

Новые функциональные материалы $AC_3V_4O_{12}$ (Обзор)

А.Н. Васильев¹, О.С. Волкова^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119992, Россия

²Институт радиотехники и электроники РАН, г. Москва, 125009, Россия
E-mail: anvas2000@yahoo.com

Статья поступила в редакцию 21 ноября 2006 г.

Дан обзор физических свойств перовскитов типа $AC_3V_4O_{12}$, структура которых производна от простых перовскитов ABO_3 . Позиция А претерпевает сильные структурные искажения и расщепляется на две новых позиции А и С. В структуре $AC_3V_4O_{12}$ в икосаэдрическом окружении А могут находиться вакансии, а также любые катионы большого радиуса независимо от их зарядового состояния Na^+ , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} , Ln^{3+} , Nd^{4+} . Позиция С в квадратном окружении кислорода может быть занята только ян-теллеровскими катионами Cu^{2+} и Mn^{3+} . В позиции В в октаэдрическом окружении могут находиться ионы как переходных, так и непереходных металлов Mn^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Ge^{4+} , Ru^{4+} , Ir^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} . Некоторые представители семейства сложных перовскитов обладают свойствами, характерными для систем с тяжелыми фермионами; в этих материалах реализуются как коллинеарные, так и неколлинеарные магнитные структуры с высокими температурами упорядочения; наблюдается туннельное магнитосопротивление и высокая диэлектрическая проницаемость. Многообразие и уникальные свойства указанных материалов делают их привлекательными для практических приложений.

Дано огляд фізичних властивостей перовскітів типу $AC_3V_4O_{12}$, структура яких похідна від простих перовскітів ABO_3 . Позиція А зазнає сильні структурні перекручування й розщеплюється на дві нових позиції А та С. У структурі $AC_3V_4O_{12}$ в ікосаедричному оточенні А можуть перебувати вакансії, а також будь-які катіони великого радіуса незалежно від їхнього зарядового стану Na^+ , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} , Ln^{3+} , Nd^{4+} . Позиція С у квадратному оточенні кисню може бути зайнятою тільки ян-теллерівськими катіонами Cu^{2+} та Mn^{3+} . У позиції В в октаедричному оточенні можуть перебувати іони як перехідних, так і неперехідних металів Mn^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Ge^{4+} , Ru^{4+} , Ir^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} . Деякі представники ряду складних перовскітів мають властивості, які характерні для систем з важкими ферміонами; у цих матеріалах реалізуються як колінеарні, так і неколінеарні магнітні структури з високими температурами впорядкування; спостерігається тунельний магнітоопір та висока діелектрична проникність. Різноманіття та унікальні властивості зазначених матеріалів роблять їх привабливими для практичних додатків.

PACS: **75.30.-m** Характерные свойства магнитоупорядоченных материалов;
75.47.Gk Колоссальное магнитосопротивление;
81.05.-t Специфичные материалы: изготовление, обработка, испытание, анализ.

Ключевые слова: перовскиты, ян-теллеровские катионы, коллинеарные и неколлинеарные магнитные структуры.

Содержание

1. Введение.	1182
2. Материнские соединения AMn_7O_{12}	1183
2.1. $NaMn_7O_{12}$	1183
2.2. $CaMn_7O_{12}$	1185
2.3. $LaMn_7O_{12}$	1189

3. Эволюция магнитных и транспортных свойств в $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{12}$	1189
3.1. $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	1189
3.2. $\text{CaCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{12}$	1193
4. Магнетизм и отрицательное магнитосопротивление в $\text{ACu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, A = Y, Ln, Nd	1194
5. Электронные корреляции в $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, A = Na, Ca, La и $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$	1198
6. Гигантская диэлектрическая проницаемость в $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1202
7. Заключение	1203
Литература	1203

1. Введение

Исследования металлооксидных соединений, содержащих элементы структуры перовскита, занимают центральное место в физике твердого тела, поскольку именно в таких объектах реализуются самые разнообразные типы магнитного упорядочения, наблюдаются гигантская диэлектрическая проницаемость и магнитоэлектрический эффект, имеет место высокотемпературная сверхпроводимость и колоссальное магнитосопротивление. В перовскитах ABO_3 катионы переходных металлов в кислородном окружении BO_6 образуют каркас кристаллической структуры из связанных по вершинам октаэдров. Катионы А заполняют пустоты этой структуры и обеспечивают зарядовое равновесие. Ян-теллеровские ионы в позиции В перовскита сильно искажают его кристаллическую структуру, что сопровождается орбитальным упорядочением. Магнитные свойства перовскитов в основном определяются обменными взаимодействиями переходных металлов В–О–В. В случае, когда позиция А занята магнитоактивными ионами редкоземельных металлов, некоторую роль в формировании магнитного порядка в перовскитах играют А–О–В взаимодействия.

Химические замены в любой из позиций перовскитов приводят к кардинальному изменению их физических свойств. Прежде всего это касается неизовалентных замещений. Так, частичные замещения трехвалентных ионов редкоземельных металлов на двухвалентные ионы щелочноземельных металлов сопровождаются изменением степени окисления переходного металла. В этой ситуации наряду со сверхобменом через кислород проявляются другие механизмы обменного взаимодействия, например, двойной обмен. Усложнение катионного состава приводит к смене типа магнитного упорядочения и появлению таких интересных эффектов, как колоссальное магнитосопротивление. При замене половины катионов одного сорта на катионы другого сорта в любой из позиций перовскита происходит их полное или частичное упорядочение и формируются так называемые двойные перовскиты AA'BB'O_6 . Наряду со спиновыми и зарядовыми состояниями катионов их степень упорядочения в А- или В-позициях двойных перовскитов оказывается еще одним параметром, определяющим физические свойства этих соединений.

В ситуации, когда лишь четверть А-позиций занята исходными катионами, а три четверти этих позиций занята ян-теллеровскими ионами, имеет место не только удвоение периода кристаллической решетки перовскита, но и появление новой кристаллографической позиции С. Элементарная ячейка перовскитов типа $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ показана на рис. 1. Катион А находится в слегка искаженном икосаэдрическом окружении кислорода, а три катиона С оказываются в окружении плоского квадрата. Катионы в позиции В по-прежнему находятся в октаэдрическом окружении. Октаэдры BO_6 , однако, в такой структуре сильно развернуты друг относительно друга. Позиция А может быть занята практически любым катионом достаточно большого радиуса независимо от его зарядового состояния (Na^+ , Ca^{2+} , Tb^{3+} , Th^{4+}) или оставаться вакантной. Позиция С предпочтительна для ян-теллеровских катионов (Cu^{2+} , Mn^{3+}). В позиции В могут находиться ионы Mn^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Ge^{4+} , Ru^{4+} , Ir^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} [1].

Для практических приложений интерес представляют две особенности двойных искаженных перовскитов: колоссальное магнитосопротивление в перовскитах на основе марганца и гигантская диэлек-

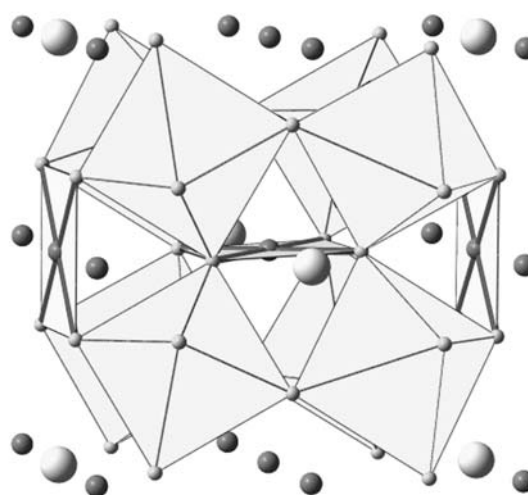


Рис. 1. Элементарная ячейка и основные фрагменты кристаллической структуры двойных искаженных перовскитов $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. Катионы А представлены большими светлыми сферами, катионы С в квадратном кислородном окружении представлены темными сферами меньшего размера, катионы В находятся внутри октаэдров.

трическая проницаемость в перовскитах на основе титана. В общем случае эффект колоссального магнитосопротивления в керамиках и тонких пленках обусловлен как процессами, происходящими внутри зерен, так и межзеренными. Первый из этих эффектов наблюдается в сильных полях вблизи температуры Кюри и обязан, в основном, уменьшению величины энергии активации носителей тока и, в меньшей степени, подавлению рассеяния носителей тока на спиновых флуктуациях*, второй наблюдается в слабых полях в широком интервале температур и обязан спин-зависимому туннелированию на границах зерен. Для практических приложений важно, чтобы эффект отрицательного магнитосопротивления был велик по абсолютной величине и чтобы эта величина слабо менялась с температурой.

Требования большой величины эффекта и его стабильности по температуре предъявляют и к ферроэлектрикам. Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью используют в нелинейной оптике, в системах твердотельной памяти, в качестве конденсаторов и, при наличии пьезоэффекта, в качестве сенсоров и актюаторов. Перовскит $CaCu_3Ti_4O_{12}$ и родственные ему материалы обнаруживают гигантские значения диэлектрической проницаемости $\epsilon' \sim 10^3-10^5$ при комнатных температурах, причем эта величина слабо зависит от температуры.

В настоящей работе дан обзор физических свойств перовскитов типа $AC_3B_4O_{12}$ и показано, что некоторые представители этого семейства обладают свойствами, характерными для систем с тяжелыми фермионами; в этих материалах реализуются как коллинеарные, так и неколлинеарные магнитные структуры с высокими температурами упорядочения, наблюдается туннельное магнитосопротивление и высокая диэлектрическая проницаемость. Многообразие и уникальные свойства указанных материалов делают их привлекательными для практических приложений.

2. Материнские соединения AMn_7O_{12}

В ситуациях, когда позиции В и С в структуре перовскита типа $AC_3B_4O_{12}$ заняты ионами марганца, формируются соединения типа AMn_7O_{12} , где в позиции С находятся только Mn^{3+} , а соотношение $Mn^{3+/4+}$ в позиции В определяется валентностью катиона А. Соединения типа AMn_7O_{12} ($A = Na, Ca, Cd, Sr, Y, La, Nd$) получаются, как правило, методом твердофазного синтеза под давлением. В зависимости от валентности катиона А эти соединения при комнатной температуре описываются кубической ($A^+, Im\bar{3}$), ромбоэдрической

($A^{2+}, R\bar{3}$) и моноклинной ($A^{3+}, I2/m$) симметрией [2,3]. Из этих соединений к настоящему времени подробно изучены $NaMn_7O_{12}$ и $CaMn_7O_{12}$, а для $LaMn_7O_{12}$ установлены лишь некоторые параметры его магнитной подсистемы.

Физические свойства материнских соединений достаточно сильно отличаются от параметров перовскитов типа $AC_3B_4O_{12}$ с различными катионами в позициях В и С. Изучение этих материнских соединений, однако, принципиально важно для понимания особенностей формирования спиновых, зарядовых и орбитальных состояний в перовскитах типа $AC_3B_4O_{12}$.

2.1. $NaMn_7O_{12}$

Монокристаллы $NaMn_7O_{12}$ с размерами ~ 100 мкм были получены в работе [3] под давлением 60 кбар при температуре $T = 830$ °С. При комнатной температуре, согласно [4], эта фаза является метастабильной после снятия давления. Кристаллическая структура $NaMn_7O_{12}$ принадлежит к пространственной группе симметрии $Im\bar{3}$ с постоянной кристаллической решетки $a = 7,312(2)$ Å, $Z = 2$. Уточнение параметров структуры этого соединения показало, что марганец $Mn^{3+/4+}$ в В-позиции имеет октаэдрическое окружение с шестью одинаковыми Mn–O связями 1,9477(8) Å. Для аккомодации в А-позиции катионов с разными размерами (Mn^{3+} и Na^+) MnO_6 октаэдры наклонены на 20° к кристаллографическим осям перовскита. Этот наклон приводит к двенадцатикратной координации ионов Na^+ и формированию плоской квадратной координации для Mn^{3+} катионов в С-позиции с Mn–O связями 1,914(2) Å. С учетом рассмотрения следующих координационных сфер ионы Mn^{3+} в С-позиции окружены тремя взаимно перпендикулярными квадратами кислорода, но другие два набора Mn–O связей равны 2,693 и 3,257 Å.

Результаты исследования дифракции нейтронов в $NaMn_7O_{12}$ свидетельствуют о последовательности фазовых переходов в этом соединении, происходящих с понижением температуры и связанных с упорядочением спиновой, зарядовой и орбитальной подсистем [5]. В температурном интервале $T_C = 176-168$ К в этом соединении происходит фазовый переход первого рода из кубической $Im\bar{3}$ в моноклинную модификацию $I2/m$. В моноклинной фазе параметры кристаллической решетки $NaMn_7O_{12}$ при 10 К $a = 7,3524(4)$ Å, $b = 7,1894(3)$ Å, $c = 7,3470(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90,543(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [6].

Структурный фазовый переход в $NaMn_7O_{12}$ является проявлением ян-теллеровского искажения октаэдр-

* Модели, описывающие эксперимент, как в случае широкозонного ферромагнитного оксида, так и в случаях ферромагнитных и антиферромагнитных оксидов, испытывающих переходы изолятор–металл, приведены в работах [73–75].

ров MnO_6 , что приводит к зарядовому упорядочению катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в В-позиции. Подтверждением этому служит показанный на рис. 2 скачок удельного сопротивления $NaMn_7O_{12}$ при T_C . Анализ ян-теллеровских искажений в октаэдрах $Mn^{3+}O_6$ и $Mn^{4+}O_6$ указывает на их апикальное сжатие и растяжение соответственно. Таким образом, заняты e_g -орбитали в ионах Mn^{3+} имеют (x^2-y^2) -симметрию и упорядочение именно этих орбиталей происходит в $NaMn_7O_{12}$.

С дальнейшим понижением температуры в спектрах дифракции нейтронов на $NaMn_7O_{12}$ появляются новые пики, температурные зависимости интенсивности которых показаны на рис. 3. Этот факт свидетельствует об установлении дальнего магнитного порядка, причем магнитное упорядочение происходит в два этапа. При $T_{M1} = 125$ К антиферромагнитным образом упорядочиваются ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} в октаэдрах, а при $T_{M2} = 90$ К антиферромагнитно выстраиваются ионы Mn^{3+} в квадратном окружении. На температурных зависимостях магнитной восприимчивости, показанных на рис. 4, фазовые переходы при T_{M1} и T_{M2} проявляются как резкие аномалии. Структурный переход в магнитной восприимчивости $NaMn_7O_{12}$ проявляется в изменении наклона зависимости $\chi^{-1}(T)$ при T_C . В парамагнитной области $T > T_C$ эффективный магнитный момент $\mu_{eff-1} = (4,6 \pm 0,1) \mu_B$ на атом марганца хорошо согласуется с теоретическим значением $4,7 \mu_B$ в предположении g -факторов $Mn^{3+/4+}$, равных 2. Температура Вейсса в этой области составила $\Theta_1 = 190$ К. В парамагнитной области $T_{M1} < T < T_C$ температура Вейсса $\Theta_2 = 50$ К, а эффективный магнитный момент был оценен как $\mu_{eff-2} = (6,1 \pm 0,1) \mu_B$ на атом марганца. В магнитоупорядоченном состоянии $NaMn_7O_{12}$ хорошо видна раз-

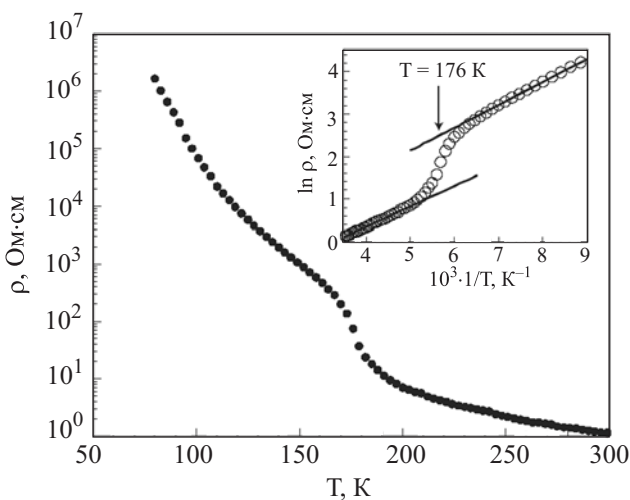


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления в $NaMn_7O_{12}$ [5]. На вставке приведена эта же зависимость в стандартных «полупроводниковых» координатах.

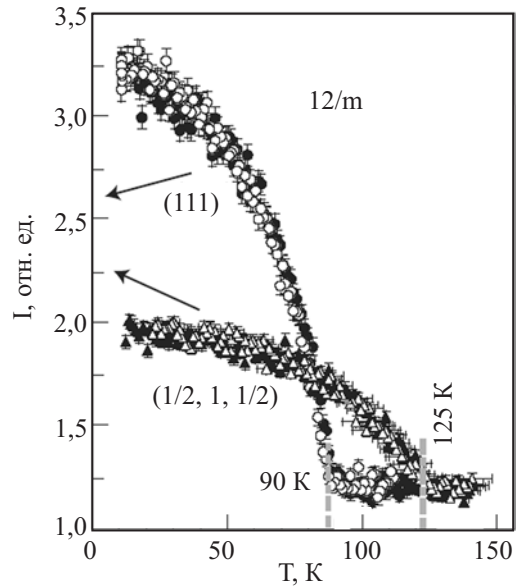


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивностей некоторых магнитных рефлексов в спектрах дифракции нейтронов на $NaMn_7O_{12}$ [5]. Открытыми и закрашенными символами представлены экспериментальные данные, полученные при охлаждении и нагревании образца.

