромагнитного и антиферромагнитного рефлексов на рис. 5. Простые расчеты свидетельствуют, что $v_F \cong 13\%$, а средние концентрации ионов Mn^{4+} в ферро- и антиферромагнитных подсистемах составляют 0.0625 и 0.048 соответственно.

Температуру зарядового упорядочения в ферромагнитной подсистеме можно оценить из картин рассеяния нейтронов на рис. 10. На рис. 10, a и b приведены результаты измерений в окрестности сверхструктурного рефлекса (0.5, 0, 0.5), измеренные при 78 и 140 К соответственно. Как видно из рисунка, сверхструктура (2) отсутствует в парамагнитной области кристалла. Однако следует отметить, что по данным упругого рассеяния нейтронов, как правило, определяется завышенное значение температуры зарядового упорядочения. Этот факт обусловлен очень малым временем взаимодействия нейтрона с ядром.

Представляет интерес крупномасштабная топология магнитных фаз в кристаллической решетке La–Ba-манганита. По нашему мнению, она не имеет регулярной формы и во многом аналогична субмикронной структуре, обнаруженной ранее в легированном кристалле $\text{La}_{1-x-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [6]. Средний размер ферромагнитных выделений в [6] составляет $\cong 10^3 \text{ \AA}$. При этом в соответствии с [6] основная масса относительно крупных ферромагнитных образований связана друг с другом узкими ферромагнитными каналами. Эта картина фазового устройства позволяет качественно объяснить сложные температурные зависимости электросопротивления в кристалле $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ и уточнить температуру зарядового упорядочения.

Измерения электросопротивления кристалла проводились в широком температурном интервале вдоль направления [010], которое в нашем кристалле совпадает с основной осью цилиндрического образца. Токковые контакты наносились на плоские грани образца, а потенциальные (зондовые) контакты наносились на две произвольно выбранные точки, расположенные вдоль цилиндрической поверхности образца. Изменяя расстояние между зондовыми контактами и их расположение на цилиндрической поверхности, мы измерили десять зависимостей $\rho(T)$.

Прежде всего отметим, что полученный банк данных позволил уточнить температуру зарядового упорядочения (T_{CO}) кристалла. Она, как мы увидим далее, составляет $T_{CO} = 110 \text{ К}$. Выше T_{CO} все измеренные зависимости $\rho(T)$ хорошо совпадали друг с другом и не зависели от положений зондовых контактов. Напротив, ниже T_{CO} все десять функций $\rho(T)$ были различными. В качестве примера на рис. 11 мы привели только две кривые $\rho(T)$, наиболее сильно различающиеся между собой ниже T_{CO} . Цифрой 1 на рисунке отмечена наиболее типичная зависимость $\rho(T)$. Функции этого типа

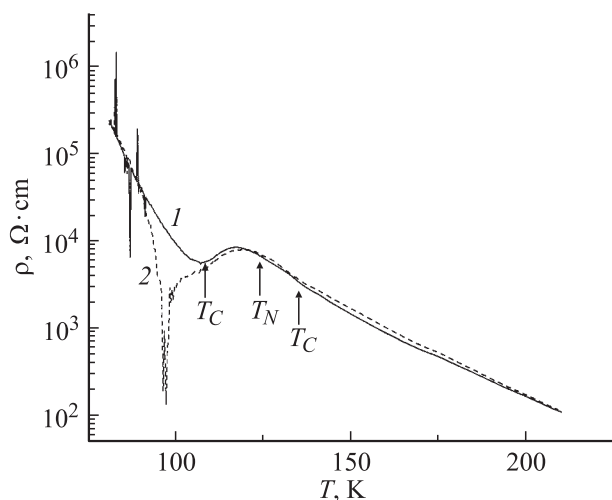


Рис. 11. Различные виды температурных зависимостей электросопротивления в кристалле $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. 1 — типичная зависимость, 2 — редко встречающийся тип кривых.

отличаются друг от друга только положением узких максимумов и минимумов на кривых $\rho(T)$ ниже T_{CO} . Цифрой 2 на рис. 11 отмечен редко встречающийся тип кривых $\rho(T)$ при выбранной нами схеме размещения зондовых контактов на цилиндрической поверхности кристалла $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$.

Итак, полученные с помощью дифракции нейтронов и магнитных измерений представления об электронном фазовом расслоении в La–Ba-соединении необходимо расширить с учетом информации о транспортных свойствах исследуемого кристалла. Для того чтобы объяснить существенно немонотонный характер кривых $\rho(T)$, необходимо предположить, что по мере повышения температуры кристалла не только происходит уменьшение размеров и числа зарядово-упорядоченных областей, но и возрастает подвижность этих областей в пределах металлоподобной ферромагнитной фазы. Другими словами, учет динамики электронного порядка и сильного различия проводимостей ферромагнитной и антиферромагнитной подсистем позволяет качественно понять происхождение особенностей на кривых $\rho(T)$ в кристалле $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$.

5. Заключение

Сформулируем основной итог настоящей работы. В работе последовательно представлены и обсуждаются картины упругого рассеяния нейтронов, результаты магнитных измерений и транспортные свойства слаболегированного кристалла манганита $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$. Впервые получены сильные аргументы в пользу того, что в данном соединении имеет место фазовое расслоение: ниже температуры 110 К в кристалле сосуществуют около 87% антиферромагнитной фазы с концентрацией ионов $\text{Mn}^{4+} = 0.048$ и приблизительно 13% зарядово-упорядоченной по типу $1/16 = 0.0625$ ферромагнитной фазы. Обнаруженное фазовое расслоение манганита является, по-видимому, следствием эффекта самоорганизации кристаллической решетки $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ в окрестности дефектного комплекса $\text{Ba}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$.

Авторы признательны Я.М. Муковскому за предоставление монокристалла и Ю.Г. Чукалкину за полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] F. Moussa, M. Hennion, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **60**, 12 299 (1999).
- [2] M.D. Coey, M. Viret, S. Molnar. *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [3] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **61**, 9513 (2000).
- [4] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Н. Лошкарева, Н.И. Солин. *ФТТ* **45**, 2192 (2003).
- [5] П.А. Селищев. Самоорганизация в радиационной физике. *Видавництво, Киев* (2004). 240 с.
- [6] M. Uchida, S. Mori, C.H. Chen, S.W. Cheong. *Nature* **399**, 560 (1999).