

# Кристаллическая структура и магнитное состояние перовскитов $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$

© А.Е. Теплых, А.Н. Пирогов, А.З. Меньшиков, Г.В. Базуев\*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\* Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 29 марта 2000 г.)

С помощью дифракции рентгеновских лучей и нейтронов, измерений намагниченности и *ac*-восприимчивости проведено исследование кристаллической структуры и магнитного состояния поликристаллических образцов соединений  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  с  $0.1 < x < 0.9$ . Показано, что при замещении ионов марганца ванадием сохраняется орторомбическая кристаллическая структура соединений (пространственная группа *Pnma*). Наблюдаются изменения магнитной структуры от скошенной антиферромагнитной (волновой вектор  $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$  с антиферромагнитными моментами вдоль *a*-оси и ферромагнитной компонентой магнитного момента параллельной *b*-оси) при концентрации ванадия  $x < 0.4$  до коллинеарного антиферромагнитного упорядочения (магнитные моменты параллельны *b*-оси) при  $x > 0.8$  через промежуточное состояние, обладающее свойствами спинового стекла.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 97-02-17315 и программы ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Нейтронные исследования конденсированных сред" (проект № 4).

Обнаружение эффекта гигантского магнитосопротивления в  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  [1] возродило интерес к исследованиям физических свойств манганитов со структурой перовскита. Сейчас интенсивно изучаются манганиты типа  $(R, A)\text{MnO}_{3+\delta}$ , где  $R = \text{La, Pr, Nd}$ ;  $A = \text{Ca, Sr, Ba}$  [2–4]. В них частичное замещение редкоземельного металла щелочноземельным, как и кислородная нестехиометрия, приводит к уменьшению содержания  $\text{Mn}^{3+}$ -ионов и к увеличению количества ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . К настоящему времени установлены основные закономерности изменения кристаллической структуры и магнитного состояния этих манганитов при изменении концентрации  $\text{Mn}^{4+}$ -ионов.

Так, для нестехиометрического манганита  $\text{La}_{1-y}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3+\delta}$  характерно наличие вакансий в катионной подрешетке [2]. Их концентрация и содержание  $\text{Mn}^{3+}$ - и  $\text{Mn}^{4+}$ -ионов определяется условиями синтеза и могут быть оценены по величине  $\delta$  из соотношения  $1 - y = 3/(3 + \delta)$ . При содержании  $\text{Mn}^{4+}$  менее 10% реализуется орторомбическая структура с коллинеарным антиферромагнитным порядком. В этом случае ближайшие магнитные моменты ферромагнитно связаны в плоскостях (010), а плоскости выстроены антиферромагнитно. В интервале концентраций 10–14% имеет место скошенный антиферромагнетизм. Манганиты с концентрацией  $\text{Mn}^{4+}$ -ионов выше 14% могут иметь орторомбическую, ромбоэдрическую или кубическую решетку с ферромагнитным упорядочением спинов ионов марганца.

Однако для полного понимания механизмов, ответственных за структурные и магнитные фазовые переходы в манганитах, необходима также информация об их поведении при изменении концентрации  $\text{Mn}^{3+}$ -ионов, но при сохранении содержания  $\text{Mn}^{4+}$ -ионов. Это достигается

при частичном замещении  $\text{Mn}$ -ионов в  $\text{RMnO}_{3+\delta}$  на ионы другого трехвалентного металла. На таких системах выполнены пока лишь отдельные работы [5,6].

В настоящей работе впервые методами рентгеновской и нейтронной дифракций, а также магнитными измерениями проведено исследование структурного и магнитного состояний соединений системы  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3+\delta}$ . В этой системе ранее изучались лишь крайние составы. В отличие от манганита лантана в ортованадите лантана эффекты кислородной нестехиометрии малы и практически не оказывают влияния на параметры элементарной ячейки и ее объем. Согласно [7], не более 10%  $\text{V}^{4+}$ -ионов допускается в пределах сохранения орторомбической структуры перовскита. При низких температурах ортованадит лантана является антиферромагнетиком [8–10], в котором ближайшие магнитные моменты  $\text{V}^{3+}$ -ионов упорядочены антиферромагнитно в плоскостях (010) и ферромагнитно связаны в плоскостях (100).

Таким образом, в  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3+\delta}$  при малых  $\delta$  крайние составы имеют разные направления антиферромагнитно упорядоченных моментов. Тогда с ростом концентрации  $x$  должен происходить поворот оси антиферромагнетизма от одного направления к другому. Кроме того, при замещении будет изменяться соотношение между ферромагнитным и антиферромагнитным обменными взаимодействиями, что может привести к особенностям на магнитной фазовой диаграмме.

## 1. Образцы и методика исследования

Исходными веществами для синтеза являлись оксиды  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{MnO}_2$  (квалификации чда),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (осч). Оксид лантана предварительно прокаливали на воздухе

при 1173 К. Оксид марганца восстанавливали до  $MnO_2$  прокаливанием на воздухе при 873 К в течение 8 h, а  $V_2O_5$  восстанавливали до  $V_2O_3$  прокаливанием в потоке водорода при 1173 К. Синтез твердых растворов  $LaMn_{1-x}V_xO_3$  с  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$  проводили в вакуумной печи при 1473 К и остаточном давлении  $1.3 \cdot 10^{-3}$  Па. Общее время отжига составляло 72 h. После каждых 24 h отжига образцы тщательно перетирали.

Рентгеноструктурные измерения проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения.

Нейтроннографический эксперимент выполнен на дифрактометре, установленном на горизонтальном канале реактора ИВВ-2М. Монохроматический пучок нейтронов с длиной волны  $\lambda = 1.805 \cdot 10^{-1}$  nm был получен последовательным отражением от деформированного монокристалла Ge (111) и пиролитического графита (004). Измерения проводились в диапазоне температур 4.2–293 К. При расчете рентгено- и нейтроннограмм использована программа "FULLPROF" [11].