ница между зависимостями, полученными в режиме охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в присутствии магнитного поля (FC) [5,7].

Формирующийся при T_{M1} магнитный порядок в $NaMn_7O_{12}$ представляет собой разновидность CE

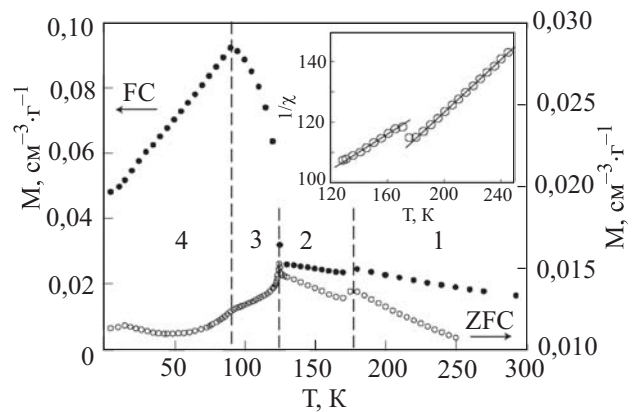


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности M в $NaMn_7O_{12}$, измеренные в режимах охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в присутствии магнитного поля (FC), $H = 100$ Э [5]. В температурном интервале 1 существует парамагнитная кубическая фаза $Im\bar{3}$ $NaMn_7O_{12}$, которая трансформируется в ромбоэдрическую парамагнитную фазу $I2/m$ во 2-м интервале. В интервале 3 антиферромагнитным образом упорядочиваются ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} в октаэдрах, и в интервале 4 антиферромагнитно выстраиваются ионы Mn^{3+} в квадратном окружении. На вставке — фрагмент температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости в окрестности структурного фазового перехода.

структуры, наблюдавшейся еще в пионерских исследованиях перовскитов [8,9]. Так, в $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ SE структура состоит из двух подрешеток ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , образующих, соответственно, ферромагнитные и антиферромагнитные цепочки вдоль (101) направления псевдокубической элементарной ячейки, чередующиеся в перпендикулярном направлении и антиферромагнитно связанные вдоль (010) направления. Такая структура стабилизируется кооперативными ян-теллеровскими искажениями связанных по углу $Mn^{3+}O_6$ октаэдров, что предполагает орбитальное упорядочение. В $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ соизмеримое с кристаллической решеткой дальнедействующее зарядовое упорядочение сосуществует с квазиизомеримым короткодействующим упорядочением $e_g(3z^2-r^2)$ -орбиталей. Различия в орбитальном упорядочении в $NaMn_7O_{12}$ и $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ касаются не только симметрии магнитоактивных орбиталей, но и порядка их упорядочения в ac -плоскости SE структуры.

Антиферромагнитная структура, формирующаяся ионами Mn^{3+} в С-позиции, в первом приближении не взаимодействует с SE структурой. Магнитные моменты этих ионов лежат в ac -плоскости и образуют угол $66,7^\circ$ с осью a моноклинной модификации [6]. Подтверждением гипотезы о сосуществовании двух слабо-взаимодействующих антиферромагнитных структур на ионах марганца в В- и С-позициях стала работа по рассеянию мюонов в фазово-однородном $NaMn_7O_{12}$ [10]. Диэлектрический отклик $NaMn_7O_{12}$ был исследован методом измерения импеданса на частотах от 20 Гц до 1 МГц, эти измерения показали достаточно большую величину $\epsilon \sim 68$ при комнатных температурах, которая, однако, на несколько порядков меньше величин диэлектрической проницаемости, получаемых методом измерений на постоянном токе при использовании металлических контактов. Тем самым, проведенные измерения показывают, что источником гигантской диэлектрической проницаемости, наблюдаемой в ряде соединений типа $AC_3B_4O_{12}$, могут быть запирающие слои на границах образца с контактами, а также на межзеренных границах [11].

2.2. $CaMn_7O_{12}$

Между физическими свойствами $CaMn_7O_{12}$ и $NaMn_7O_{12}$ прослеживаются как глубокие аналогии, так и существенные различия. При высоких температурах $CaMn_7O_{12}$ имеет кубическую группу симметрии $Im\bar{3}$, что указывает на отсутствие упорядочения между катионами Mn^{3+} и Mn^{4+} в октаэдрическом окружении [12,13]. При $T_C \sim 440$ К, как показано на рис. 5, происходит структурный фазовый переход первого рода с понижением симметрии до $R\bar{3}$, obligatory упорядочению заряда по позициям Mn^{3+} и Mn^{4+} в октаэдрах. Параметры кристаллической решетки

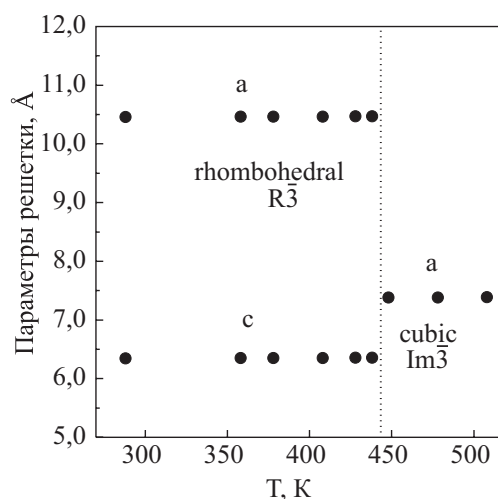


Рис. 5. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки в $CaMn_7O_{12}$.

$CaMn_7O_{12}$ при комнатной температуре $a = 10,4587$ Å, $c = 6,3459$ Å. В отличие от $NaMn_7O_{12}$, в $CaMn_7O_{12}$ в В-позиции катионы Mn^{3+} и Mn^{4+} находятся в соотношении 3:1. Это, по сути, определяет тип структурного искажения при зарядовом упорядочении. Тригональное искажение кубической решетки происходит потому, что катионы Mn^{4+} располагаются по пространственной диагонали куба. Эволюция структурных свойств $CaMn_7O_{12}$ с дальнейшим понижением температуры исследована в целом ряде работ по спектрам нейтронной дифракции, рентгеновского и синхротронного излучений [14–18]. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки $CaMn_7O_{12}$ в ромбоэдрической фазе представлены на рис. 6. Обращает на себя внимание немонотонное изменение этих параметров при температурах около 50 и 250 К. Немонотонность при 50 К можно связать, как будет показано ниже, с магнитным упорядочением. По поводу аномалии при 250 К и возрастания параметра c при понижении температуры от 250 до 50 К было высказа-

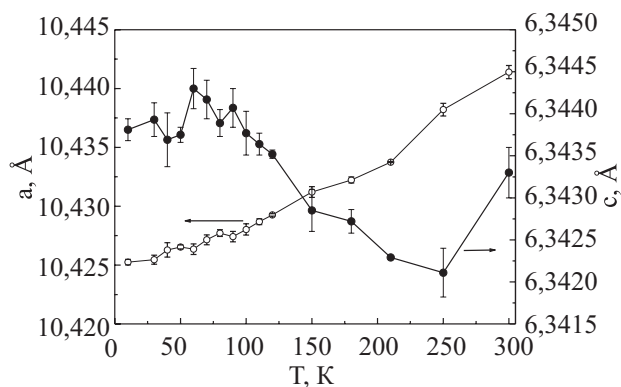


Рис. 6. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки в ромбоэдрической фазе $CaMn_7O_{12}$, $H = 0,1$ Тл.

но предположение, что при $T_{CM} = 250$ К появляется некоторая модуляция в распределении электрического заряда в решетке. Это предположение основывалось на появлении пиков $(2,1, \epsilon)$ и $(3,1, \epsilon)$ в спектрах синхротронного излучения, где $\epsilon \sim 0,07$.

Магнитные свойства $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ исследовались в ряде работ, но предложенные модели магнитной структуры оказались достаточно противоречивы. Так, отмечалось, что это соединение переходит в антиферромагнитно упорядоченное состояние либо при 21 К [19], либо при 45–49 К [20,21], либо при 85 К [22]. В работе [23] слабая аномалия намагниченности наблюдалась при 100 К, вблизи 40 К — резкое возрастание намагниченности, а при 15 К намагниченность вновь уменьшалась.

На рис. 7 представлены температурные зависимости намагниченности M в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, измеренные в режимах охлаждения в присутствии магнитного поля (FC) и в отсутствие магнитного поля (ZFC) [24]. При $T_{M1} = 50$ К и $T_{M2} = 90$ К на этих зависимостях наблюдаются изломы, причем в интервале $T_{M1} < T < T_{M2}$ кривые FC и ZFC практически совпадают, а при $T < T_{M1}$ расходятся, как это наблюдается, например, в фазах спинового стекла. Наличие фазовых переходов при T_{M1} и T_{M2} подтверждается измерениями других термодинамических свойств. Как показано на рис. 8, температурные зависимости теплоемкости C и теплового расширения $\Delta L/L$ обнаруживают яркие аномалии при T_{M1} и T_{M2} .

В работе [14] нейтронографические спектры в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ работаны в приближении кубической решетки $Im\bar{3}$. При температуре 90 К в спектрах дифракции нейтронов на порошке появлялись магнитные пики, наиболее интенсивный пик находился в малоугловой области $2\theta = 4^\circ$. Магнитный вклад в ядерные пики не наблюдался. В температурном интервале 30–50 К наблюдалось значительное смещение всех

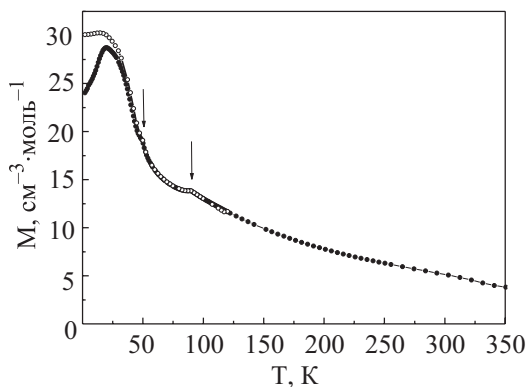


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, измеренные в режимах FC (O) и ZFC (●) [24]. Стрелками отмечены температуры двух магнитных фазовых переходов: $T_{M1} = 50$ К и $T_{M2} = 90$ К.

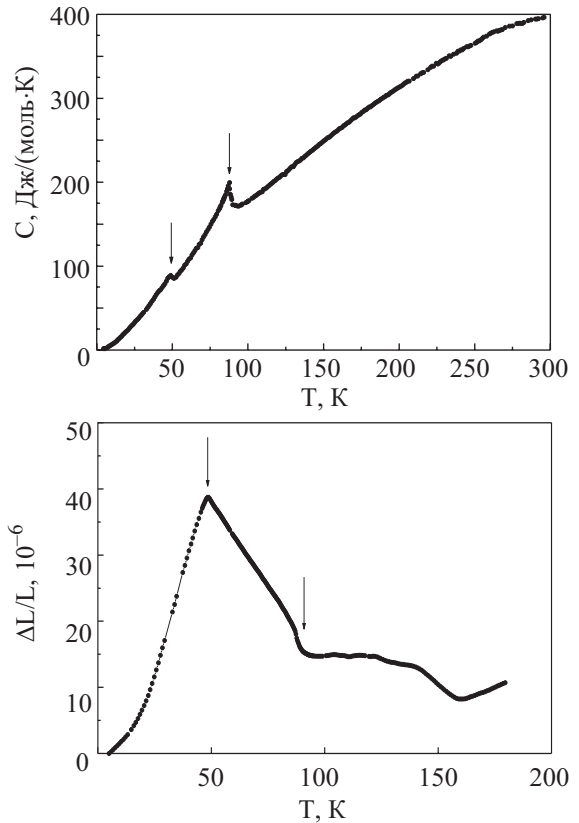


Рис. 8. Температурная зависимость теплоемкости в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (a) и теплового расширения $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (б) [24]. Стрелками отмечены температуры магнитных фазовых переходов T_{M1} и T_{M2} .

магнитных пиков относительно ядерных пиков, причем некоторые из них сдвигались в малоугловую область, тогда как другие — в область больших углов. На рис. 9 представлены температурные зависимости волнового вектора $k = 2\pi/d$, где d — межплоскостное расстояние, и полуширины малоуглового магнитного пика. Величина d для малоуглового магнитного пика

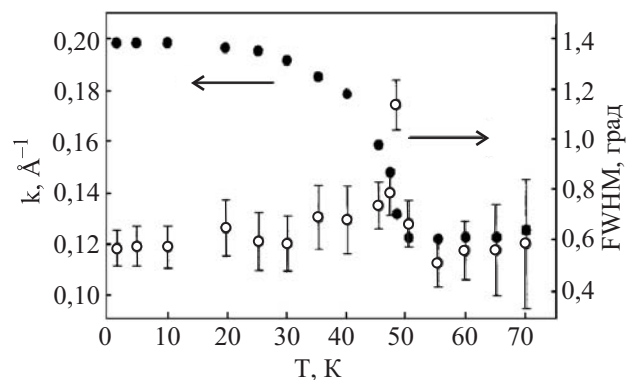


Рис. 9. Температурные зависимости волнового вектора k и полуширины малоуглового магнитного пика FWHM в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [14].

уменьшалась от 52 до 32 Å. Наблюдавшееся увеличение полуширины магнитного пика авторы связывали с уменьшением длины когерентности магнитного порядка. Для интерпретации полученных данных была предложена следующая модель магнитной структуры. Магнитные моменты $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, находящиеся в октаэдрах, расположены антипараллельно по отношению друг к другу. Магнитные моменты Mn^{3+} , находящегося в квадратном окружении и в пределах этой подсистемы, так же антипараллельны между собой. Для предложенной модели волновой вектор магнитной структуры в кубической установке полагался равным $[1/2, 1/2, 1/2]$. Однако эта модель не позволила описать все наблюдавшиеся магнитные рефлекссы.

В работах [15,18] данные нейтронной дифракции в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ обрабатывались в гексагональной установке. Все магнитные пики в этой работе были разделены на две группы. Первая включала в себя пики с полуширинами, близкими к параметрам брэгговских пиков, которые могут быть индцированы целыми числами (hkl). Во вторую группу входили сателлитные магнитные пики, у которых при вариации температуры изменялись полуширина и положение, и они не могли быть проиндцированы целочисленными (hkl). Ко второй группе пиков можно отнести малоугловой пик и сателлитные магнитные пики, присутствующие в интервале 2θ от 40° до 60° . Появление магнитных рефлекссов, а тем самым и установление дальнего магнитного порядка в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, зафиксировано при 86 К.

При индцировании первой группы магнитных пиков в интервале температур 50–86 К [15] наиболее интенсивным пикам были приписаны индексы $hk0$, что свидетельствует о том, что упорядочившиеся магнитные моменты имеют только z -компоненту. Для описания таких пиков была предложена модель магнитного упорядочения, согласно которой магнитные моменты ионов марганца в одной и той же кристаллографической позиции с равными значениями по z сонаправлены, а магнитные моменты ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в октаэдрическом окружении направлены антипараллельно.

Таким образом, в работе [15] для интервала температур 50–86 К была постулирована коллинеарная ферромагнитная структура. На температурной зависимости интенсивности первой группы магнитных пиков наблюдалась некоторая аномалия при 50 К, как показано на рис. 10. Ниже этой температуры менялось положение магнитных пиков первой группы (рис. 11), а тем самым, и волновой вектор магнитной структуры.

При исследовании второй группы пиков, называемых сателлитными, в малоугловой области и в интервале 2θ от 40° до 60° авторы работ [15,16] отмечали различия в их поведении. Малоугловой пик, положением которого определяется волновой вектор \mathbf{k}_1 , ниже 50 К раздваивается, как показано на рис. 12. Сателлит-

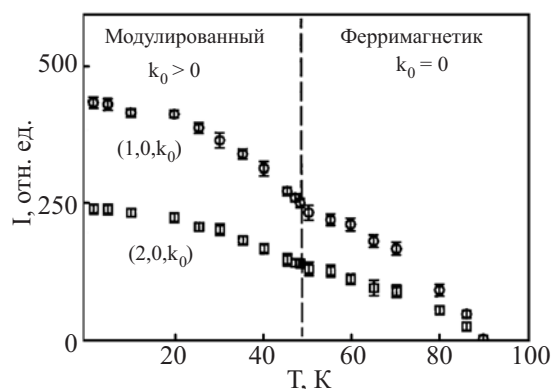


Рис. 10. Температурные зависимости интенсивности магнитных рефлекссов в спектрах дифракции нейтронов на $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [15].

ные пики из интервала $40\text{--}60^\circ$ присутствовали попарно $(1, 0, 1,93 \pm k_1)$ и $(2, 0, 1,93 \pm k_1)$ во всем интервале 4,2–86 К. В интервале 50–86 К положение этих пиков оставалось неизменным, а ниже 50 К их положение изменялось с температурой. На рис. 13 представлены температурные зависимости волновых векторов k_1 для сателлитных пиков и k_0 для магнитных пиков из первой группы.

Таким образом, авторы работ [14–18] на основании нейтронографических данных предположили наличие двух магнитных подсистем в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ в интервале температур 2–90 К. В интервале 49–90 К одна из них ферримагнитна, а другая модулирована и описывается волновым вектором $k_1 = \text{const}$. В интервале 2–49 К

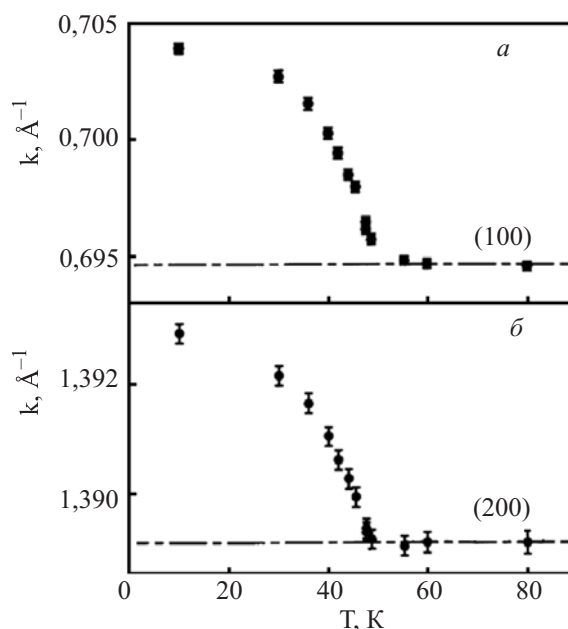


Рис. 11. Температурные зависимости волнового вектора магнитной структуры в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [15].

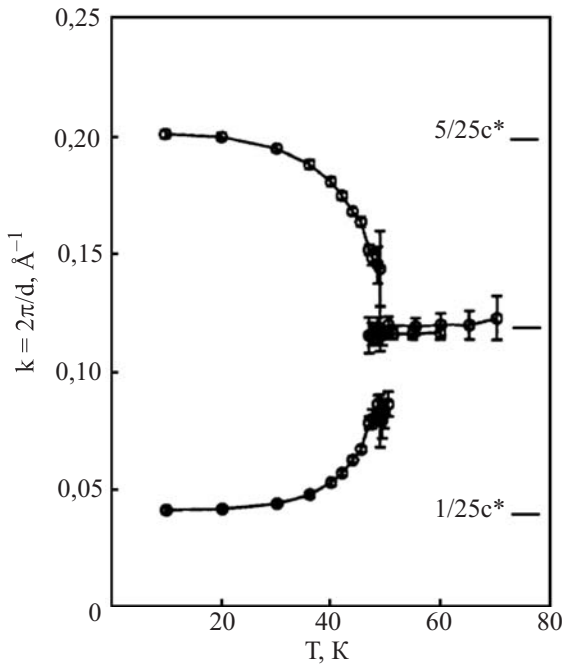


Рис. 12. Температурная зависимость положения малоуглового пика в спектре дифракции нейтронов в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [16].

обе магнитные подсистемы модулированы и описываются волновыми векторами $k_0(T)$ и $k_1(T)$.

Происхождение двух температур магнитного упорядочения долгое время оставалось неясным. Недавно в работе [10] из исследования рассеяния мюонов в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ было сделано заключение, что в этом соединении в интервале $T_{M1} < T < T_{M2}$ имеет место расщепление на магнитоупорядоченную и парамагнитную фазы. Это предположение подтверждается результатами исследования эффекта Мессбауэра на образцах $\text{CaMn}_7\text{O}_{12} : ^{57}\text{Fe}$ [25] и находится в согласии с результатами нейтронографических исследований [15], где наблюдалась уменьшение магнитного момента Mn.

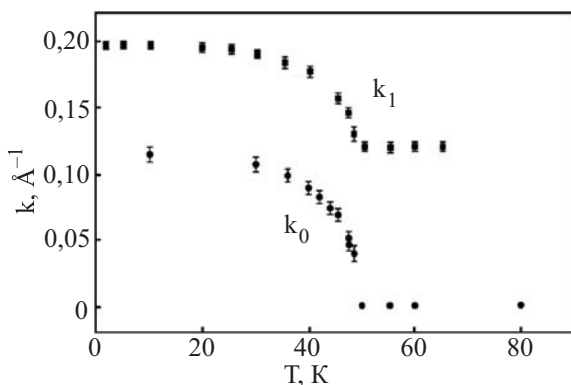


Рис. 13. Температурные зависимости волновых векторов магнитных рефлексов в спектре дифракции нейтронов в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [15].

Из температурной зависимости удельного сопротивления ρ вытекает, что в ромбоэдрической фазе $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ это соединение является полупроводником с энергией активации ~ 190 мэВ [23,24]. Изолирующий характер $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ при низких температурах согласуется с особенностями его кристаллической структуры, где связанные по вершинам октаэдры MnO_6 сильно развернуты по отношению друг к другу.

Комплексная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума) $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ была исследована в работах [26,27]. Поскольку эта величина чувствительна к морфологии образца, следует отметить, что в этих работах был использован метод синтеза из жидкой фазы, согласно которому CaCO_3 и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворялись в водном растворе лимонной кислоты. К этому раствору добавлялся этиленгликоль, а затем при 400°C проводилось его разложение. Полученный порошок отжигался при нескольких температурах вплоть до 975°C . Конечный продукт представлял собой псевдосферические частицы диаметром ~ 1 мкм, которые затем запрессовывались в таблетки и на них наносились золотые электроды.

Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ'_r в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ в частотном интервале $10^2 - 10^5$ Гц представлены на рис. 14. При низких температурах величина ϵ'_r находится в пределах 30–50, а с повышением температуры возрастает до гигантских значений: $\epsilon'_r > 10^4$ при 300 K . Частотные зависимости ϵ'_r , измеренные при нескольких температурах, показаны на рис. 15,а. Видно, что гигантские значения диэлектрической проницаемости сохраняются в некотором частотном интервале, а затем быстро уменьшаются. Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ''_r , измеренные в том же эксперименте, представлены на рис. 15,б. Видно, что эта величина достигает исклю-

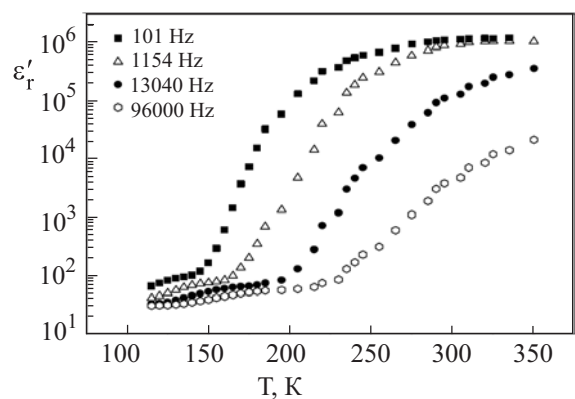


Рис. 14. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ'_r в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [27].

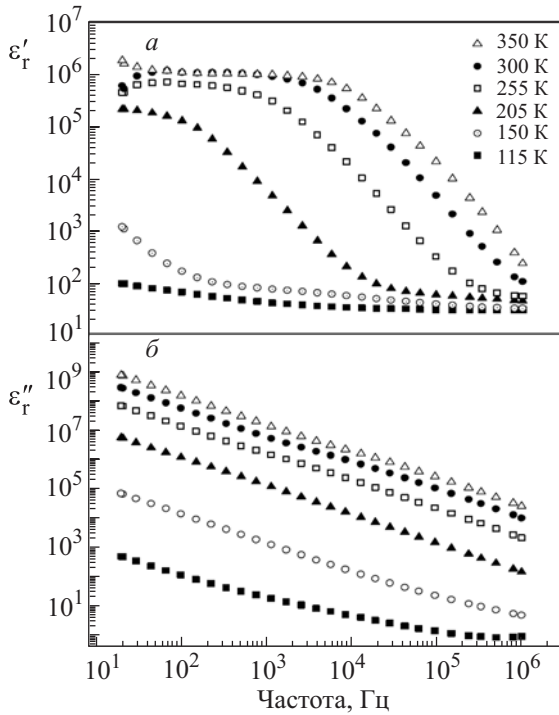


Рис. 15. Частотные зависимости действительной ϵ'_r (а) и мнимой ϵ''_r (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости $CaMn_7O_{12}$ [27].

чительно больших значений, которые линейно уменьшаются с частотой и возрастают с температурой.

$CaMn_7O_{12}$, обладающий значениями $\epsilon'_r \sim 10^4$ на частотах $\sim 10^4$ Гц, может найти важные применения при условии, что в нем будут существенно снижены потери ϵ''_r . Высокие значения диэлектрической проницаемости в керамических образцах часто наблюдаются из-за эффектов межгранулярной поляризации и на границах исследуемого образца с электродами. Для выделения внешнего и внутреннего вкладов в диэлектрическую проницаемость $CaMn_7O_{12}$ в работах [26,27] был проведен анализ действительной и мнимой частей импеданса $Z = Z' - iZ''$ исследованных образцов, который показал, что действительная часть собственной диэлектрической проницаемости $CaMn_7O_{12}$ достигает при комнатной температуре значений ~ 30 . Наблюдаемые гигантские значения диэлектрической проницаемости следует, как показано в работах [26,27], связывать с межгранулярными эффектами.

2.3. $LaMn_7O_{12}$

В заключение этого раздела приведем немногие имеющиеся сведения о физических свойствах $LaMn_7O_{12}$. В работе [10] на основании исследования рассеяния мюонов было установлено, что при 76 К происходит упорядочение магнитных моментов ионов Mn^{3+} в подрешетке В, а при 20 К дополнительно упорядочиваются магнитные моменты ионов Mn^{3+} в

подрешетке С. Эти сведения, согласно [10], подтверждаются также магнитометрией и результатами дифракции нейтронов.

3. Эволюция магнитных и транспортных свойств в $Ca(Mn_{3-x}Cu_x)Mn_4O_{12}$ и $CaCu_3(Mn_{4-x}Ti_x)O_{12}$

3.1. $Ca(Mn_{3-x}Cu_x)Mn_4O_{12}$

Появление ионов Cu^{2+} в позиции С структуры перовскитов типа $Ca(Mn_{3-x}Cu_x)Mn_4O_{12}$ приводит к радикальному изменению их физических свойств. При замещении ионов Mn^{3+} на ионы Cu^{2+} в позиции С соединения $CaMn_7O_{12}$ изменяется и соотношение Mn^{4+}/Mn^{3+} в позиции В. Магнитные свойства твердых растворов в системе $Ca(Mn_{3-x}Cu_x)Mn_4O_{12}$ исследовали в работах [21–23,28–42]. По мере замещения ионов Mn^{3+} на ионы Cu^{2+} в позиции С наблюдалась смена типа магнитного упорядочения от антиферромагнитного к ферримагнитному и быстрый рост температуры Кюри T_C .

На рис. 16 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости $Ca(Cu_xMn_{3-x})Mn_4O_{12}$ в режиме ZFC [23]. Во всех исследованных соединениях с понижением температуры наблюдался резкий рост намагниченности с последующим спадом. Такое поведение характерно для систем, намагниченность которых содержит ферромагнитную компоненту. Температура Кюри T_C увеличивалась с ростом содержания меди и, согласно [41], составляла 90 К в $CaCu_{0,5}Mn_{6,5}O_{12}$, 210 К в $CaCuMn_6O_{12}$ и 290 К в $CaCu_2Mn_5O_{12}$. Спад в намагниченности в магнитоупорядоченном состоянии при низких температурах может быть обусловлен как спин-стекельными, так и доменными эффектами.

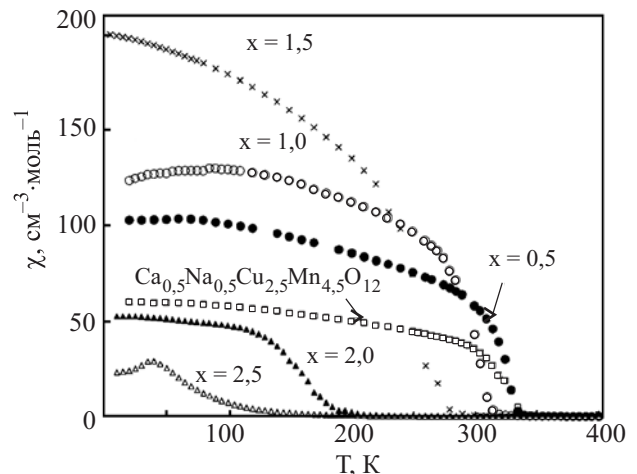


Рис. 16. Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединений $CaCu_{3-x}Mn_{4+x}O_{12}$ [23]. Заметим, что в работе [23] и в тексте настоящего обзора используются различные обозначения для содержания химических элементов в этих соединениях.

В парамагнитной области $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ температурные зависимости восприимчивости аппроксимируются законом Кюри–Вейсса. Значения константы Кюри C и температуры Вейсса Θ для некоторых композиций семейства $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ представлены в табл. 1. В этой таблице приведены также значения температур Кюри T_C и эффективного магнитного момента на формульную единицу. Видно, что значения Θ и T_C во всех исследованных образцах близки, что обычно наблюдается в системах с преобладанием ферромагнитного взаимодействия.

Кривые намагничивания керамических образцов $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ в полях до 15 Тл представлены на рис. 17. Все исследованные образцы в той или иной мере демонстрировали ферромагнитное (или ферри-магнитное) поведение, причем коэрцитивная сила в этих соединениях мала. В образцах с низким содержанием меди ($x = 0,5$; 1) магнитный момент не выходил на насыщение в полях до 15 Тл, и лишь в образце с $x = 2$ он насыщался в сравнительно слабых магнитных полях. Кривые намагничивания в полях до 50 Тл для $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ представлены на вставке к рис. 17. В этих полях намагниченности $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ достигали насыщения, составляя $\sim 20 \mu_B/\text{форм.ед.}$ и $\sim 15 \mu_B/\text{форм.ед.}$ соответственно [42,41].

Указанные значения магнитных моментов насыщения M_S могут быть получены суммированием по всем типам магнитных катионов i :

$$M_S = \sum_i n_i g_i S_i \mu_B, \quad (1)$$

где n — число магнитных катионов, приходящихся на формульную единицу, g — фактор, S — полный спин магнитных катионов, μ_B — магнетон Бора, если предположить, что магнитные моменты Cu^{2+} ($S = 1/2$) направлены навстречу магнитным моментам Mn^{3+} ($S = 2$) и Mn^{4+} ($S = 3/2$). Следовательно, насыщение намагниченности в полях до 50 Тл достигается в коллинеарных ферримагнитных структурах. Разворот магнитных моментов меди на направление магнитных моментов марганца, по-видимому, должен происходить в гораздо более сильных магнитных полях.

В образце $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ температура Кюри достигала значения $T_C = 355\text{--}360 \text{ К}$ [23,29]. Хотя интерпре-

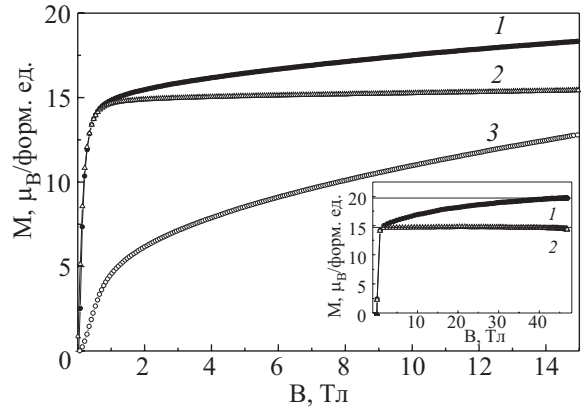


Рис. 17. Кривые намагничивания керамических образцов $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ (1), $\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (2) и $\text{CaCu}_{0,5}\text{Mn}_{6,5}\text{O}_{12}$ (3) [42]. На вставке представлены кривые намагничивания $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ (1) и $\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (2) [41].

тация указанной эволюции магнитных свойств авторами не приводилась, в работе [29] отмечалось, что механизм двойного обмена в данном случае неприменим, поскольку, например, в $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ или $\text{Ca}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Cu}_{2,5}\text{Mn}_{4,5}\text{O}_{12}$ все катионы марганца находятся в зарядовом состоянии Mn^{4+} . В работе [43] возникновение ферромагнетизма в $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ объяснялось сильным антиферромагнитным взаимодействием между медью в квадратном окружении и марганцем в октаэдрическом окружении, что, по сути, приводит к формированию ферримагнитной структуры.

По данным магнитных измерений момент насыщения в $\text{CaCu}_{2,5}\text{Mn}_{4,5}\text{O}_{12}$ составил $M_S = 10,2 \mu_B$. Это позволило предположить, что, как показано на рис. 18,а, в насыщающем магнитном поле магнитные моменты ионов марганца в В-подрешетке сонаправлены, а магнитные моменты ионов Cu^{2+} в подрешетке С направлены противоположно к общему направлению намагниченности, при этом магнитные моменты ионов Mn^{3+} в позиции С направлены под углом $\sim 96^\circ$ к намагниченности марганца в В-подрешетке [33].

Соединения $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ с высоким содержанием меди ($x = 2,5$; 3) исследованы с помощью нейтронной дифракции в работах [33,34]. Опираясь на эти данные, была построена новая модель магнитного упорядочения, представленная на рис. 18,б. Согласно этой модели, магнитные моменты катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в октаэдрическом окружении (В-подре-

Таблица 1. Основные параметры магнитной подсистемы в $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [41]

Соединение	C ($\text{см}^{-3}\cdot\text{К}/\text{моль}$)	Θ (К)	T_C (К)	$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ (μ_B)	$\mu_{\text{eff}}^{\text{theor}}$ (μ_B)	g -factor
$\text{CaCu}_{0,5}\text{Mn}_{6,5}\text{O}_{12}$	21,59	94	90	13,14	11,82	1,967–1,982
$\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$	17,65	196	210	11,88	11,20	1,973
$\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	11,69	281	290	9,67	9,82	1,976

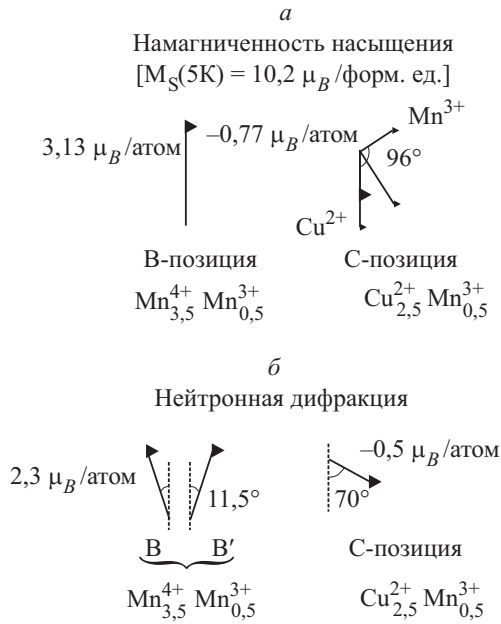


Рис. 18. Модели магнитного упорядочения в соединениях $Ca(Cu_xMn_{3-x})Mn_4O_{12}$ по данным магнитных измерений (а) и по данным нейтронной дифракции (б) [33].