Магнитные свойства соединений изучали с помощью магнетометра с вибрирующим образцом в полях до 19 kOe в диапазоне температур от 4.2 до 293 К. Относительная погрешность измерений намагниченности составляла не более 2%. Температурные зависимости  $ac$ -восприимчивости измерялись на частоте 1, kHz при амплитуде магнитного поля  $\approx 10$  Oe.

## 2. Результаты эксперимента и обсуждение

Рентгенограммы всех образцов были измерены при 293 К в интервале углов  $10 < 2\theta < 70$ . Из расчета рентгенограмм получено, что исследованные образцы имеют орторомбическую структуру. Для всех  $x$  параметры элементарной ячейки (установка  $Pnma$ ) приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Параметры орторомбической решетки  $LaMn_{1-x}V_xO_3$ , полученные из данных профильного анализа рентгенограмм, измеренных при температуре 293 К

Состав, $x$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$b/(a\sqrt{2})$	$V, \text{Å}^3$	$R, \%$
0.0 [12]	5.669(1)	7.671(1)	5.523(1)	0.9568	240.188	3.4
0.1	5.661(1)	7.830(1)	5.551(1)	0.9780	246.051	12.8
0.2	5.642(1)	7.859(1)	5.548(1)	0.9849	246.000	6.09
0.3	5.620(1)	7.870(1)	5.559(1)	0.9902	245.871	9.43
0.4	5.617(1)	7.876(1)	5.557(1)	0.9914	245.849	6.71
0.5	5.611(1)	7.877(1)	5.562(1)	0.9927	245.828	5.12
0.6	5.605(1)	7.872(1)	5.562(1)	0.9931	245.410	6.12
0.7	5.589(1)	7.863(1)	5.559(1)	0.9948	244.297	4.61
0.8	5.577(1)	7.857(1)	5.556(1)	0.9962	243.456	5.02
0.9	5.560(1)	7.853(1)	5.553(1)	0.9980	242.598	8.72
1.0 [10]	5.547(4)	7.851(6)	5.553(1)	1.0007	241.830	—

Примечание. Здесь же приведены параметры решетки для крайних составов, взятые из литературы.

Видно, что с ростом концентрации ванадия параметр  $a$  в целом уменьшается; параметр  $b$  сначала увеличивается, достигает максимального значения 7.877 Å при  $x = 0.5$  и затем уменьшается; в направлении  $c$ -оси длина ячейки практически не изменяется. Из сравнения параметров решетки в соединениях  $LaMn_{1-x}V_xO_{3+\delta}$  и в чистом  $LaMnO_{3+\delta}$  видно, что легирование ванадием приводит к заметному росту параметра  $b$ .

Полученные нами значения параметров решетки для образцов системы  $LaMn_{1-x}V_xO_{3+\delta}$  (см. в табл. 1 рентгеновские данные при температуре 293 К и в табл. 2 нейтронные данные при температуре 4.2 К) удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе для крайних составов [2–5,10]. Однако следует отметить, что для всех исследованных нами соединений отношение параметров  $b/(a\sqrt{2})$  изменяется в диапазоне 0.978–0.998, что ближе к соответствующей величине (1.0008) в  $LaVO_3$  [9,10], но несколько отличается от  $b/(a\sqrt{2}) \approx 0.95$  в стехиометрическом  $LaMnO_3$  [2]. Как известно, отклонение этого отношения от единицы обусловлено орторомбическими искажениями в  $LaMnO_3$ . Следовательно, замещение марганца ванадием приводит к уменьшению искажений решетки. По-видимому, это связано с тем, что при таком замещении должен понижаться характерный для  $LaMnO_3$  статический эффект Яна–Теллера из-за уменьшения числа  $Mn^{3+}$ -янтеллеровских ионов.

Уточнение координатных параметров и коэффициентов заполнения позиций было проведено на основании нейтроннографических измерений. В орторомбической решетке (установка  $Pnma$ ) атомы лантана (La) и кислорода (O1) занимают позиции  $4c(x, 1/4, z)$ , кислорода (O2) — позиции  $8d(x, y, z)$  и атомы Mn/V — позиции  $4a(0, 0, 0)$ . Установленные из расчета нейтроннограмм значения структурных параметров приведены в табл. 2. Эти значения близки к полученным в [12] для  $LaMnO_{3+\delta}$ . Данные о координатных параметрах и коэффициентах заполнения для другого крайнего состава системы  $LaMn_{1-x}V_xO_{3+\delta}$  в литературе отсутствуют.

Из табл. 2 видно, что кислородная нестехиометрия в соединениях  $LaMn_{1-x}V_xO_{3+\delta}$  с  $x \leq 0.3$  составляет  $\delta \approx 0.06$ , что дает содержание ионов  $Mn^{4+}$  порядка 12%. Такая концентрация ионов  $Mn^{4+}$  наблюдается в манганите лантана, имеющем при низких температурах, помимо антиферромагнитной, также и значительную величину ферромагнитной компоненты магнитного момента [12]. Поэтому можно ожидать, что и в исследуемых здесь соединениях, по крайней мере при малых концентрациях ванадия, реализуется магнитное упорядочение подобного типа.

Для установления магнитной структуры, величины магнитных моментов на Mn- и V-атомах и построения магнитной фазовой диаграммы были выполнены нейтроннографические исследования и магнитные измерения при температурах от 4.2 до 293 К.