шетка) слегка развернуты по отношению друг к другу, тогда как суммарный магнитный момент катионов Cu^{2+} и Mn^{3+} в квадратном окружении (С-подрешетка) направлен под углом $\sim 70^\circ$ по отношению к суммарному магнитному моменту в В-подрешетке.

Температурные зависимости удельного сопротивления ρ в $Ca(Cu_xMn_{3-x})Mn_4O_{12}$, измеренные в отсутствие магнитного поля, представлены на рис. 19 [23]. С увеличением содержания меди Cu^{2+} в исследованных образцах происходит резкое уменьшение удельного сопротивления. В образце с $x = 0,5$, который обладает достаточно большим удельным сопротивлением, энергию активации, рассчитываемую из температурного

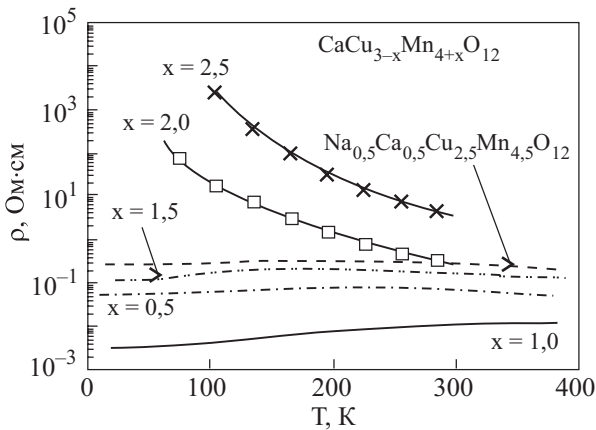


Рис. 19. Температурные зависимости удельного сопротивления $Ca(Cu_xMn_{3-x})Mn_4O_{12}$ [23]. В работе [23] и в тексте настоящего обзора используются различные обозначения для содержания химических элементов в этих соединениях.

хода удельного сопротивления $\rho \sim \exp(E_a/k_B T)$, удалось определить лишь в парамагнитной области $E_a = 125$ мэВ [41]. При температуре магнитного упорядочения на зависимости $\ln \rho$ от $1/T$ в образце с $x = 1$ имеет место излом, что отвечает уменьшению энергии активации при переходе из парамагнитной фазы $E_{para} = 60$ мэВ в магнитоупорядоченную фазу $E_{ferri} = 40$ мэВ. Характер зависимости $\rho(T)$ меняется от полупроводникового в $CaCu_{0,5}Mn_{6,5}O_{12}$ и $CaCuMn_6O_{12}$ до металлического в $CaCu_2Mn_5O_{12}$. В образце с $x = 2$ при переходе в магнитоупорядоченную фазу также наблюдается излом на зависимости ρ от T , который отвечает увеличению подвижности носителей заряда.

На рис. 20,а,б представлены изотермы магнитосопротивления $100\% \cdot [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$ в $CaCuMn_6O_{12}$ и $CaCu_2Mn_5O_{12}$ [42]. Отрицательное магнитосопротивление наблюдалось во всем интервале существования магнитоупорядоченной фазы в исследованных образцах. При понижении температуры величина отрицательного магнитосопротивления растет. При $T = 77$ К она составляет $\sim 10\%$ в $CaCuMn_6O_{12}$ и $\sim 4\%$ в $CaCu_2Mn_5O_{12}$. Качественно все зависимости $100\% \cdot [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$ демонстрируют одни и те же тенденции в изменении магнитосопротивления с изменением температуры. При $T > T_C$ зависимости $\rho(H)$ суперлинейны, а при $T < T_C$ — сублинейны.

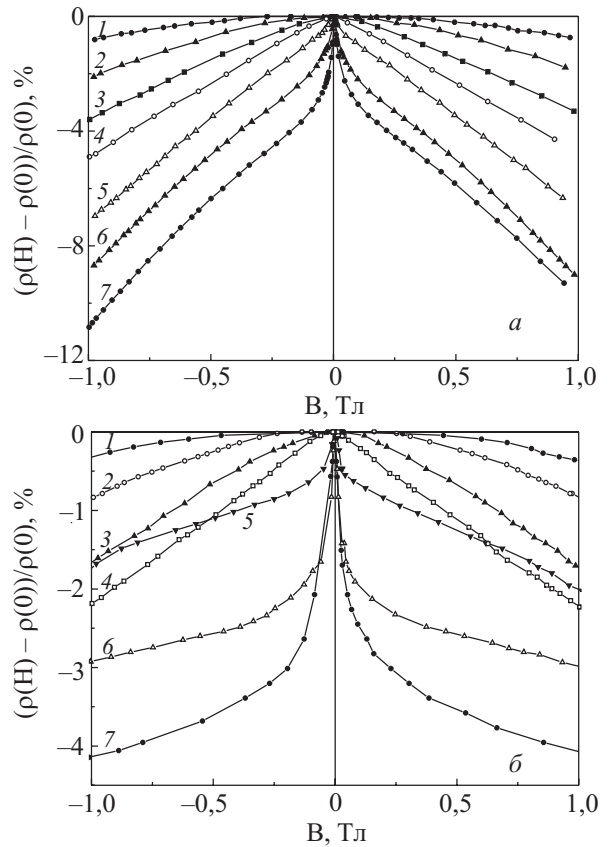


Рис. 20. Изотермы магнитосопротивления в $CaCuMn_6O_{12}$ (а) и $CaCu_2Mn_5O_{12}$ (б) [42].

Эффект отрицательного магнитосопротивления, ярко проявляющийся в $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, может быть объяснен с учетом морфологии исследованных керамических образцов. Эти образцы представляли собой трехмерную губку, образованную спеченными субмикронными частицами, как показано на рис. 21, а, б [38,40]. Для объяснения эволюции магнитосопротивления в образцах следует учитывать как условия протекания тока внутри гранул, так и туннелирование носителей между гранулами.

Как известно [44], в парамагнитной области магнитосопротивление определяется приведенным магнитным полем h , тогда как в магнитоупорядоченной области — приведенным магнитным моментом m :

$$\frac{\rho(h) - \rho(0)}{\rho(0)} \sim \frac{h^2}{1 + h^2}; \quad \frac{\rho(h) - \rho(0)}{\rho(0)} \sim \frac{m^2}{1 + m^2}. \quad (2)$$

В магнитоупорядоченной области магнитный момент намного быстрее нарастает в слабых магнитных полях, чем в парамагнитной области. Таким образом, при $T > T_C$ зависимости $\rho(H)$ оказываются суперлинейными, а при $T < T_C$ зависимости $\rho(H)$ сублинейны. С ростом содержания меди магнитный момент в слабых магнитных полях нарастает медленнее, что приводит к уменьшению эффекта отрицательного магнитосопротивления в образце $\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ по

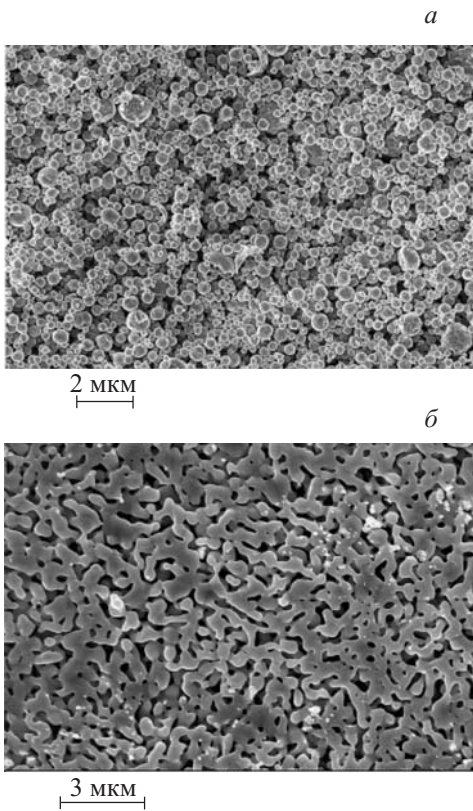


Рис. 21. Микрофотографии керамик, полученных методом пиролиза аэрозолей $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ на предварительной (а) и финальной стадии отжига в токе кислорода при 850°C [40].

сравнению с $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$. При понижении температуры наблюдается рост намагниченности, что, соответственно, увеличивает величину эффекта отрицательного колоссального магнитосопротивления.

Для объяснения эволюции физических свойств в системе $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ при вариации содержания меди необходимо учесть обменные взаимодействия между различными катионами в позициях С и В, и магнитные взаимодействия между катионами в позиции В. Даже в отсутствие меди в позиции С иерархия магнитных взаимодействий в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ не установлена. Принимая во внимание достаточно низкую температуру антиферромагнитного упорядочения в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, можно предположить, что обменные взаимодействия в этом соединении подавлены слабым перекрытием магнитоактивных орбиталей $(\text{Mn}^{3+})_C$ и $(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})_B$ и конкуренцией суперобменных взаимодействий и двойного обмена между $(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})_B$. Замещение $(\text{Mn}^{3+})_C$ на $(\text{Cu}^{2+})_C$ приводит к быстрому росту ферромагнитной компоненты намагниченности. Несомненно, наиболее сильным в этом случае оказывается антиферромагнитное взаимодействие между $(\text{Cu}^{2+})_C$ и $(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})_B$ ионами, что непосредственно вытекает из рассмотрения кристаллической и электронной структур этой системы. Ионы Cu^{2+} находятся в квадратной координации, при этом магнитоактивной орбиталью оказывается $d_{x^2-y^2}$. Эта орбиталь хорошо перекрывается с p_x - p_y -орбиталями кислорода, которые, в свою очередь, связаны матричным элементом перекрытия $t_{pd\pi}$ с орбиталью d_{xz} из группы t_{2g} ионов $(\text{Mn})_B$. Угол $(\text{Cu})_C\text{—O—}(\text{Mn})_B$ составляет $\sim 110^\circ$. По правилам Гудинафа–Канамори–Андерсона при таком перекрытии орбиталей обменное взаимодействие обуславливает сильную антиферромагнитную связь. Параметр обменного взаимодействия при этом можно оценить как

$$J \sim \frac{t_{pd\sigma}^2 t_{pd\sigma}^2}{\Delta^2 (\Delta + \Delta' + U_p)}, \quad (3)$$

где Δ — энергия переноса заряда между кислородом и Mn или Cu (та, которая меньше), Δ' — энергия переноса заряда с другим ионом (если Δ соответствует возбуждению O–Mn, тогда Δ' относится к O–Cu). Все остальные взаимодействия между ионами в позициях С и В должны быть слабее. Наряду с указанными взаимодействиями, важным представляется также двойное обменное взаимодействие между катионами Mn^{3+} и Mn^{4+} в В-позициях. Представления о магнитных взаимодействиях в системе $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ согласуются с экспериментальными данными: моменты подрешетки Cu направлены антипараллельно к моментам $(\text{Mn})_B$, а момент $(\text{Mn})_C$ находится под некоторым углом к общей намагниченности в слабых маг-

нитных полях [33,34]. Возможность поворота этого момента к направлению внешнего магнитного поля и общей намагниченности определяется магнитокристаллической анизотропией.

По-видимому, магнитокристаллическая анизотропия в $CaCu_2Mn_5O_{12}$ мала, так что насыщение $M_s = 15$ ($\mu_B/\text{форм.ед.}$) достигается уже в полях ~ 1 Тл. В $CaCuMn_6O_{12}$ магнитокристаллическая анизотропия существенно больше, в результате чего магнитный момент сначала быстро достигает величины $\sim 15 \mu_B/\text{форм.ед.}$, а затем медленно увеличивается до $20 \mu_B/\text{форм.ед.}$ и выходит на насыщение в полях $B \geq 45$ Тл. Таким образом, в полях ~ 45 Тл удается ориентировать вдоль поля магнитные моменты всех ионов марганца, но этого поля оказывается недостаточно для поворота магнитных моментов ионов Cu^{2+} , остающихся антипараллельными к полному магнитному моменту. Эта модель согласуется с расчетами из первых принципов, где параметр антиферромагнитного взаимодействия между ионами меди в С-позиции и ионами марганца в В-позиции был определен как 300 К [43].

3.2. $CaCu_3(Mn_{4-x}Ti_x)O_{12}$

Влияние замещения Mn на Ti в В-позиции ферримагнитных перовскитов $CaCu_3Mn_4O_{12}$ было исследовано на твердых растворах серии $CaCu_3(Mn_{4-x}Ti_x)O_{12}$ ($x = 0,3, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0$) [45]. Эти соединения были получены под давлением 2 ГПа при температуре 1000 °С в присутствии $KClO_4$ как окислителя. Они имеют кубическую структуру, пространственная группа $Im\bar{3}$, параметр меняется от $a = 7,2361(4)$ Å ($x = 0,3$) до $a = 7,3489(5)$ Å ($x = 3,0$) при комнатной температуре. Из результатов исследования дифракции нейтронов на порошке $CaCu_3Mn_3TiO_{12}$ следует, что Mn и Ti случайным образом распределены по позициям В в октаэдрическом окружении кислорода. Температура Кюри в этих соединениях, как показано на рис. 22, систематически уменьшается от 331 К ($x = 0,3$) до 310 К ($x = 3$). Намагниченность насыщения при 5 К, представленная на рис. 23, также систематически уменьшается от $M_s = 10,4 \mu_B/\text{форм.ед.}$ ($x = 0,3$) до $1,0 \mu_B/\text{форм.ед.}$ ($x = 3,0$). Такого поведения естественно ожидать для твердых растворов, где внедрение немагнитных катионов Ti^{4+} ослабляет магнитные взаимодействия и приводит к уменьшению температуры Кюри и намагниченности насыщения. Эффект разбавления магнитной подсистемы в В-подрешетке существенно более выражен в редукации магнитного момента, нежели в температуре магнитного упорядочения. Это связано с тем, что главным взаимодействием в системе является антиферромагнитный обмен между ионами Cu в С-позиции и ионами Mn в В-позиции. На этот обмен замещение Mn на Ti влияет слабо.

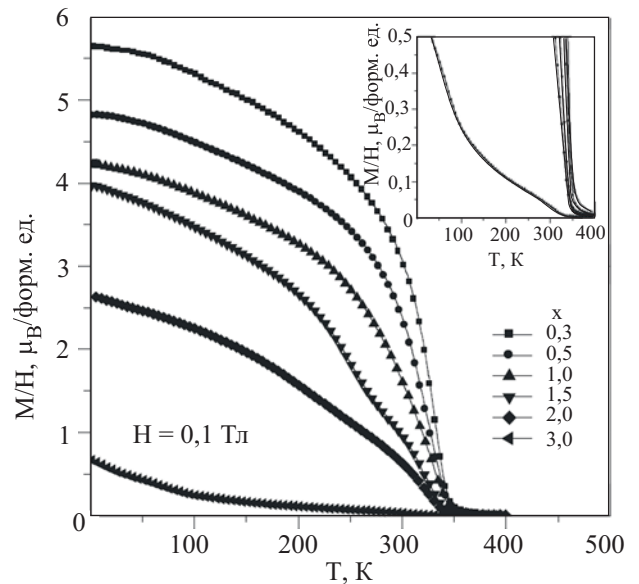


Рис. 22. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в $CaCu_3(Mn_{4-x}Ti_x)O_{12}$ [45]. На вставке — участки этих кривых вблизи температуры Кюри.

Температурные зависимости сопротивления в образцах серии $CaCu_3(Mn_{4-x}Ti_x)O_{12}$ представлены на рис. 24. За исключением образца с $x = 0,3$, в котором наблюдается металлическая проводимость, все они демонстрируют полупроводниковый ход сопротивления. По мере увеличения содержания титана абсолютные значения сопротивления в пределах этой серии возрастают на несколько порядков. Авторы [45] отмечают, что при малых уровнях замещения ($0,3 < x < 1$)

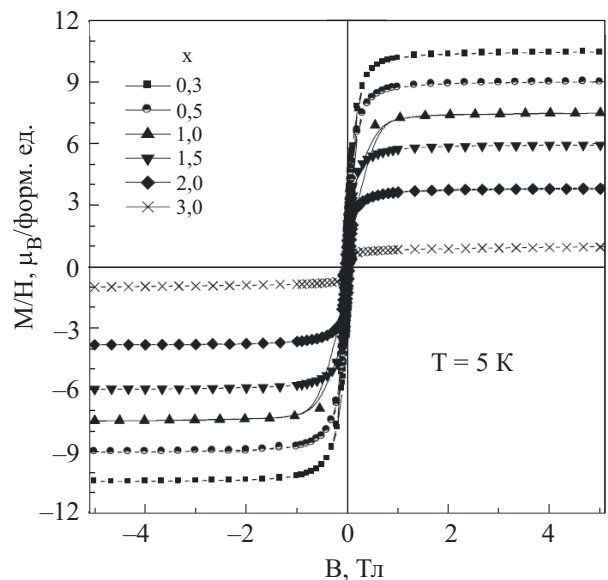


Рис. 23. Кривые намагничивания в $CaCu_3(Mn_{4-x}Ti_x)O_{12}$ при $T = 5$ К [45].

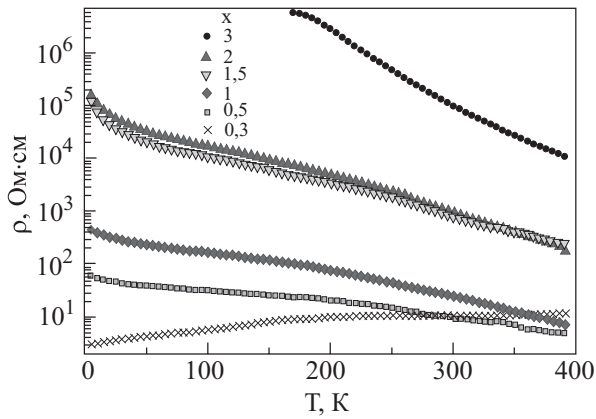


Рис. 24. Температурные зависимости удельного сопротивления в $\text{CaCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{12}$ [45].

удельное сопротивление при комнатной температуре $\rho \sim 10^2$ Ом·см существенно меньше удельного сопротивления материнского соединения $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, где при комнатной температуре $\rho \sim 1,8 \cdot 10^3$ Ом·см [23,29]. Это может быть связано с частичным замещением Cu^{2+} на Mn^{3+} в С-позиции, что приводит к появлению смешанной валентности катионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в В-позиции. При введении Ti^{4+} в В-позицию этот эффект ослабевает за счет оттока электронов из зоны проводимости

Все исследованные образцы демонстрируют, как показано на рис. 25, отрицательное магнитосопротивление, достигающее при гелиевой температуре $\sim 40\%$ в поле 9 Тл для образца с $x = 0,5$. При комнатных температурах эта величина составляет около 7 % в поле 9 Тл и около 2% в поле 1 Тл, что делает этот материал весьма перспективным для практических приложений.

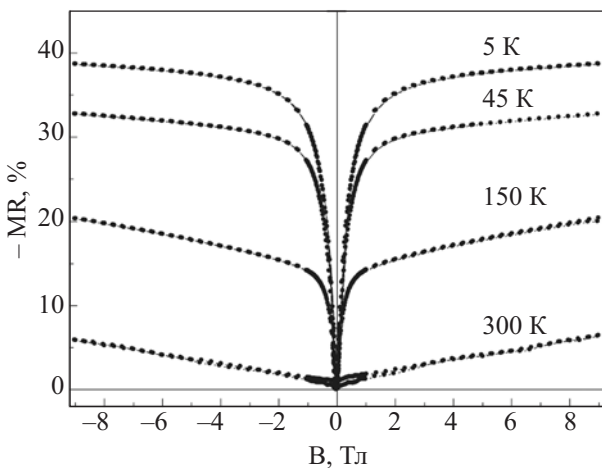


Рис. 25. Изотермы магнитосопротивления MR в магнитном поле H в $\text{CaCu}_3\text{Mn}_3\text{TiO}_{12}$ [45]. Магнитосопротивление MR определялось, как $[R(9T) - R(0)]/R(0) \cdot 100\%$.

4. Магнетизм и отрицательное магнитосопротивление в $\text{ACu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Y, R, Th}$)

Катионы иттрия, лантанидов и актинидов в двойных искаженных перовскитах $\text{ACu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ встраиваются только в А-подрешетку с двенадцатикоординатным кислородным окружением, катионы Cu^{2+} и $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ находятся соответственно в С- и В-подрешетках. Отметим, что ни радиус катионов в А-позиции, ни их зарядовые состояния (церий и торий присутствуют в данной системе как Ce^{4+} , Th^{4+}) практически не изменяют структурные параметры указанных соединений.

Все соединения $\text{ACu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Y, R, Th}$) демонстрируют ферро- или ферриманнитное упорядочение при достаточно высоких температурах. Рекордсменами в этом ряду являются $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ с $T_C = 430$ К [46,47], $\text{TbCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ с $T_C = 380$ К и $\text{TmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ с $T_C = 376$ К [22,48–51]. На рис. 26 представлены кривые намагничивания $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ при комнатной и гелиевой температурах. По данным нейтронной дифракции моменты Cu^{2+} и $\text{Mn}^{3+/4+}$ располагаются коллинеарно навстречу друг другу вдоль направления [111], что дает теоретическое значение $M_{\text{sat}} = 9,4 \mu_B$, экспериментально полученная величина составила $9 \mu_B$.

Несмотря на то что по транспортным свойствам соединения семейства $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ отличаются друг от друга довольно сильно, например, у $\text{TbCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ — металлический ход сопротивления, тогда как в $\text{TmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ появляется переход диэлектрик–металл, все они демонстрируют отрицательное магнитосопротивление в магнитоупорядоченном состоянии. Температурные зависимости сопротивления и магнитосопротивления в поле $H = 1$ Тл для соединений $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($R = \text{Tb, Tm}$) показаны на рис. 27, а, б [22]. Аналогичные зависимости для $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ представлены на рис. 28, а. Благодаря присутствию трехвалентного катиона La^{3+} в А-позиции и вытекаю-

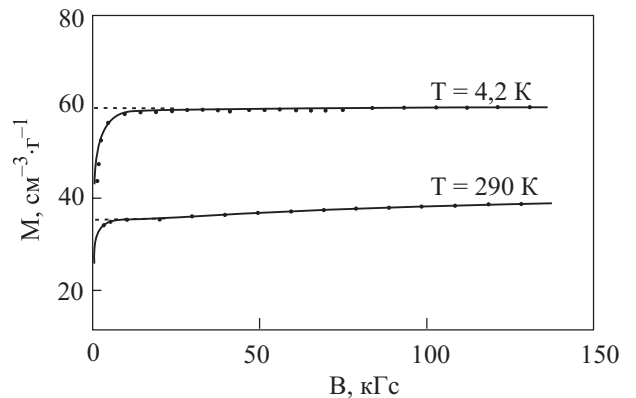


Рис. 26. Полевые зависимости намагниченности в $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [46].

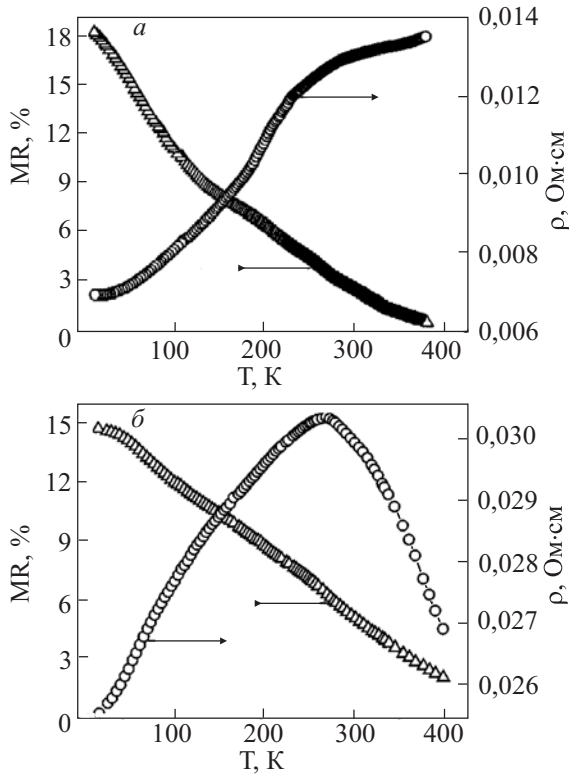


Рис. 27. Температурные зависимости сопротивления и магнитосопротивления в поле $H = 1 \text{ Тл}$ для соединений $\text{TbCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (а) и $\text{TbCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (б) [22].

щему из этого наличие разновалентных ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в В-позиции, удельное сопротивление $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ при комнатной температуре оказывается на четыре порядка меньше, чем в $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. При гелиевой температуре разница в этих величинах достигает шести порядков. Как показано на рис. 28, б, магнитосопротивление $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ при 5 К достигает 30% в поле 9 Тл, причем более 20% достигается уже при 1 Тл. Эти значения плавно уменьшаются при повышении температуры, не демонстрируя каких-либо особенностей при $T_C = 361 \text{ К}$. При комнатной температуре отрицательное магнитосопротивление в $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ составляет около 3% в поле 1 Тл.

Систематическое исследование влияния редкоземельных катионов на структурные и магнитные параметры соединений $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ проведено в работах [48,49]. На рис. 29 показана зависимость параметра кристаллической решетки a от ионного радиуса редкоземельного иона. Поскольку размер элементарной ячейки во всех случаях оказывается больше такового для соединения $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, можно предположить, что основной движущей силой увеличения параметра решетки является инжекция дополнительных электронов в энергетические зоны, обязанная перекрытию орбиталей марганца и кислорода. Систематическое уменьшение параметра кристаллической решетки a при движении вдоль ряда редких земель отвечает лан-

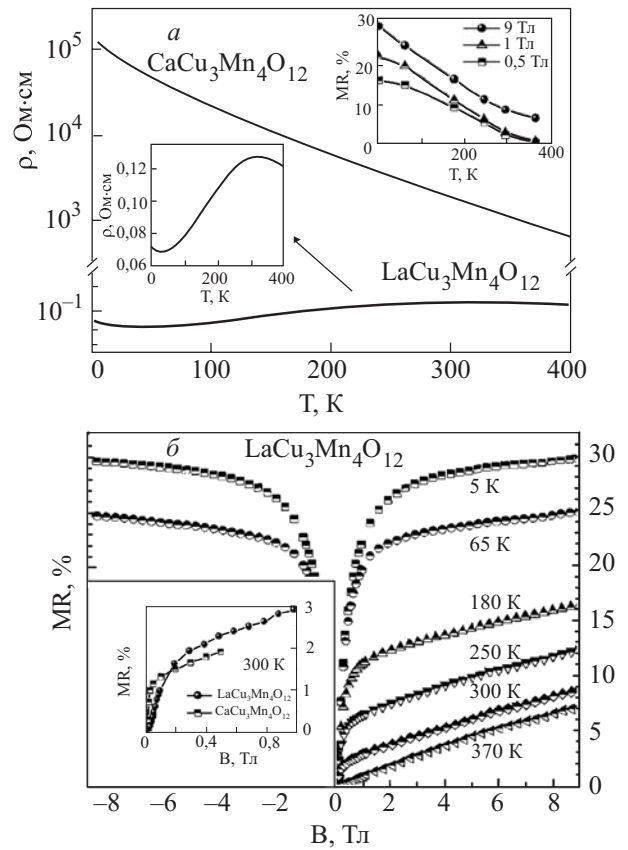


Рис. 28. Температурные зависимости удельного сопротивления в $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [50]. На нижней вставке — температурная зависимость удельного сопротивления в $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ в увеличенном масштабе. На верхней вставке — температурная зависимость магнитосопротивления в $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. Магнитосопротивление MR определялось как $[R(0) - R(H)]/R(0) \cdot 100\%$ (а). Изотермы магнитосопротивления MR в $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [50]. На вставке для сравнения представлено магнитосопротивление в $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (б).

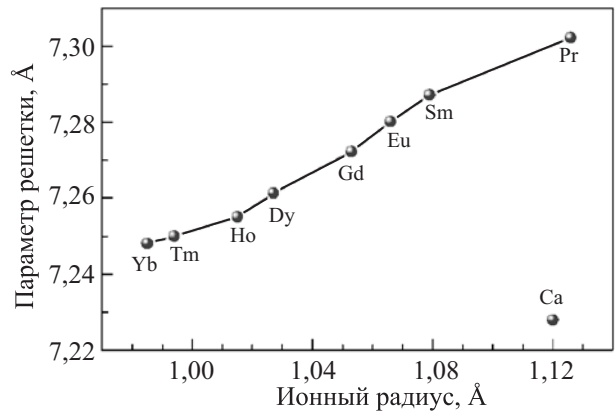


Рис. 29. Зависимость параметра кристаллической решетки от радиуса редкоземельного катиона в ряду $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [49].

танойдному сжатию. Этот эффект имеет место в основном благодаря сжатию RO_{12} фрагмента структуры, поскольку расстояния Mn–O и углы Mn–O–Mn при движении вдоль ряда редких земель меняются слабо. Указанные тенденции отражены в табл. 2.

Температурные и полевые зависимости намагниченности ряда соединений серии $RCu_3Mn_4O_{12}$ показаны на рис. 30 и 31 [49]. При низких температурах важную роль в поведении этих соединений играет магнетизм редкоземельной подсистемы R, магнитные моменты в которой сонаправлены с магнитными моментами Cu-подсистемы. Этим, в частности, обусловлено уменьшение намагниченности в некоторых представителях семейства $RCu_3Mn_4O_{12}$ при $T < 100$ К. Связь редкоземельной подсистемы с подсистемами переходных металлов, по-видимому, мала, что проявляется в метамагнитных переходах в умеренно сильных магнитных полях. В зависимости от типа редкой земли в полевых зависимостях намагниченности $RCu_3Mn_4O_{12}$ коэрцитивная сила проявляется в той или иной степени.

Влияние редкоземельной подсистемы на магнитные и транспортные свойства $RCu_3Mn_4O_{12}$ наиболее подробно было исследовано на примере соединения с $R = Tb$. На рис. 32 представлены температурные зави-

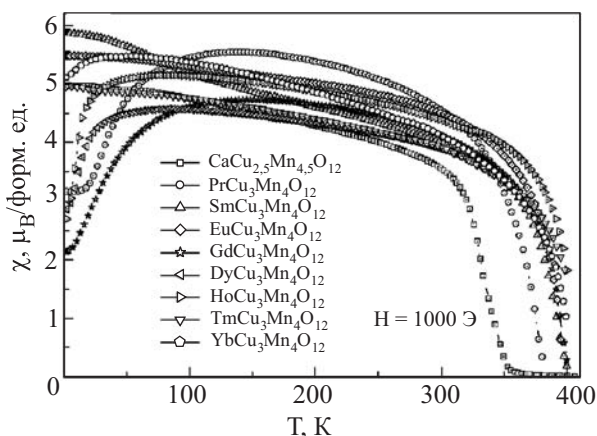


Рис. 30. Температурные зависимости намагниченности в $RCu_3Mn_4O_{12}$ [49].

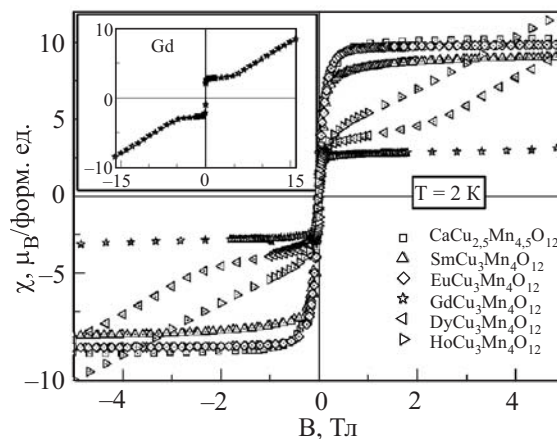


Рис. 31. Полевые зависимости намагниченности $RCu_3Mn_4O_{12}$ [49].

симости прямой и обратной магнитной восприимчивости $TbCu_3Mn_4O_{12}$ в интервале температур 5–800 К [51]. Резкое возрастание χ при $T_C = 400$ К характерно для ферро- или ферримагнитно-упорядоченных соединений. Как известно на примере $CaCu_3Mn_4O_{12}$, этот эффект отвечает ферримагнитному упорядочению обменно-связанных Cu- и Mn-подсистем. При низких температурах наблюдается характерное уменьшение сигнала, обусловленное упорядочением парамагнитной подсистемы Tb. При $T > T_C$ обратная магнитная восприимчивость $TbCu_3Mn_4O_{12}$ демонстрирует характерное для ферримагнетиков поведение: наклон зависимости $\chi^{-1}(T)$ плавно уменьшается с повышением температуры. Обработка полученных данных зависимостью

$$\chi^{-1} = \frac{T^2 - \Theta^2}{(C_A + C_B)T - 2\lambda C_A C_B}, \quad (4)$$

представляющей собой закон Нееля, с параметрами Θ , C_A , C_B , λ , указанными на рис. 32,б, приводит к эффективным парамагнитным моментам 9,5 и 7,78 μ_B /форм.ед. для А ($Cu^{2+} + Tb^{3+}$)- и В ($Mn^{3+} + Mn^{4+}$)-подсистем в хорошем соответствии с предполагаемыми значениями 9,96 и 8,3 μ_B /форм.ед., полученными из стандартных величин $\mu_{para} = 9,5, 1,73, 4,9$

Таблица 2. Некоторые структурные параметры перовскитов $RCu_3Mn_4O_{12}$, группа симметрии $Im\bar{3}$ [49].