По виду нейтроннограмм, полученных нами при 4.2 К, исследованные образцы можно условно разделить на

**Таблица 2.** Структурные параметры при 293 К для изотропного интегрального теплового фактора  $0.5 \text{ \AA}^{-2}$ .

$x$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$x, \text{La}$	0.5471(14)	0.5446(04)	0.5418(05)	0.5402(06)	0.5364(04)	0.5365(05)	0.5333(06)	0.5302(08)	0.5301(12)
$z, \text{La}$	0.008(27)	0.0082(08)	0.0060(11)	0.0087(11)	0.0081(08)	0.0056(10)	0.0058(12)	0.0056(15)	0.0041(30)
$n, \text{La}$	0.98(1)	0.99(1)	0.98(1)	1.00(1)	1.00(1)	1.00(1)	0.99(1)	0.99(1)	0.99(1)
$x, \text{O1}$	-0.0148(20)	-0.0168(06)	-0.0163(08)	-0.0162(09)	-0.0157(06)	-0.0172(08)	-0.0169(09)	-0.0170(12)	-0.0157(18)
$z, \text{O1}$	-0.0854(28)	-0.0848(09)	-0.0805(11)	-0.0776(14)	-0.0745(10)	-0.0749(14)	-0.0710(15)	-0.0629(18)	-0.0615(35)
$n, \text{O1}$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
$x, \text{O2}$	0.3017(16)	0.2971(04)	0.2950(06)	0.2938(06)	0.2918(04)	0.2934(06)	0.2926(06)	0.2913(08)	0.2874(24)
$y, \text{O2}$	0.0403(13)	0.0409(04)	0.0402(05)	0.0408(06)	0.0416(04)	0.0413(06)	0.0422(06)	0.0432(07)	0.0434(13)
$z, \text{O2}$	0.2137(18)	0.2170(05)	0.2187(6)	0.2151(08)	0.2148(05)	0.2165(06)	0.2176(09)	0.2188(11)	0.2196(13)
$n, \text{O2}$	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
$n, \text{Mn/V}$	0.98(2)	0.99(1)	0.98(2)	1.00(1)	1.00(1)	1.00(1)	0.99(1)	0.99(1)	0.99(1)
$\delta$	0.067	0.061	0.055	0.00	0.00	0.00	0.027	0.006	0.015
$a, \text{ \AA} (4.2\text{K})$	5.656(1)	5.644(1)	5.629(1)	5.621(1)	5.607(1)	5.597(1)	5.985(1)	5.581(1)	5.579(1)
$b, \text{ \AA} (4.2\text{K})$	7.827(1)	7.842(1)	7.862(1)	7.870(1)	7.859(1)	7.858(1)	7.855(1)	7.846(1)	7.825(1)
$c, \text{ \AA} (4.2\text{K})$	5.544(1)	5.548(1)	5.550(1)	5.554(1)	5.555(1)	5.547(1)	5.550(1)	5.551(1)	5.548(1)
$M_x (\text{AF}), \mu_B$	1.7(1)	0.9(1)	0.4(2)	—	—	—	—	—	1.1(2)
$M_y (\text{F}), \mu_B$	1.3(1)	1.4(1)	0.6(2)	—	—	—	—	—	—
$\langle M \rangle, \mu_B$	2.2(1)	1.6(1)	0.7(2)	—	—	—	—	—	1.1(2)
$T_N$	100(5)	< 78	< 78	—	—	—	—	—	$\approx 120$
$R_N, \%$	7.7	4.4	4.2	5.2	3.6	3.8	5.5	5.8	6.1
$R_M, \%$	14.6	21.0	30.0	—	—	—	—	—	30.5

Примечание. Значения  $\delta$  приведены для экспериментальных значений заполнений без учета погрешности. Проекция магнитного момента и параметры решетки при 4.2 К ( $B = 0.1 \text{ \AA}^{-2}$ ) для  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ,  $M_x$  и  $M_y$  антиферромагнитная и ферромагнитная проекции магнитного момента Mn/V соответственно. В скобках даны стандартные отклонения для последних значащих цифр.

три группы. Характерные для каждой группы нейтронограммы показаны на рис. 1. Одну группу образуют составы с  $x = 0.1, 0.2$  и  $0.3$ . Нейтронограммы этих составов содержат антиферромагнитный рефлекс на угле  $2\Theta = 13.2^\circ$ . На образцах второй группы с  $0.4 < x < 0.9$  нами не обнаружено когерентного магнитного рассеяния. Состав с  $x = 0.9$  образует третью группу образцов. На нейтронограмме этого образца имеется антиферромагнитный рефлекс при угле  $2\Theta = 18.5^\circ$ . Фрагменты нейтронограмм, содержащие рефлексы на углах  $2\Theta = 13.2$  и  $18.5^\circ$ , представлены на рис. 2. Хорошо видно изменение углового положения и интенсивности основного антиферромагнитного рефлекса с ростом концентрации ванадия.

Из расчета нейтронограмм установлено, что для составов с  $x = 0.1-0.3$  и  $0.9$  параметры магнитной и кристаллической ячеек совпадают, следовательно, волновой вектор магнитной структуры равен  $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$ . Возможные варианты магнитного упорядочения с  $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$  в соединениях  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3+\delta}$  были рассчитаны с помощью симметричного анализа магнитных структур. В этих соединениях магнитные ионы занимают лишь одну позицию  $4a$ . Для нее состав магнитного представления с  $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$  имеет следующий вид [13]:

$$d_M = 3\tau_1 + 3\tau_3 + 3\tau_5 + 3\tau_7,$$

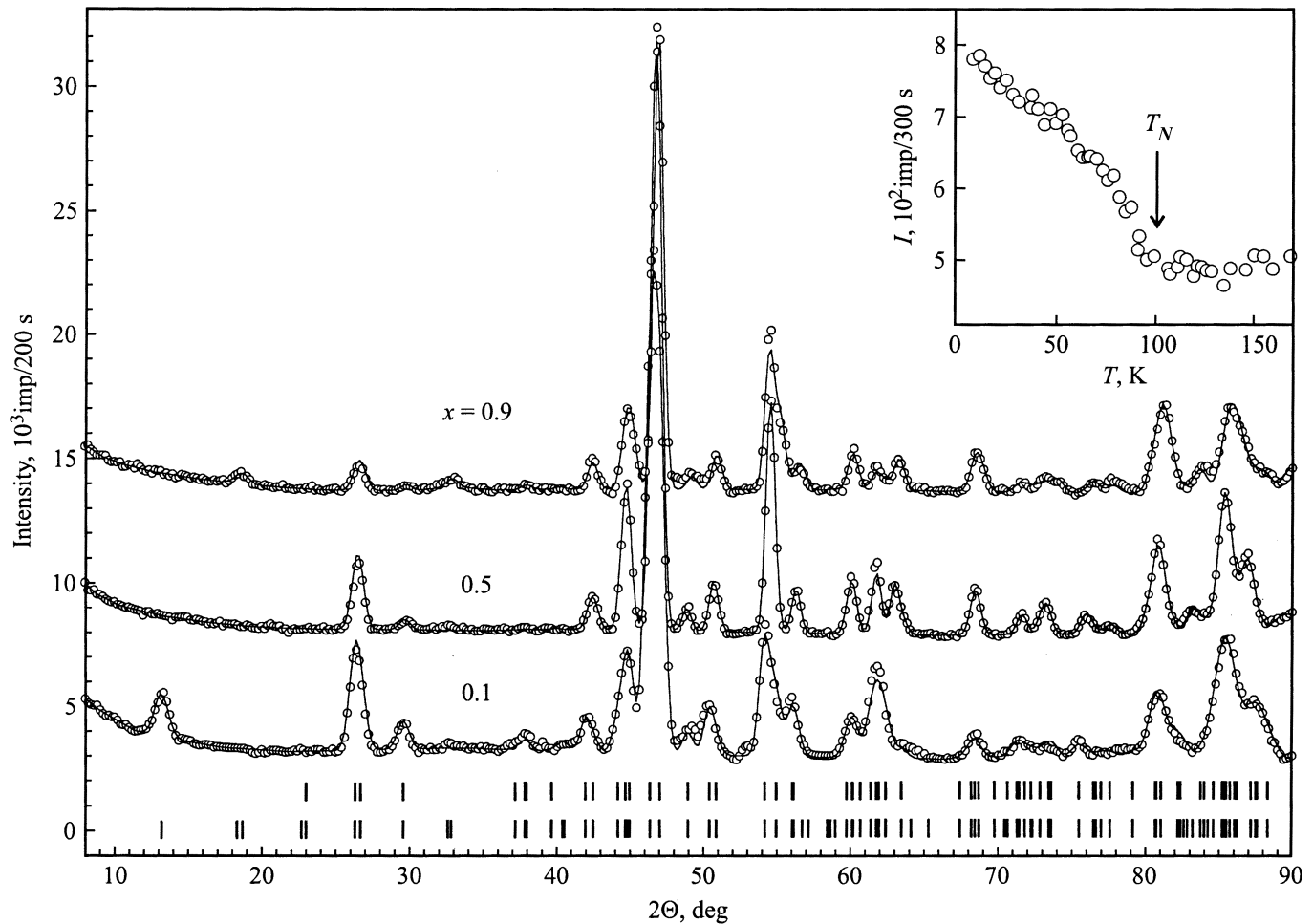
где  $\tau_1, \dots, \tau_7$  — неприводимые представления пространственной группы  $Pnma$ . Базисные функции неприводимых представлений, входящих в состав магнитного

представления для группы  $Pnma$ , были приведены в табл. 1 работы [12]. Смешивая несколько неприводимых представлений, можно получить все допустимые симметрии решетки магнитные структуры.

Для разных вариантов смешивания были рассчитаны нейтронограммы. Из сравнения расчетных нейтронограмм с экспериментально полученными для составов  $x = 0.1-0.3$  и  $0.9$  установлено, что минимальное значение  $R_{\text{mag}}$ -фактора сходимости достигается при следующих условиях. Магнитная структура соединений с  $x = 0.1-0.3$  описывается суперпозицией повторяющихся представлений  $\tau'_3 + \tau_3$ . Представление  $\tau'_3$  соответствует антиферромагнитному упорядочению вдоль  $a$ -оси, а представление  $\tau_3$  — ферромагнитному вдоль оси  $b$ . Величины ферро- и антиферромагнитных компонент магнитного момента иона даны в табл. 2. В ней значения компонент относятся к "серому"  $3d$ -иону, занимающему позицию  $4a$ . Видно, что замещения ионов марганца ванадием приводит в составах с  $0.1 \leq x \leq 0.3$  к довольно резкому уменьшению момента.

Дальнейшее увеличение концентрации ванадия (до  $x = 0.9$ ) приводит к исчезновению упорядоченного магнитного момента. Как отмечалось выше, в соединениях с  $0.4 \leq x \leq 0.8$  дальний магнитный порядок отсутствует по крайней мере при  $T \geq 4.2$  К.

Для образца с  $x = 0.9$  минимальное значение  $R_{\text{mag}}$ -фактора достигалось в случае описания магнитной структуры неприводимым представлением  $\tau''_5$ . Этому представлению соответствует антиферромагнитное упорядо-