	Pr	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Tm	Yb
a (Å)	7,30204(9)	7,2870(5)	7,2801(3)	7,2722(2)	7,2613(1)	7,2550(1)	7,2500(1)	7,2481(2)
V (Å ³)	389,343(8)	386,95(4)	385,85(3)	384,58(2)	382,86(1)	381,873(7)	381,07(1)	380,78(2)
R–O (Å) (×12)	2,569(1)	2,58(1)	2,625(7)	2,612(9)	2,522(2)	2,519(1)	2,519(2)	2,508(2)
Cu–O (Å) (×4)	1,957(9)	1,95(1)	1,94(1)	1,93(1)	1,954(3)	1,953(1)	1,951(2)	1,958(2)
Mn–O (Å) (×6)	1,932(1)	1,93(1)	1,926(8)	1,928(9)	1,921(3)	1,920(1)	1,918(2)	1,916(2)
Mn–O–Mn, град	141,75(2)	141,4(2)	141,8(1)	141,1(2)	141,78(3)	141,77(2)	141,79(3)	142,08(3)

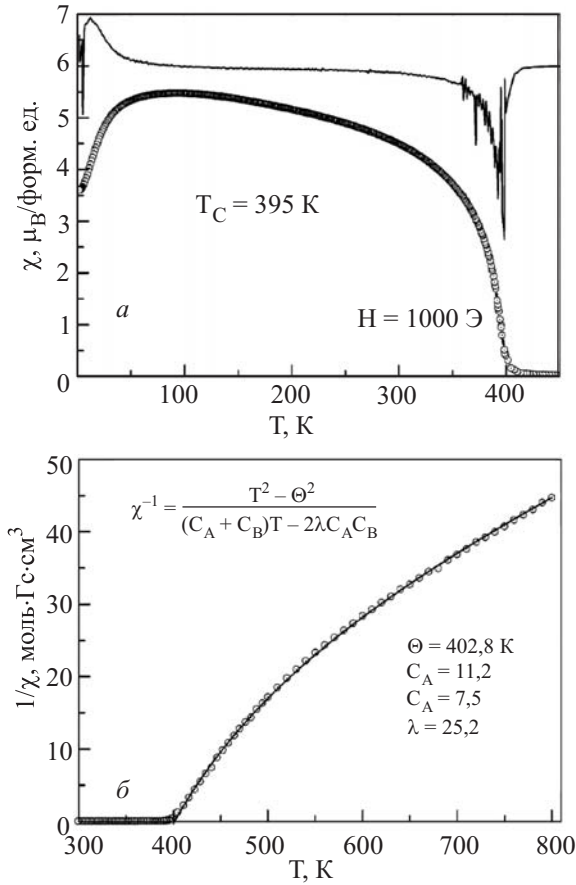


Рис. 32. Температурные зависимости прямой (а) и обратной (б) магнитной восприимчивости $TbCu_3Mn_4O_{12}$ [51].

и $3,87 \mu_B/\text{форм.ед.}$, для Tb^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} . Параметр Вейсса $\Theta = 402,8$ К оказался весьма близок к $T_C = 395$ К, что свидетельствует об отсутствии фрустраций в обменных взаимодействиях.

Исследование дифракции нейтронов на порошке $TbCu_3Mn_4O_{12}$ показало, что амплитуды ряда малоугловых брэгговских отражений плавно нарастают с понижением температуры ниже комнатной, что характерно для ферро- или ферримагнетиков, магнитная элементарная ячейка в которых совпадает с кристаллографической. Кроме того, некоторые рефлексы демонстрируют резкое возрастание при понижении температуры ниже 100 К. Температурные зависимости спонтанных намагниченностей Tb-, Cu- и Mn-подсистем представлены на рис. 33. Полевые зависимости намагниченности $TbCu_3Mn_4O_{12}$, показанные на рис. 34, находятся в хорошем согласии с предположением об упорядочении Tb-подсистемы при низких температурах. Анализ этих зависимостей позволяет предположить, что магнитные моменты ионов Tb^{3+} в слабых полях могут переориентироваться на направление внешнего поля. Предложенная авторами [51] схема эволюции магнитной подсистемы $TbCu_3Mn_4O_{12}$ под

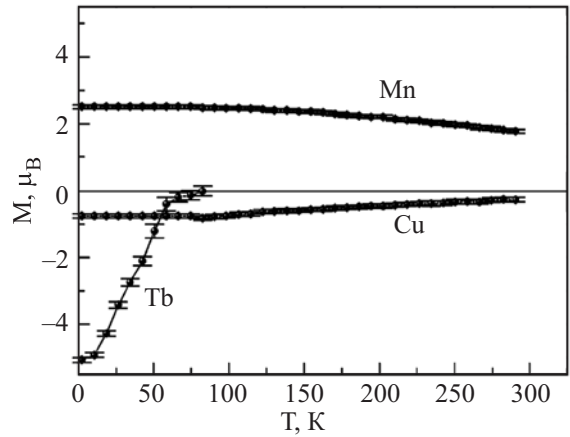


Рис. 33. Температурные зависимости спонтанной намагниченности катионов Mn, Cu и Tb в $TbCu_3Mn_4O_{12}$ по данным нейтронной дифракции [51].

действием температуры и магнитного поля представлена на рис. 35.

Транспортные свойства $TbCu_3Mn_4O_{12}$ проиллюстрированы на рис. 36, где показано, что во всем температурном интервале это соединение характеризуется металлическим ходом сопротивления и малыми абсо-

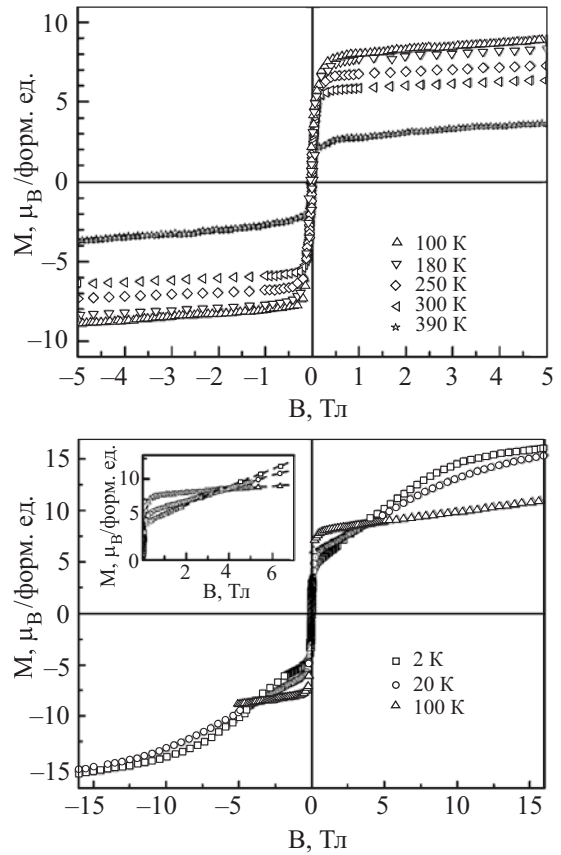


Рис. 34. Полевые зависимости намагниченности $TbCu_3Mn_4O_{12}$ от магнитного поля H при $T, K: \geq 100$ (а), ≤ 100 К (б) [51].

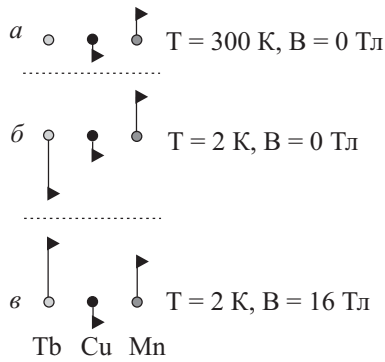


Рис. 35. Диаграммы расположения магнитных моментов ионов Mn, Cu и Tb в $\text{TbCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ по данным нейтронной дифракции при 300 К (а) и 2 К (б), а также при приложении внешнего магнитного поля 16 Тл при 2 К (в).

лутными величинами удельного сопротивления. В этом плане $\text{TbCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ кардинально отличается от $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, где наблюдается полупроводниковый ход сопротивления, а абсолютные значения удельного сопротивления велики. Высокая электропроводность $\text{TbCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ обусловлена прежде всего наличием марганца в В-позиции в разных степенях окисления ($\text{Mn}^{3+} + 3\text{Mn}^{4+}$) и, соответственно, высокой эффективностью переноса по этим позициям. В поле 9 Тл магнитосопротивление $\text{TbCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ достигает 25% при гелиевых температурах и около 5% при комнатной температуре [51].

5. Электронные корреляции в $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, $\text{A} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}$, и $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$

Соединения с тяжелыми фермионами представляются обычно как сильнокоррелированные электрон-

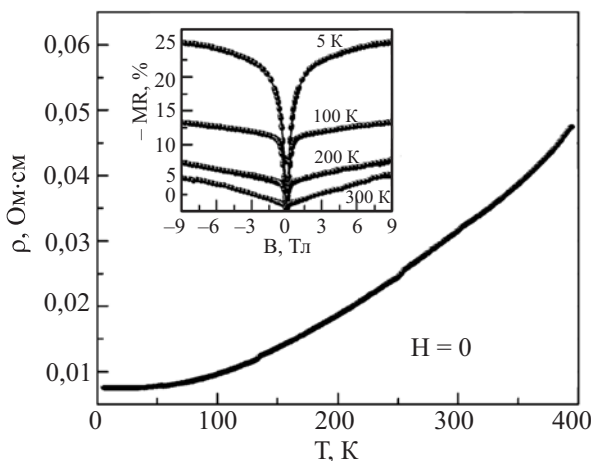


Рис. 36. Температурная зависимость сопротивления в $\text{TbCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [51]. На вставке — изотермы магнитосопротивления в $\text{TbCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, $\text{MR} = [\text{R}(\text{H}) - \text{R}(0)]/\text{R}(0) \cdot 100\%$.

ные системы, где локализованные f -электроны взаимодействуют с электронами проводимости за счет эффекта Кондо. В таких системах появляется острый пик в плотности электронных состояний в окрестности уровня Ферми E_F . Высокая плотность состояний на уровне Ферми $D(E_F)$ проявляется в больших значениях независимой от температуры магнитной восприимчивости и электронной теплоемкости. Среди оксидов переходных металлов представителем систем с тяжелыми фермионами служит LiV_2O_4 [52]. В этом соединении d -электроны $\text{V}^{3+/4+}$ выступают одновременно и в качестве носителей локализованного магнитного момента, и в качестве электронов проводимости. В этом плане, диванадат лития сильно отличается от редкоземельных систем с тяжелыми фермионами.

Соединения на основе рутения $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, $\text{A} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}$ [53], а также хрома $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ [54] демонстрируют металлическую проводимость вплоть до гелиевых температур. В работе [55] на примере $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ было показано, что это соединение существенно ближе к традиционным системам с тяжелыми фермионами, нежели LiV_2O_4 , поскольку локализованные магнитные моменты (Cu^{2+}) в нем и электроны проводимости (Ru^{4+}) разнесены. Малость ионного радиуса Cu^{2+} приводит к тому, что RuO_6 -октаэдры в $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ сильно развернуты по отношению друг к другу. Длины связей $\text{Cu}-\text{O}$ (1,94 Å) в этом соединении малы и сопоставимы с длинами связей $\text{Ru}-\text{O}$ (1,98 Å). Это предполагает сильную гибридизацию $\text{Cu } 3d$ - и $\text{O } 2p$ -орбиталей, равно как и $\text{Ru } 4d$ - и $\text{O } 2p$ -орбиталей. В свою очередь, это открывает возможность взаимодействия электронов, принадлежащих $\text{Cu } 3d$ и $\text{Ru } 4d$. Для выявления тонких особенностей взаимодействия этих подсистем в работе [55] проводились замещения по В- и С-позициям двойных искаженных перовскитов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$.

Магнитная восприимчивость в соединениях $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ показана на рис. 37,а. При высоких температурах полученные данные аппроксимируются суммой парамагнитной восприимчивости Паули χ_P и вклада Кюри-Вейсса $\chi_{CW} = C/(T + \Theta_W)$. Титанат кальция-меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0$) переходит в антиферромагнитное состояние при $T_N = 27$ К. При замещении Ti^{4+} на Ru^{4+} эта величина быстро падает. Температурные зависимости χ_P , C , Θ_W и T_N в $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ показаны на рис. 37,б. При высоких температурах восприимчивость всех исследованных соединений в системе $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ стремится к одному и тому же значению, что позволяет предположить неизменность суммы вкладов локализованных χ_{loc} и делокализованных магнитных моментов χ_P . Этот факт, в свою очередь, указывает на то, что магнитные моменты, локализованные на Cu^{2+} , делокализуются с ростом x .

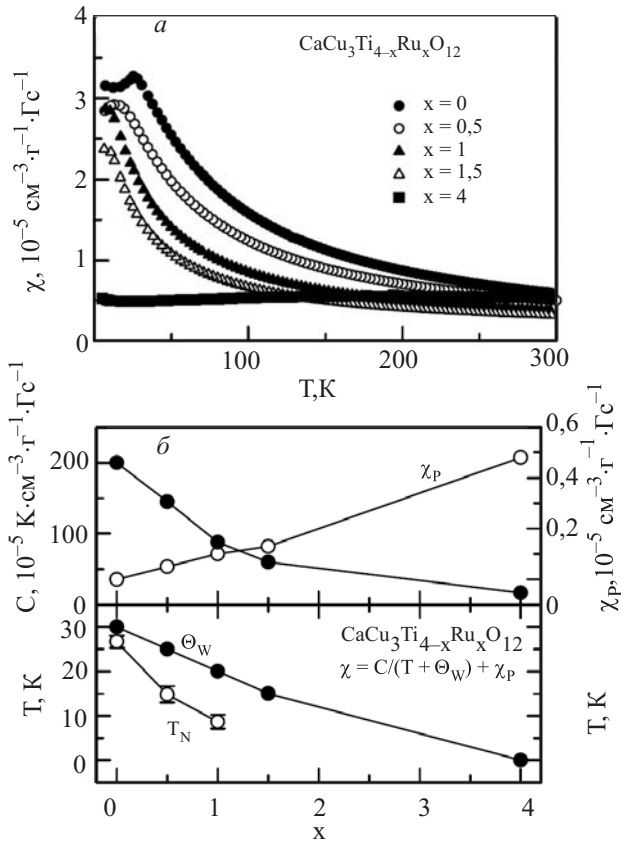


Рис. 37. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ [55] (а) и зависимости константы Кюри C , восприимчивости Паули χ_p , температуры Вейсса Θ_w и температуры Нееля T_N от содержания рутения x [55] (б).

Согласно [55], эволюция свойств $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ при замещении Ti^{4+} на Ru^{4+} обязана кондовскому рассеянию зонных $4d$ -электронов Ru на локализованных $3d$ -электронах Cu , приводя к формированию состояния с тяжелыми фермионами в $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$. Эта гипотеза подтверждается детальным рассмотрением термодинамических и кинетических свойств этого соединения. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ в $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ близка к аналогичной зависимости в типичном интерметаллическом соединении с тяжелыми фермионами CeSn_3 [56]. Значение $\chi \sim 1,4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}/\text{моль} \cdot \text{Cu}$ в рутенате кальция–меди на два порядка превышает типичные значения паулиевской магнитной восприимчивости свободных электронов. На температурной зависимости магнитной восприимчивости $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ при $T_K \sim 200 \text{ K}$ наблюдается широкий максимум, что является указанием на резонанс Кондо. Электронный вклад в теплоемкость γT в $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ с $\gamma = 28 \text{ мДж}/\text{моль} \cdot \text{Cu} \cdot \text{K}^2$ существенно превышает соответствующий вклад в теплоемкость металла со свобод-

ными электронами, где коэффициент Зоммерфельда $\gamma \sim 1 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{Cu} \cdot \text{K}^2)$.

Параметр Вильсона $R_W = \pi^2 k_B^2 \chi_p / \mu_B \gamma$ в $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ составляет 3,8, что также находится в хорошем согласии с данными по другим системам с тяжелыми фермионами. Наконец, температурная зависимость удельного сопротивления описывается зависимостью $\rho = \rho_0 + AT^2$ с коэффициентом $A = 6 \cdot 10^{-9} \text{ Ом} \cdot \text{см}/\text{K}^2$. Соотношение Кадоваки–Вудса A/γ^2 близко к значениям, характерным для систем с тяжелыми фермионами. Интересно отметить, что, несмотря на то что почти все катионы в $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ формально являются носителями магнитного момента, это соединение «немагнитно» при низких температурах.

Температурные зависимости удельного сопротивления $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ показаны на рис. 38,а. При комнатной температуре эта величина изменяется от $10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при $x = 0$ до $10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при $x = 4$. С увеличением x тип зависимости меняется от полупроводникового к металлическому, причем переход металл–изолятор происходит между $x = 1,5$ и $x = 4$. Температурные зависимости термоэдс S в этом семействе соединений показаны на рис. 38,б. Эта величина быстро уменьшается от $S \sim 100 \text{ мкВ}/\text{K}$ при $x = 0,5$ до единиц $\text{мкВ}/\text{K}$ при $x = 1$, несмотря на то что удельное сопротивление при $x = 1$ все еще велико. Малые значения термоэдс характерны для металлов. Это позволяет

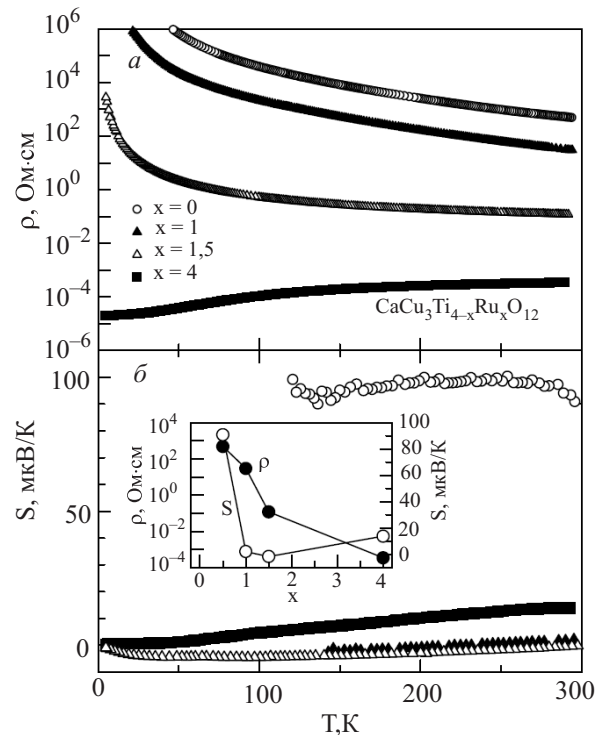


Рис. 38. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (а) и термоэдс S (б) в $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ [55]. На вставке представлены зависимости ρ и S от содержания рутения при 300 K .