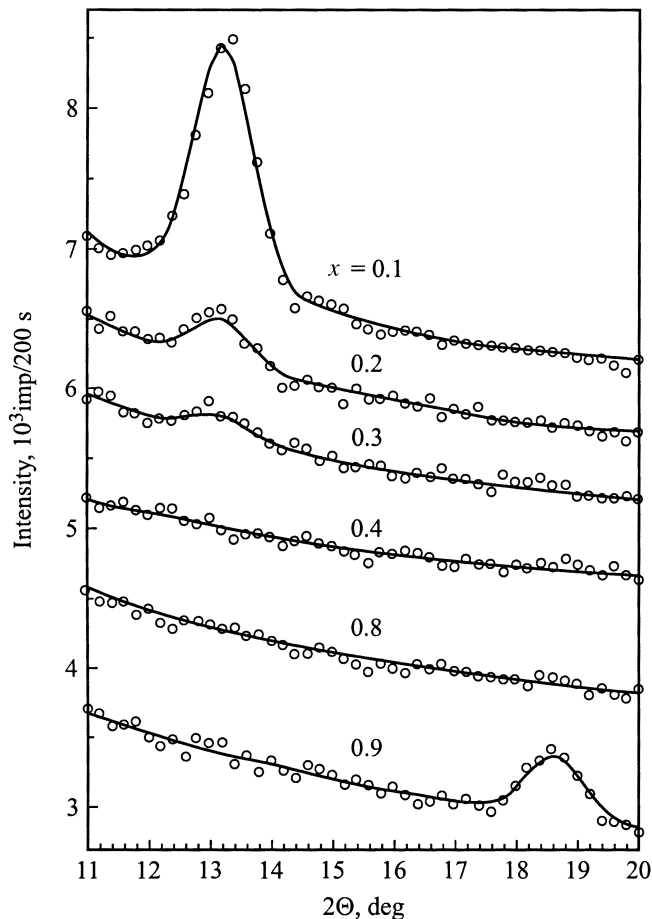


**Рис. 1.** Нейтронogramмы орторомбической фазы перовскитов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  при температуре 4.2 К для составов  $x = 0.1, 0.5$  и  $0.9$ . Линии — расчет суммарной интенсивности (ядерной и магнитной по предложенным моделям), светлые кружки — экспериментальные точки. Штрихи под нейтронogramмами соответствуют угловому положению ядерных (верхние) и магнитных (нижние) рефлексов. На врезке приведена температурная зависимость пиковой интенсивности антиферромагнитного рефлекса  $(010)_M$  ( $2\theta = 13.2^\circ$ ) для состава  $x = 0.1$

чение вдоль  $b$ -оси. Величина момента дана в табл. 2. Отметим, что в составе с  $x = 0.9$  не только ориентация моментов относительно кристаллографических осей, но и взаимная ориентация моментов отлична от наблюдаемой в составах с  $0.1 < x < 0.3$ . В образце с  $x = 0.9$  моменты ближайших ионов ферромагнитно связаны внутри плоскостей типа  $(001)$  и антиферромагнитно между этими плоскостями, тогда как в составах с  $0.1 < x < 0.3$  имеет место обратная ситуация.

Для определения температуры Нееля  $T_N$  образца с  $x = 0.1$  были проведены измерения пиковой интенсивности  $I_{(010)}$  магнитного рефлекса  $(010)$ , которая приведена на вставке рис. 1. Видно, что рефлекс исчезает при температуре  $T_N = (100 \pm 5)$  К. Для составов  $x = 0.2, 0.3$  определить значение температуры Нееля не удалось из-за малой величины интенсивности антиферромагнитного рефлекса. Для состава  $x = 0.9$  значение температуры Нееля, равное  $\approx 120$  К, оценено из величин интенсивности антиферромагнитного рефлекса при 4.2 и 78 К.

Для конкретизации данных о магнитном состоянии соединений  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  и построения магнитной фазовой диаграммы были проведены подробные измерения температурных зависимостей намагниченности  $\sigma$  (восприимчивости  $\chi$ ) после охлаждения образцов без магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле (FC). На рис. 3 приведены температурные зависимости намагниченности и статической восприимчивости для состава  $x = 0.6$ . Видно, что для данного образца характерно необратимое поведение намагниченности. Ниже некоторой температуры  $T_f$ , которая с увеличением поля сдвигается в сторону низких температур, кривые намагниченностей  $\sigma_{\text{ZFC}}$  и  $\sigma_{\text{FC}}$  не совпадают. Значения температур замерзания  $T_f$ , полученные при измерениях намагниченности, в пределе малых полей совпадают с пиком на температурной зависимости  $ac$ -восприимчивости. На этом рисунке приведена также температурная зависимость обратной восприимчивости, измеренная в магнитном поле 16 кОе, экстраполирующая которой на нулевое значение дает парамагнитную температуру Кюри ( $\Theta_P$ ). Как следует



**Рис. 2.** Фрагменты нейтронограмм при температуре 4.2 К для составов  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.8$  и  $0.9$ . Приведены экспериментальные точки (светлые кружки) и расчетная по предложенным моделям кривая.

из закона Кюри–Вейса для температурной зависимости парамагнитной восприимчивости,  $\Theta_P$  является параметром, который определяет преимущественный характер обменной связи между магнитоактивными атомами. Положительные парамагнитные точки Кюри характерны для ферромагнитной обменной связи между спинами или магнитными кластерами. Нулевые или отрицательные значения парамагнитной температуры Кюри характерны для систем с отсутствием ферромагнитных взаимодействий. Аналогичные температурные зависимости намагниченности и восприимчивости присущи всем исследованным соединениям, и в табл. 3 приведены значения полученных температур  $T_f$  и  $\Theta_P$  для исследованных составов. Из значений  $\Theta_P$  видно, что в составах с  $x > 0.8$  антиферромагнитное взаимодействие является преобладающим.

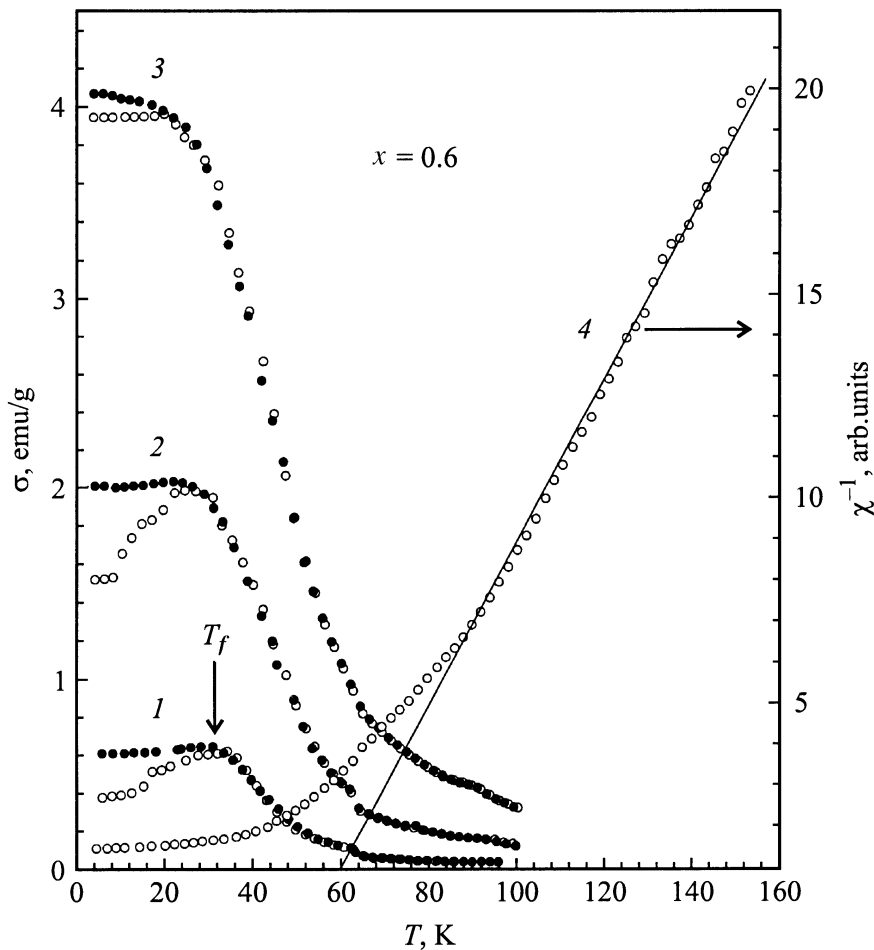
На рис. 4 приведены полевые зависимости удельной намагниченности для исследованных соединений при температуре 4.2 К после охлаждения без магнитного поля. Видно, что для всех соединений, за исключением  $x = 0.1$  и  $0.9$ , полевые зависимости напоминают кривые