предположить, что уже при $x = 1$ происходит делокализация $3d$ -дырок на Cu^{2+} , т.е. имеет место их кондовское взаимодействие с $4d$ -электронами Ru^{4+} . Величина постоянной Кюри C при $x = 1$ указывает на то, что для этого состава $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ около половины $3d$ -дырок связаны с $4d$ -электронами. Этого взаимодействия, по-видимому, не хватает для преодоления порога протекания, с чем связывается высокое сопротивление этого образца. В то же время термоэдс не столь чувствительна к присутствию изолирующих областей, чем объясняется ее малая величина.

Сильные межэлектронные корреляции в $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ маскируются примесными эффектами по мере замещения Cu^{2+} на Mn^{3+} в системе $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$. Удельное сопротивление ρ , как показано на рис. 39,а, систематически возрастает с y таким образом, что его поведение можно представить как сумму ρ при $y = 0$ и слагаемого, обязанного рассеянию на Mn. Магнитная восприимчивость χ в системе $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ при $y > 0$, как показано на рис. 39,б, подчиняется закону Кюри с несколько редуцированным магнитным моментом Mn^{3+} .

Систематическое изучение двойных искаженных перовскитов $\text{ACu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{O}_{12}$, где $A = \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}$ и $0 \leq x \leq 1$, проведено в работе [57]. В плане изучения семейства $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ результаты этой работы близки к данным, полученным в [55]. В большой мере

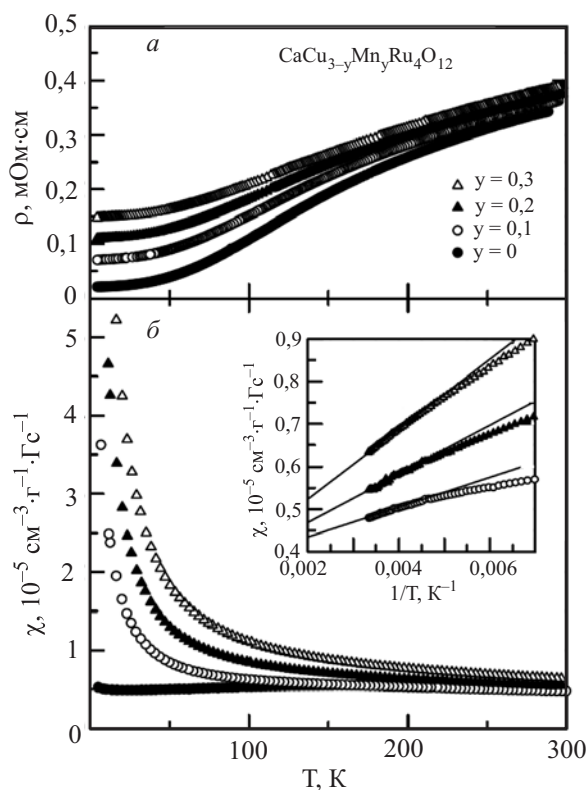


Рис. 39. Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и магнитной восприимчивости (б) в $\text{CaCu}_{3-y}\text{Mn}_y\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ [55].

это касается и других семейств твердых растворов $\text{NaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{O}_{12}$ и $\text{LaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{O}_{12}$.

На рис. 40 представлены температурные зависимости удельного сопротивления $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, $A = \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}$. Все эти соединения демонстрируют поведение металлического типа $\rho = \rho_0 + AT^2$, где остаточное сопротивление зависит от типа катиона A : $\rho_0(\text{Na}) = 1,35 \cdot 10^{-5}$ Ом-см, $\rho_0(\text{Ca}) = 7,27 \cdot 10^{-5}$ Ом-см, $\rho_0(\text{La}) = 3,76 \cdot 10^{-4}$ Ом-см. Как показано на вставке рис. 40, коэффициент A при квадратичном слагаемом монотонно возрастает с увеличением параметра кристаллической ячейки a_0 . Качественно такое поведение вытекает из сужения энергетических зон при увеличении размера катиона в A -позиции перовскита. Сужение зон проявляется также в электронной теплоемкости γ , зависимость которой от a_0 также показана на вставке рис. 40. Коэффициент Зоммерфельда в $\text{NaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ и $\text{LaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ сопоставим с этой величиной в $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, что позволяет отнести все указанные вещества к соединениям с тяжелыми фермионами.

По мере замещения Ti^{4+} на Ru^{4+} в семействе $\text{LaCu}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{O}_{12}$, так же, как и в семействе $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$, температурные зависимости удельного сопротивления меняют свой характер от полупроводникового к металлическому. Как следует из зависимостей $\rho(T)$, представленных на рис. 41, переход металл-изолятор в этом семействе соединений происходит при $x \sim 0,75$. Магнитная восприимчивость χ ряда соединений этого семейства показана на рис. 42. Видно, что с увеличением содержания рутения роль локализованных магнитных моментов Cu^{2+} уменьшается. При больших значениях x восприимчивость стремится к независимому от температуры пау-

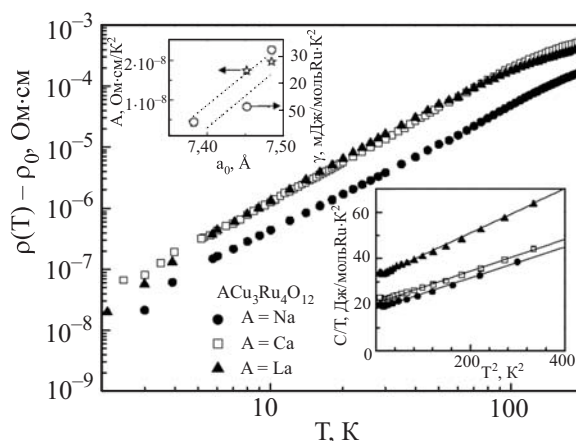


Рис. 40. Температурные зависимости удельного сопротивления в $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, $A = \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}$ [57]. На нижней вставке показаны температурные зависимости теплоемкости указанных соединений, а на верхней — зависимости кинетических параметров A и γ от постоянной решетки.

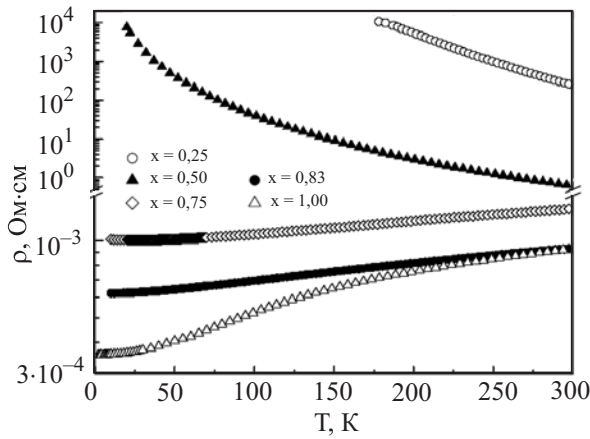


Рис. 41. Температурные зависимости удельного сопротивления $LaCu_3(Ti_{1-x}Ru_x)_4O_{12}$ [57].

лиевскому значению $\chi_P \sim 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-3}/\text{моль Ru}$. Из сопоставления с коэффициентом Зоммерфельда в $LaCu_3Ru_4O_{12}$ $\gamma \sim 0,033 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{K}^2$ следует отношение Вильсона $R_W = 1,6$, что несколько меньше аналогичной величины в $CaCu_3Ru_4O_{12}$.

Особенно ярко подавление локализованного магнитного момента на ионах Cu^{2+} , обязанное заполнению их d -оболочки зонными электронами, проявляется на температурных зависимостях теплоемкости C , показанных на рис. 43. В образце с $x = 0$, $A = Ca$ имеет место сильная аномалия λ -типа при температуре Нееля [55]. При $x = 0,25$, $A = Ca$ или La аномалия в теплоемкости, обязанная упорядочению локализованных моментов Cu^{2+} , уменьшается по величине и смещается к низким температурам. С увеличением содержания Ru эта тенденция только усиливается, так что при $x = 0,75$ проявляется лишь фермижидкостное поведение. На вставке рис. 43 показана концентрационная зависимость магнитной энтропии ΔS . Видно, что эта

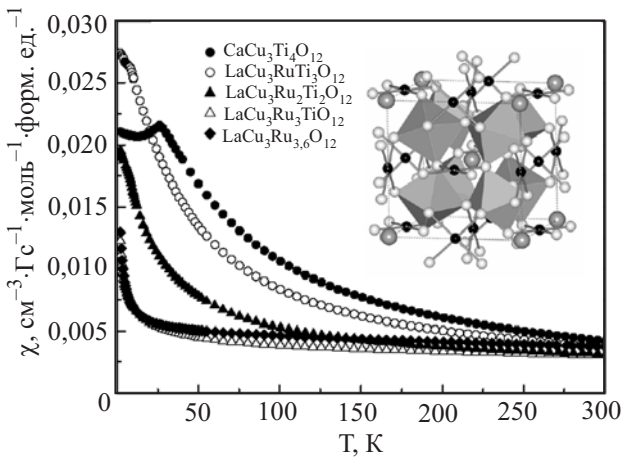


Рис. 42. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в $ACu_3(Ti,Ru)_4O_{12}$ [57].

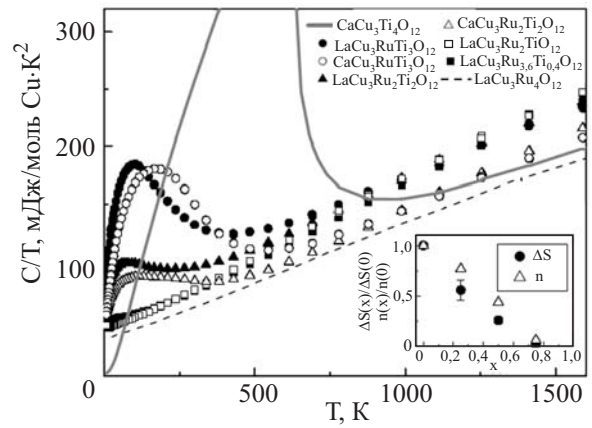


Рис. 43. Температурные зависимости теплоемкости $ACu_3(Ti_{1-x}Ru_x)_4O_{12}$ [57]. На вставке представлена магнитная энтропия спинов Cu^{2+} ΔS и оценка для плотности свободных спинов n , полученная из измерений магнитной восприимчивости.

величина практически линейно убывает с увеличением концентрации Ru .

Межэлектронным корреляциям в $ACu_3Ru_4O_{12}$, $A = Na, Ca, La$ в работе [57] была дана следующая интерпретация. Поскольку Ru занимает позицию В, качественно отличную от С-позиции Cu , формирование антиструктурных эффектов, как причина возникновения беспорядка в системе, представляется маловероятным. Малыми представляются также структурные искажения при замене Ti^{4+} на Ru^{4+} , поскольку эти ионы близки по размерам. Наконец, дальний магнитный порядок в семействе $LaCu_3(Ti_{1-x}Ru_x)_4O_{12}$, так же как и в семействе $CaCu_3Ti_{4-x}Ru_xO_{12}$, разрушается уже при малых x . Все это говорит о том, что важную роль в поведении этих систем играет определенный механизм дальнедействующего взаимодействия. В качестве такого взаимодействия можно рассматривать гибридизацию валентных электронных состояний $3d Cu^{2+}$ и $4d Ru^{4+}$ в предположении, что энергетическая щель между ними меньше соответствующих ширин зон. Если бы это был статический эффект, то магнитный момент Cu^{2+} подавлялся бы переносом заряда при формировании немагнитных состояний Cu^+ . В этом случае роль рутения была бы такой же, как и роль замещений Cu^{2+} немагнитными двухвалентными ионами. При таких замещениях температура Нееля также понижалась бы, но аномалия в теплоемкости оставалась бы острой. Вместо этого, при внедрении даже малого количества рутения в структуру, аномалия в теплоемкости существенно расширяется. Это может означать, что каждый ион Ru образует флуктуирующее валентное состояние с восемью ближайшими ионами Cu .

В завершение этого раздела естественным представляется изложить немногие известные факты о

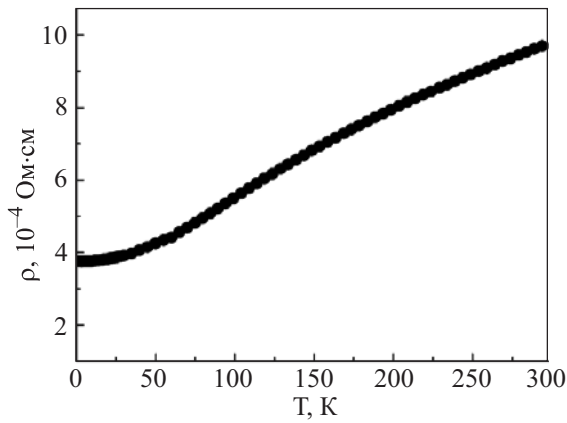


Рис. 44. Температурная зависимость удельного сопротивления $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ [54].

$\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$. Это соединение было получено твердофазным синтезом в запаянной платиновой ампуле при температуре 1100 °С под давлением 60 кбар [54]. Оно имеет кубическую объемно-центрированную решетку с параметром элементарной ячейки $a = 7,253(3) \text{ \AA}$ при комнатной температуре, $Z = 4$, пространственная группа $Im\bar{3}$. Удельное сопротивление $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ демонстрирует, как показано на рис. 44, металлический ход. Магнитная восприимчивость этого соединения показывает поведение, характерное для паулиевского парамагнетика. По правилу валентных сумм [58] были сделаны оценки формальных степеней окисления переходных металлов $\text{Cu}^{2,45+}$ и $\text{Cr}^{3,66+}$. Эти вычисления показывают, что как $\text{Cu } 3d$ -, так и $\text{Cr } 3d$ -состояния находятся на уровне Ферми, так же, как это имеет место в $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, $A = \text{Na, Ca, La}$. Таким образом, можно утверждать, что и в $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ присутствуют сильные межэлектронные корреляции.

6. Гигантская диэлектрическая проницаемость в $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Впервые сообщения о наблюдении гигантской диэлектрической проницаемости в $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и аналогичных материалах появились в работах [59–62]. Наиболее впечатляющим оказалось поведение $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, величина диэлектрической проницаемости которого при комнатной температуре $\epsilon \sim 10^4\text{--}10^5$, причем эта величина почти не изменялась при нагреве до 300 °С. Особый интерес представляло то обстоятельство, что во всем этом интервале, а также вплоть до низких температур это соединение оставалось кубическим и centrosymmetric. В этом плане $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ принципиально отличен, например, от ферроэлектрика BaTiO_3 , в котором большие значения диэлектрической проницаемости достигаются при фазовых переходах, когда Ti^{4+} в пределах TiO_6 -окта-

эдра последовательно смещается к его вершине, ребру или грани. Столь же большие значения диэлектрической проницаемости достигаются в другом классе ферроэлектрических материалов — релаксорах. В таких релаксорах, как $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ или $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, наблюдается широкий пик на температурной зависимости ϵ , что связывается с формированием при высоких температурах нанообластей со спонтанной и случайно направленной поляризацией и последующим вымерзанием этих областей.

Имеющиеся данные по $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ ($A = \text{R, Bi}$) не позволяют отнести их ни к одному из указанных классов соединений. Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь в этих соединениях при комнатной температуре приведены в табл. 3, где также даны постоянные кубической решетки этих соединений при комнатной температуре. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь в $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, измеренные на частоте 1 кГц [60], представлены на рис. 45. С повышением частоты абсолютные значения диэлектрической проницаемости уменьшаются. Некоторые соображения о причинах формирования большой диэлектрической поляризации $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в силу особенностей структуры этого соединения изложены в работе [59]. В этой же работе было выдвинуто предположение о том, что микроструктура, а точнее, двойникование на наноровне ответственно за гигантскую диэлектрическую проницаемость $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Таблица 3. Диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь и параметр кристаллической решетки в $\text{ACu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ [60]

Соединение	Относительная диэлектрическая постоянная	Тангенс угла потерь, δ	Постоянная кубической решетки, A
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	10,286	0,067	7,391
$\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	409	0,093	7,384
$\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	418	0,060	7,427
$\text{Sm}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,665	0,048	7,400
$\text{Dy}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,633	0,040	7,386
$\text{Y}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,743	0,049	7,383
$\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1,871	0,065	7,413
$\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	692	0,082	7,445
$\text{LaCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	44	0,339	7,454
$\text{NdCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	52	0,325	7,426
$\text{SmCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	52	0,256	7,416
$\text{GdCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	94	0,327	7,409
$\text{YCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	33	0,308	7,394

Эта гипотеза получила развитие в целом ряде экспериментальных и теоретических исследований [63–70], из которых мы остановимся на работе [63].