ланжевенского типа, которые характерны либо для систем с большой анизотропией, либо для суперпарамагнетиков. Для  $x = 0.1$  зависимость ближе к ферромагнитному типу, однако с большим значением восприимчивости парапроцесса. При  $x = 0.9$  намагниченность линейно зависит от величины приложенного поля. Определение величины спонтанной намагниченности  $\sigma_0$  при 4.2 К путем линейной экстраполяции кривых намагничивания к нулевому полю затруднено из-за отсутствия ярко выраженного линейного участка  $\sigma(H)$ , за исключением состава  $x = 0.1$ . Поэтому значения  $\sigma_0$  определяли методом, аналогичным методу термодинамических коэффициентов Белова–Аррота. Для этого были построены кривые  $\sigma^2 = f(H/\sigma)$  при 4.2 К для всех исследованных соединений. Экстраполяция на нулевое поле позволила определить значения спонтанной намагниченности  $\sigma_0$  и вычислить по ним средний ферромагнитный момент, приходящийся на "серый" атом, находящийся в позиции марганца (см. табл. 3). Этот метод позволяет также определить критическую концентрацию исчезновения ферромагнитного параметра порядка в ряду соединений. Она определяется равенством нулю параметра  $a$  уравнения Белова–Аррота  $a + b\sigma^2 = H/\sigma$ . Было определено, что при  $x < 0.4$  основное магнитное состояние соединений характеризуется присутствием ферромагнитного параметра порядка. Температура перехода ферромагнитной компоненты в парамагнитное состояние  $T_c$  (см. табл. 3) определялась методом термодинамических коэффициентов из-за отсутствия в этих соединениях характерной для кинк-метода ступеньки на температурных зависимостях намагниченности, измеренной в малых полях.

Как видно из табл. 2 и 3, при  $x < 0.4$  соединения имеют спонтанную намагниченность, а ферромагнитная компонента магнитного момента сравнима по величине с антиферромагнитной. Поскольку ферро- и антиферромагнитное упорядочения для этих составов описываются одним неприводимым представлением, то им соответствует один обменный мультиплет. Тогда основному состоянию магнетика будет соответствовать структура с моментами, имеющими как  $\tau_3$ -ферромагнитную, так и  $\tau_3'$ -антиферромагнитную составляющие. Поэтому следует считать, что в составах с  $x \leq 0.3$  реализуется неколлинеарная магнитная структура — скошенный антиферро-

**Таблица 3.** Характеристики магнитного состояния  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ , полученные из магнитных измерений

$x$	$\sigma_0, \text{emu/g}$	$\mu, \mu_B$	$\Theta_P, \text{K}$	$T_f, \text{K}$	$T_c, \text{K}$
0.1	19.6(5)	0.9(1)	110	33	100(5)
0.2	16.7(5)	0.7(1)	85	32	65(5)
0.3	9.5(5)	0.4(1)	80	26	30(10)
0.4	—	—	75	25	—
0.5	—	—	65	26	—
0.6	—	—	60	26	—
0.7	—	—	40	28	—
0.8	—	—	0	30	—
0.9	—	—	-125	32	—

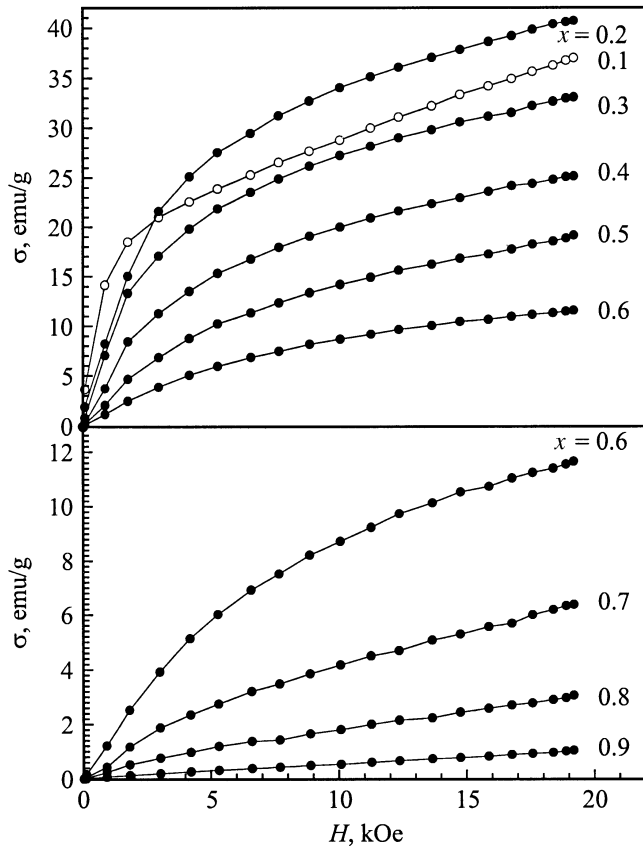


**Рис. 3.** Температурные зависимости обратимой  $\sigma_{FC}$  (темные кружки) и необратимой  $\sigma_{ZFC}$  (светлые кружки) намагниченностей в соединении  $\text{LaMn}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{O}_3$ , измеренные в полях, кОе: 1 — 0.3, 2 — 1.2, 3 — 3.0. Стрелкой указано значение температуры замерзания  $T_f$ , полученное из данных  $ac$ -восприимчивости. 4 — температурная зависимость обратной восприимчивости, измеренная в поле 16 кОе. Прямая линия — линейная экстраполяция обратной восприимчивости на ось температур для определения значения парамагнитной точки Кюри  $\Theta_p$ .