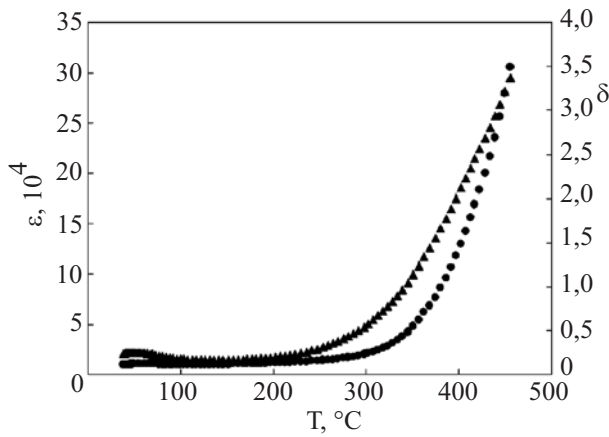


Рис. 45. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ (▲) и тангенса угла потерь δ (●) в $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [60].

Керамические образцы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ были приготовлены твердофазным методом при варьировании температуры синтеза от 1025 до 1125 °С. Это привело к формированию керамик с качественно различными микроструктурами, отличающимися прежде всего количеством и связностью вторичных фаз обогащенных CuO и/или CuO_2 . Эти фазы на границах зерен образуют энергетические барьеры для протекания тока и являются запирающими слоями. В керамиках этого типа были достигнуты значения диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim 50000$ при комнатной температуре на частоте 10 кГц. Оптимизация микроструктуры $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ важна для внедрения этого материала в современные информационные и коммуникационные технологии.

Магнитные свойства $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ представляют интерес в плане исследования ситуации, когда медь, в отличие от большинства известных оксидов, имеет квадратную координацию CuO_4 и эти фрагменты удалены друг от друга. Исследование дифракции нейтронов на монокристалле $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [71] позволило установить магнитную структуру этого соединения, показанную на рис. 46. Оно упорядочивается в коллинеарной антиферромагнитной структуре, причем все магнитные моменты оказываются параллельны кристаллографической оси [111]. Анализ этой структуры проводился еще в работе [72], где было показано, что доминирующими являются обменные взаимодействия типа $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$. В этой ситуации параметры обменного взаимодействия J_1 , J_2 и J_3 оказываются сопоставимы друг с другом. Однако, поскольку в силу особенностей кристаллической структуры катионы Cu^{2+} в первой и второй координационных сферах обладают магнитоактивными электронами на разных t_{2g} -орбиталях, а одинаково заселенными оказываются лишь катионы Cu^{2+} в третьей координационной сфере, можно предположить, что

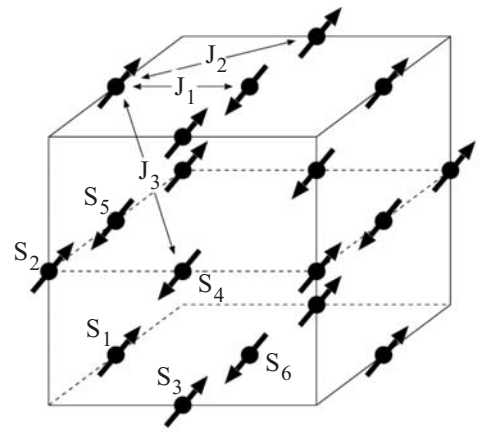


Рис. 46. Магнитная структура $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, стрелками показаны магнитные моменты ионов Cu^{2+} [71].

$J_3 > J_1, J_2$. Сопоставление модели [72] с экспериментальными данными [71] дает оценку $J_3 \sim 3,6$ мэВ, что достаточно хорошо согласуется с установленной в эксперименте температурой Нееля ~ 24 К.

7. Заключение

Хотя некоторые представители семейства перовскитов $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ известны еще со времен пионерских работ 70-х годов прошлого века, всплеск интереса к этим соединениям происходит в настоящее время. Причин этому несколько. Прежде всего эти вещества интересны с позиций структуры и необычных физических свойств. Так, эти структуры допускают существование в А-позиции катионов с валентностями от 1 до 4 и даже вакансий. Затем сильное сжатие октаэдров BO_6 по отношению друг к другу приводит к необычной квадратной координации для ян-теллеровских С-катионов. Наконец, для этой группы соединений четко выражено микродвойникование, что в сочетании с межгранулярными эффектами в керамике приводит к появлению новых физических свойств в нанодиапазоне. Такими свойствами прежде всего являются колоссальное магнитосопротивление и гигантская диэлектрическая проницаемость. Совокупность этих характеристик позволяет отнести перовскиты типа $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ к материалам, наиболее перспективным в плане практических приложений.

Настоящая работа поддержана грантами РФФИ 06-02-16088, 06-02-81021, 07-02-91201, 07-02-00350, 07-02-92000 и DFG 486 RUS 113/864/0-1, KL 1824/3-1.

1. В. Bochu, J.L. Buevoz, J. Chenavas, A. Collomb, J.C. Joubert, and M. Marezio, *Solid State Commun.* **36**, 133 (1980).
2. В. Bochu, J. Chenavas, J.C. Joubert, and M. Marezio, *J. Solid State Chem.* **11**, 88 (1974).

3. E. Gilioli, F. Licci, G. Calestani, A. Prodi, A. Gauzzi, and G. Salviati, *Cryst. Res. Technol.* **40**, 1072 (2005).
4. E. Gilioli, G. Calestani, F. Licci, A. Gauzzi, F. Bolzoni, A. Prodi, and M. Marezio, *Solid State Sciences* **7**, 746 (2005).
5. A. Prodi, E. Gilioli, A. Gauzzi, F. Licci, M. Marezio, F. Bolzoni, Q. Huang, A. Santoro, and J.W. Lin, *Nature Mater.* **3**, 48 (2004).
6. A. Gauzzi, E. Gilioli, A. Prodi, F. Bolzoni, F. Licci, M. Marezio, G.L. Calestani, M. Affronte, Q. Huang, A. Santoro, and J. Lynn, *J. Superconduct.* **18**, 675 (2005).
7. F. Bolzoni, A. Prodi, A. Gauzzi, E. Gilioli, F. Licci, and M. Marezio, *Phys. Rev.* **B71**, 052404 (2005).
8. E.O. Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
9. J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
10. A. Prodi, G. Alodi, E. Gilioli, F. Licci, M. Marezio, F. Bolzoni, A. Gauzzi, and R. De Renzi, *Physica* **B374–375**, 55 (2006).
11. R. Cabassi, F. Bolzoni, A. Gauzzi, E. Gilioli, A. Prodi, and F. Licci, *Phys. Rev.* **B74**, 045212 (2006).
12. R. Przenioslo, I. Sosnowska, E. Suard, A. Hewat, and A.N. Fitch, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 5747 (2002).
13. R. Przenioslo, W. van Beek, and I. Sosnowska, *Solid State Commun.* **126**, 485 (2003).
14. R. Przenioslo, I. Sosnowska, M. Zoltek, D. Hohlwein, and I.O. Troyanchuk, *Physica* **B241–243**, 730 (1998).
15. R. Przenioslo, I. Sosnowska, D. Hohlwein, T. Hauss, and I.O. Troyanchuk, *Solid State Commun.* **111**, 687 (1999).
16. R. Przenioslo, I. Sosnowska, P. Strunz, D. Hohlwein, T. Hauss, and I.O. Troyanchuk, *Physica* **B276–278**, 547 (2000).
17. R. Przenioslo, I. Sosnowska, E. Suard, and T. Hansen, *Appl. Phys.* **A74**, S1731 (2002).
18. R. Przenioslo, I. Sosnowska, E. Suard, A. Hewat, and A.N. Fitch, *Physica* **B344**, 358 (2004).
19. I.O. Troyanchuk, L.A. Bashkirov, A.A. Shemyakov, and V.K. Prokopenko, *Phys. Status Solidi* **A89**, 601 (1985).
20. I.O. Troyanchuk, A. Chernyi, and Y.G. Zonov, *Phys. Solid State* **31**, 283 (1989).
21. E.A. Pomerantseva, D.M. Itkis, E.A. Goodilin, J.C. Noudem, M.V. Lobanov, M. Greenblatt, and Yu. D. Tretyakov, *J. Mater. Chem.* **14**, 1150 (2004).
22. I.O. Troyanchuk, L.S. Lobanovsky, N.V. Kasper, M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel, H. Szymczak, and A. Szewczyk, *Phys. Rev.* **B58**, 14903 (1998).
23. Z. Zeng, M. Greenblatt, J.E. Sunstrom IV, and M. Croft, *J. Solid State Chem.* **147**, 185 (1999).
24. O. Волкова, Ю. Аранго, Н. Тристан, В. Катаев, Е. Гудилин, Д. Мейер, Т. Лоренц, Б. Бюхнер, А. Васильев, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 498 (2005).
25. И.А. Пресняков, *частное сообщение*.
26. S. Yanes Vilar, A. Castro-Cauceiro, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, and M.A. Senaris-Rodrigues, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 2192 (2005).
27. A. Castro-Cauceiro, S. Yanes Vilar, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, and M.A. Senaris-Rodrigues, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3803 (2006).
28. J. Chenavas, J.C. Joubert, M. Marezio, and B. Bochu, *J. Solid State Chem.* **14**, 25 (1975).
29. Z. Zeng, M. Greenblatt, M.A. Subramanian, and M. Croft, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3164 (1999).
30. R. Przenioslo, M. Regulski, I. Sosnowska, and R. Schneider, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 1061 (2002).
31. R. Przenioslo, I. Sosnowska, W. Van-Beek, E. Suard, and A. Hewat, *J. All. Comp.* **362**, 218 (2004).
32. W. Slawinski, R. Przenioslo, I. Sosnowska, M. Bieringer, I. Margiolaki, A.N. Fitch, and E. Suard, *Solid State Chem.* **179**, 2443 (2006).
33. J. Sanchez-Benitez, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, J.L. Martinez, A. de Andres, and M.T. Fernandez-Diaz, *Chem. Mater.* **15**, 2193 (2003).
34. J. Sanchez-Benitez, J.A. Alonso, A. de Andres, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, and J.L. Martinez, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 1407 (2004).
35. J. Sanchez-Benitez, A. de Andres, M. Garcia-Hernandez, J.A. Alonso, and M. Martinez-Lope, *Mater. Sci. Engineering* **126**, 262 (2006).
36. J. Sanchez-Benitez, C. Prieto, A. de Andres, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, and M.T. Casais, *Phys. Rev.* **B70**, 024419 (2004).
37. D.M. Itkis, E.A. Goodilin, E.A. Pomerantseva, M.V. Lobanov, M. Greenblatt, R. Sivov, J.G. Noudem, and Y.D. Tretyakov, *Mendeleev Comm.* **153** (2004).
38. O.S. Volkova, E.A. Goodilin, A.E. Chekanova, A.G. Veresov, A.V. Knotko, A.N. Vasiliev, and Y.D. Tretyakov, *Mendeleev Comm.* **131** (2005).
39. A.N. Vasil'ev, O.S. Volkova, and E.A. Goodilin, *Zh. Exsp. Teor. Fiz.* **101**, 367 (2005).
40. A.E. Chekanova, Y.Y. Philippov, E.A. Goodilin, O.S. Volkova, A.G. Veresov, Y.D. Tretyakov, E.A. Eremina, K.V. Klimov, A.N. Vasiliev, and Y.V. Syrov, *Int. J. Appl. Ceramic Techn.* **3**, 259 (2006).
41. O. Volkova, E. Goodilin, A. Vasiliev, D. Khomskii, N. Tristan, P. Kersch, Y. Skourski, K.-H. Mueller, and B. Buechner, *Письма ЖЭТФ* **82**, 724 (2005).
42. O. Volkova, K. Klimov, O. Savelieva, N. Tristan, E. Goodilin, B. Buechner and A. Vasiliev, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e134 (2006).
43. R. Weht and W.E. Pickett, *Phys. Rev.* **B65**, 014415 (2002).
44. J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev.* **B53**, 11927 (1996).
45. H. Falcon, J.A. Alonso, J. Sanchez-Benitez, and M.J. Martinez-Lope, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 6841 (2006).
46. A. Collomb, D. Samaras, B. Bochu, J. Chenavas, M.N. Deschizeaux, G. Fillion, J.C. Joubert, and M. Marezio, *Physica* **B86–88**, 927 (1977).
47. A. Collomb, D. Samaras, G. Fillion, M.N. Deschizeaux and J.C. Joubert, *J. Magn. Magn. Mater.* **8**, 77 (1978).
48. Л.С. Лобановский, И.О. Троянчук, С.В. Труханов, С.Н. Пастушонок, В.И. Павлов, *ЖТФ* **73**, 78 (2003).
49. J. Sanchez-Benitez, J.A. Alonso, H. Falcon, M.J. Martinez-Lope, A. de Andres, and M.T. Fernandez-Diaz, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S3063 (2005).
50. J.A. Alonso, J. Sanchez-Benitez, A de Andres, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, and J.L. Martinez, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2623 (2003).
51. J. Sanchez-Benitez, J.A. Alonso, A. de Andres, M.J. Martinez-Lope, J.L. Martinez, and A. Munoz, *Chem. Mater.* **17**, 5070 (2005).

52. S. Kondo et al. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3729 (1997).
53. M.A. Subramanian and A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **167**, 126 (2002).
54. M.A. Subramanian, W.J. Marshall, T.G. Calvarese, and A.W. Sleight, *J. Phys. Chem. Solid* **64**, 1569 (2003).
55. W. Kobayashi, I. Terasaki, J. Takeya, I. Tsukada, and Y. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2373 (2004).
56. T.-W. E. Tsang et al. *Phys. Rev.* **B29**, 4185 (1984).
57. A.P. Ramirez, G. Lawes, D. Li, and M.A. Subramanian, *Solid State Commun.* **131**, 251 (2004).
58. I.D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sec.* **B41**, 244 (1985).
59. M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, and A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **151**, 323 (2000).
60. A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, and S.M. Shapiro, *Solid State Commun.* **115**, 217 (2000).
61. C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto, and A.P. Ramirez, *Science* **293**, 673 (2001).
62. M.A. Subramanian and A.W. Sleight, *Solid State Sciences* **4**, 347 (2002).
63. L. Ni, X.M. Chen, X.Q. Liu, and R.Z. Hou, *Solid State Commun.* **139**, 45 (2006).
64. T.B. Adams, D.C. Sinclair, and A.R. West, *J. Am. Ceramic Soc.* **89**, 3129 (2006).
65. C.C. Wang and L.W. Zhang, *Phys. Rev.* **B74**, 024106 (2006).
66. M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, and A.R. West, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232903 (2006).
67. M.A. Pires, C. Israel, W. Iwamoto, R.R. Urbano, O. Aguero, I. Torriani, C. Rettori, P.G. Pagliuso, L. Walmsley, Z. Le, J.L. Cohn, and S.B. Oseroff, *Phys. Rev.* **B73**, 224404 (2006).
68. B.S. Prakash and K.B.R. Varma, *Physica* **B382**, 312 (2006).
69. M.S. Guo, T.S. Wu, T. Liu, S.X. Wang, and S.Z. Zhao, *J. Appl. Phys.* **99**, 124113 (2006).
70. M.H. Whangbo and M.A. Subramanian, *Chem. Mater.* **18**, 3257 (2006).
71. Y.J. Kim, S. Wakimoto, S.M. Shapiro, P.M. Gehring, and A.P. Ramirez, *Solid State Commun.* **121**, 625 (2002).
72. C. Lacroix, *J. Phys.* **C13**, 5125 (1980).
73. А.Б. Безносков, П.П. Паль-Валь, Б.И. Белевцев, В.Б. Красовицкий, Е.Л. Фертман, Л.Н. Паль-Валь, И.Н. Чуканова, Т.Г. Дейнека, *Известия РАН, Сер. Физ.* **66**, 758 (2002).
74. А.Б. Безносков, Е.Л. Фертман, П.П. Паль-Валь, В.А. Десненко, В.Б. Красовицкий, А.Б. Ринкевич, А.П. Носов, В.Г. Васильев, *Известия РАН, Сер. Физ.* **66**, 761 (2002).
75. A.B. Beznosov, B.I. Belevtsev, E.L. Fertman, V.A. Desnenko, D.G. Naugle, K.D.D. Rathnayaka, and A. Parasiris, *Fiz. Nizk. Temp.* **28**, 774 (2002).

New functional compounds $AC_3B_4O_{12}$

(Review Article)

A.N. Vasiliev and O.S. Volkova

The physical properties of $AC_3B_4O_{12}$ -type perovskites, whose structure originates from the simple ABO_3 perovskites are reviewed. The A position experiences strong structural distortions and splits into two new positions A and C. In $AC_3B_4O_{12}$ compounds the A position with icosahedral oxygen coordination can be occupied by vacancies and large radius cations irrespective of their charge state, i.e., Na^+ , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} , Ln^{3+} , An^{4+} , or even remain empty. The C position with square oxygen coordination can be occupied only by Jahn–Teller cations like Cu^{2+} and Mn^{3+} . The B position with octahedral oxygen coordination can be filled by transition and nontransition metals Mn^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Ge^{4+} , Ru^{4+} , Ir^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} . Some members of the distorted perovskites family possess properties typical of heavy fermion systems, the others demonstrate collinear and noncollinear magnetic structures with high temperatures of magnetic ordering, colossal magnetoresistance and/or high dielectric permittivity. A variety of compounds $AC_3B_4O_{12}$ and their unique properties make these materials interesting for practical applications.

PACS: **75.30.–m** Intrinsic properties of magnetically ordered materials;
75.47.Gk Colossal magnetoresistance;
81.05.–t Specific materials: fabrication, treatment, testing, and analysis.

Keywords: perovskites, Jahn–Teller cations, collinear and noncollinear magnetic structures.