магнетик. Тем более что температура Нееля, определенная из нейтронографических данных в пределах точности измерений для состава  $x = 0.1$  совпала с температурой Кюри, определенной магнитным методом. В табл. 2 значения модуля момента  $\langle \mu \rangle$  приведены именно для этого состояния. Значения ферромагнитного момента, полученные из магнитных измерений (см. табл. 3), имеют несколько заниженные значения, возможно, по причине недостижимости истинного насыщения в поле 19 кОе. Если учесть, что в  $\text{LaMnO}_3$  величина  $\langle \mu \rangle$  составляет  $3.5\text{--}3.8 \mu_B$ , то из табл. 2 и 3 видно, что замещение ионов Mn на ионы V приводит к уменьшению момента на  $3d$ -ионе, значительно более сильному, чем следует ожидать при простом разбавлении марганцевой подрешетки. Это может происходить по следующим причинам. Как показано, например, в [14], в системе скошенных спинов могут возникать локальные спиновые искажения. Они формируют кластеры вокруг ионов, которые нарушают периодичность распределения ионов по узлам решетки.

В нашем случае соединений  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  ванадий замещает марганец случайным образом, что приводит к фрустрациям для Mn-ионов. Нарушение соотношения между  $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$  ферромагнитными и  $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{3+}$  антиферромагнитными взаимодействиями приведет к локальному искажению спиновой структуры вокруг V-иона. Кроме того,  $\text{V}^{3+}$ -ион имеет магнитный момент, предпочтительная ориентация которого отличается от таковой для момента  $\text{Mn}^{3+}$ -иона и обменное взаимодействие между Mn и V, возможно, имеет разные знаки в зависимости от электронной конфигурации ионов. Это может обуславливать появление случайных магнитных полей, разрушающих дальний магнитный порядок в матрице сильнее, чем при допировании немагнитными ионами.

Для подобных систем характерны свойства, типичные для спиновых стекол, в частности необратимое поведение намагниченности ниже температуры  $T_f$ . Вероятно, магнитное состояние соединений с  $0.1 \leq x \leq 0.3$  является двухфазным. В одной фазе существует дальний



**Рис. 4.** Кривые намагничивания для соединений  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  для различных составов  $x$  при температуре 4.2 К, охлажденных без магнитного поля.

магнитный порядок (скошенный антиферромагнетизм), в другой реализуется состояние спинового стекла. Можно оценить объем образца, занятого первой фазой, если предположить, что момент Mn-иона равен  $4 \mu_B$  и выполняется закон смешения. Тогда при температуре 4.2 К в составе с  $x = 0.1$  область с дальним магнитным порядком занимает всего лишь около 60% объема образца.

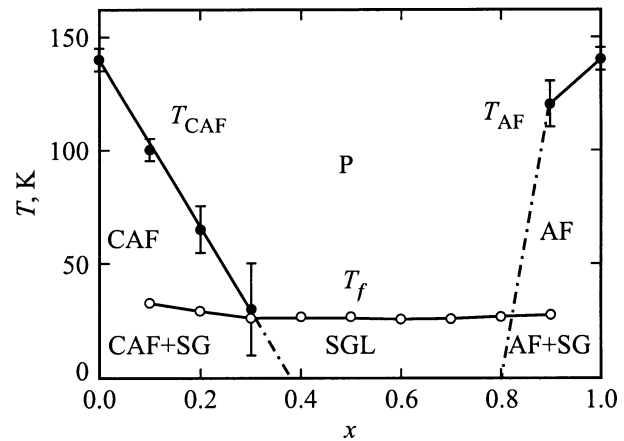
В последнее время широко обсуждается способ существования различных магнитных фаз в перовскитах — фазовая сегрегация [15]. Идея заключается в том, что ионы марганца с различными орбитальными состояниями сегрегируются на разных расстояниях. Это приводит к неоднородному основному магнитному состоянию, внутренне присущему перовскитам, которое сильно изменяется под воздействием внешнего магнитного поля. Это описание предполагает наличие трех магнитных фаз: антиферромагнитной, ферромагнитной и спинстеклоподобной, которые отличаются значениями параметров решетки и их температурными изменениями. Однако значения таких изменений лежат за пределами точности наших измерений.

Отсутствие когерентных магнитных рефлексов и данных магнитных измерений указывают на нулевую величину спонтанной намагниченности в соединениях с  $0.4 \leq x \leq 0.8$  при 4.2 К. Здесь возможно только

существование ближнего как антиферромагнитного, так и ферромагнитного порядка. Наличие областей ближнего магнитного порядка, которые блокируются ниже температуры  $T_f$ , приводит к существованию основного магнитного состояния в форме кластерного спинового стекла (см., например, [16]).

Дальнейшее увеличение концентрации до  $x = 0.9$  вызывает возникновение дальнего магнитного порядка с антиферромагнитным упорядочением, подобным наблюдаемому ранее в  $\text{LaVO}_3$  [8,9]. На это указывает линейный характер полевой зависимости намагниченности и величина парамагнитной температуры Кюри. В  $\text{LaMn}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_3$  величина магнитного момента V-иона составляет  $1.2 \mu_B$  (если считать Mn-ионы немагнитными), что близко к значению  $1.3 \mu_B$ , найденному в  $\text{LaVO}_3$  [8]. В то же время для  $\text{V}^{3+}$ -иона ожидаемая величина спинового момента равна  $2 \mu_B$ . Это различие можно объяснить существованием в составах с  $x = 0.9$  и 1.0 областей без дальнего магнитного порядка, которые проявляются в эффектах необратимости намагниченности ниже  $T_f$ . Не исключено также, что в этих составах антиферромагнитное упорядочение сопровождается электронным переходом, приводящим к заметному понижению локализованного магнитного момента на V-ионах.

В отличие от рассмотренного выше случая, когда представлениям  $\tau_3$  и  $\tau'_3$  соответствовал один обменный мультиплет, неприводимые представления  $\tau_3$  и  $\tau_5$ , описывающие магнитные структуры крайних по составу соединений при  $x = 0.1$  и 0.9 порождают два отдельных мультиплета, вырожденных по обменной энергии состояний. Поэтому при смешивании таких представлений будет реализоваться на однофазное состояние с неколлинеарной магнитной структурой, а состояние с двумя фазами, имеющими разные магнитные структуры. Границы существования этих фаз в нашем случае не пересекаются, поэтому концентрационный магнитный фазовый переход от одного типа магнитной структуры к другому происходит не посредством спиновой переориентации,



**Рис. 5.** Магнитная фазовая диаграмма системы соединений  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ . P — парамагнетик, CAF — скошенный антиферромагнетик, AF — антиферромагнетик, SGL — состояние спинстеклоподобного типа.

а через состояние с отсутствием дальнего магнитного порядка.

В заключение приведем магнитную фазовую диаграмму (рис. 5) орторомбических перовскитов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ , на которой даны температуры Нееля и температуры замораживания спинстекольного состояния. Температура  $T_{\text{CAF}}$  приведена по совокупным данным нейтронографических и магнитных измерений. На диаграмме указаны области существования дальнего магнитного и спинстекольного порядка, а также области сосуществования магнитных фаз.

Таким образом, в настоящей работе впервые исследованы кристаллическая структура и магнитное упорядочение в соединениях  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3+\delta}$ . Нестехиометрия по кислороду имеет наибольшую величину в соединениях с  $0.1 \leq x \leq 0.3$  и равна примерно 0.06. При  $T \leq 300$  К все соединения имеют орторомбическую структуру с близкими значениями параметров  $b/\sqrt{2}$  и  $c$ , что указывает на уменьшение орторомбических искажений при допировании манганита лантана ванадием. Дальний магнитный порядок реализуется лишь в составах с  $x \leq 0.3$  и  $x = 0.9$ . При этом магнитная структура составов с  $x \leq 0.3$  описывается суммой неприводимых представлений  $\tau'_3 + \tau_3$ , что соответствует скошенной антиферромагнитной структуре (волновой вектор  $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$ ) с антиферромагнитными моментами вдоль  $a$ -оси и ферромагнитной компонентой магнитного момента, параллельной  $b$ -оси. Для состава  $x = 0.9$  лучшее описание достигается представлением  $\tau''_5$ , которое соответствует антиферромагнитному упорядочению с магнитными моментами, параллельными  $b$ -оси. Соединения переходной области составов с  $0.4 < x < 0.9$  показывают отсутствие дальнего магнитного порядка при 4.2 К. Здесь основное магнитное состояние имеет свойства, характерные для кластерных спинстекольных систем.

Авторы выражают признательность И.Ф. Бергеру и А.Е. Карькину за проведение измерений намагниченности и  $ac$ -восприимчивости.

## Список литературы

- [1] M. McCormack, S. Jin, T.H. Tiefel, R.M. Fleming, J.M. Philips, R. Ramesh. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3044 (1994).
- [2] H.C. Nguen, J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **B52**, 324 (1995). J.Topfer, J.B. Goodenough. *Chem. Mater.* **9**, 6 (1997).
- [3] R. Mahendiran, S.K. Tiwary, A.K. Raychaundhuri, T.V. Ramakrishnan. *Phys. Rev.* **B53**, 6, 3348 (1996).
- [4] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev.* **B54**, 21, 15 149 (1996).
- [5] V.I. Voronin, A.E. Karkin, A.N. Petrov, A.N. Pirogov, V.A. Cherepanov, A.E. Teplykh, E.A. Filonova. *Physica* **B234–236**, 710 (1997).
- [6] B.A. Jacqueline, A. Elemans, B. Van Laar, K.P. Van der Veen, B.O. Loopstra. *J. Sol. State Chem.* **3**, 238 (1971).
- [7] B.C. Tofield, W.R. Scott. *J. Sol. State Chem.* **10**, 183 (1974).
- [8] В.Г. Зубков, Г.В. Базуев, В.А. Переляев, Г.А. Швейкин. *ФТТ* **15**, 1610 (1973).
- [9] В.Г. Зубков, Г.В. Базуев, Г.П. Швейкин. *ФТТ* **18**, 2002 (1975).
- [10] В. Базуев, Г.П. Швейкин. Сложные оксиды элементов с достраиваемыми  $d$ - и  $f$ -оболочками. Наука, М. (1985). 239 с.
- [11] J. Rodrigues-Carvajal. *Physica* **B192**, 55 (1993).
- [12] А.Н. Пирогов, А.Е. Теплых, В.И. Воронин, А.М. Балагуров, В.Ю. Помякушин, В.В. Сиколенко, А.Н. Петров, В.А. Черепанов, Е.А. Филонова. *ФТТ* **41**, 103 (1999).
- [13] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). 311 с.
- [14] P.-G. de Gennes. *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [15] P.G. Radaelli, D.N. Argyriou, J.F. Mitchell, S.-W. Cheong. 2<sup>nd</sup> Eur. Conf. on Neutron Scattering. Conference Programme and Abstracts. Budapest, Hungary (1999). P. 177.
- [16] Вик.С. Доценко. *УФН* **165**, 5, 481 (1995).