## Спиновые поляроны при высоких температурах в нестехиометрических манганитах $La_{1-x}Mn_{1-y}O_3$

Т. И. Арбузова<sup>1)</sup>, С. В. Наумов, Н. Г. Бебенин

Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 30 мая 2013 г.

Исследованы магнитные свойства системы нестехиометрических составов лантановых манганитов  $La_{1-x}Mn_{1-y}O_3$  в области температур 80 < T < 640 К. Температура Кюри немонотонно изменяется при увеличении числа ионов  $Mn^{4+}$ . В парамагнитной области как в орторомбических, так и в ромбоэдрических образцах присутствуют магнитные поляроны. Температурные зависимости восприимчивости в парамагнитной области имеют нелинейный вид и могут быть описаны законом Кюри с зависящей от температуры постоянной Кюри.

DOI: 10.7868/S0370274X13140051

Характерной особенностью манганитов лантана является наличие различного вида неоднородностей. Это может быть сосуществование различных кристаллографических фаз в достаточно широкой температурной области, наличие металлических включений в полупроводниковой матрице и т.п. Особым классом неоднородностей являются магнитные поляроны, которые первоначально изучались в магнитных полупроводниках [1, 2]. Строго говоря, магнитные поляроны представляют собой одночастичные состояния. Однако в физике манганитов их принято относить к неоднородностям наномасштаба. Наличие поляронов отражает корреляции магнитных моментов. Оно может привести к особенностям в температурной зависимости магнитной восприимчивости в парамагнитной области. В предлагаемой работе такие особенности изучались на поликристаллических образцах LaMnO<sub>3+ $\delta$ </sub>. Как известно, избыток кислорода в приведенной формуле означает наличие вакансий в катионных подрешетках. При возрастании  $\delta$  объем элементарной ячейки уменьшается и тип кристаллической решетки может измениться. Поэтому рентгеновские исследования должны предварять магнитные измерения. Как мы увидим в дальнейшем, температурная зависимость восприимчивости чувствительна к виду кристаллической решетки. Однако эти различия не являются слишком существенными. В настоящее время имеется лишь несколько работ [3, 4], в которых представлены температурные зависимости восприимчивости для нестехиометрических составов LaMnO<sub>3+6</sub> при высоких температурах. Большие значения эффективного магнитного момента объясняются присутствием магнитных поляронов. Обработка экспериментальных данных по температурной зависимости восприимчивости в парамагнитной области представляет собой непростую задачу. Изменения спиновых корреляций с ростом температуры T приводят к тому, что зависимость обратной восприимчивости от T не является линейной. В результате обычные методы определения парамагнитной температуры Кюри  $\theta$  и эффективного магнитного момента  $\mu_{\rm eff}$  оказываются неприменимыми. При обсуждении экспериментальных данных мы покажем, каким образом можно получить информацию о температуре Кюри и эффективном магнитном моменте в этих условиях.

Образцы LaMnO<sub>3+</sub> были получены твердофазным синтезом из оксидов La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Предварительные отжиги проводились при температурах 1100-1300 °C с промежуточными перетираниями. Порошки прессовали в таблетки и спекали при  $T = 1300 \,^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч. Затем все образцы отжигались при 900 °C на воздухе 10 ч и закаливались. Последующие отжиги с закалкой осуществлялись при температурах от 650 до 1100 °C в течение 10-100 ч в разных атмосферах (кислород, воздух, аргон, 0.02 атм. О<sub>2</sub>). Температура, атмосфера и времена отжига выбирались таким образом, чтобы зафиксировать распределение кислородных вакансий в образцах. Рентгенографические исследования проводились при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-2. В образцах 1-4 реализуется псевдокубическая фаза О\* с соотношением параметров  $a \leq b/\sqrt{2} < c$  (пространственная группа Pnma), а образцы 6-8 имеют ромбоэдрическую структуру (группа  $R\bar{3}c$ ). Объем элементарной ячей-

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>e-mail: naumov@imp.uran.ru

ки, рассчитанный на формульную единицу, уменьшается при понижении температуры термообработки. Монотонное уменьшение объема элементарной ячейки и структурные переходы  $\rightarrow R$  указывают на увеличение содержания кислорода  $\delta$  и, соответственно, числа ионов  $Mn^{4+}$  [5, 6]. Сосуществование кристаллографических фаз в LaMnO<sub>3+6</sub> мы наблюдали в образце 5, который состоит из 60% орторомбической и 40% ромбоэдрической фаз. По данным, представленным в работе [6], наблюдаемому значению объема элементарной ячейки образца 5 соответствует  $\delta = 0.11$ . Полагая, что число вакансий в подрешетках La и Mn одинаково, состав LaMnO<sub>3 11</sub> можно представить в виде  $La_{0.964}(Mn_{0.224}^{4+}Mn_{0.776}^{3+})_{0.964}O_3$ . Согласно [5] переход из О\*- в R-фазу происходит при  $\delta \sim 0.14$ . Этот состав имел объем  $V = 58.9 \,\text{\AA}^3$  и содержал 27% ионов Mn<sup>4+</sup>. Наш образец 7 с максимальным избытком кислорода имел  $V = 58.69 \,\text{\AA}^3$ , что соответствует  $\delta \sim 0.13 - 0.16$ . Для сравнения был синтезирован образец 8 с недостатком (5%) лантана. Концентрацию ионов Mn<sup>4+</sup> в наших образцах мы оценивали из литературных данных по изменению объема решетки [5, 6]. Магнитная восприимчивость  $\chi(T)$  в области температур 80 < T < 640 К измерялась на магнитных весах с чувствительностью  $10^{-8} \, \text{см}^3/\Gamma$  в полях  $H \le 10 \, \text{к}$ Э. Вес образцов составлял 3-8 мг. Ферромагнитная температура Кюри T<sub>C</sub> определялась по максимуму производной восприимчивости  $d\chi/dT$  в слабом магнитном поле (H = 60 Э). Все образцы имеют ферромагнитную составляющую и резкий переход в парамагнитное состояние вблизи  $T_{\rm C}$ , что указывает на однородное магнитное состояние.

Исследованные образцы можно разбить на две группы. К первой группе относятся образцы 1-5, в которых наблюдается  $O^*$ -структура или смесь  $O^*$ - и R-фаз, а температура Кюри  $T_{\rm C} \approx (150-160)$  К. Во вторую группу входят составы 6-8 с большим содержанием ионов  ${\rm Mn}^{4+}$  и R-симметрией решетки. При уменьшении объема решетки в орторомбических образцах ферромагнитная температура Кюри достигала  $T_{\rm C}=162\,{\rm K}.$  Наиболее высокую температуру Кюри  $(T_{\rm C} = 176 \,{\rm K})$  имел образец 8, который содержал большое число вакансий в La-подрешетке. Полученная в настоящей работе зависимость ферромагнитной температуры Кюри в La<sub>1-x</sub>Mn<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> от избытка кислорода, т.е. от числа вакансий La и Mn, соответствует литературным данным [7, 8]. При увеличении числа пар  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$   $T_{\rm C}$  повышается. Однако при больших значениях  $\delta$  возможны уменьшение  $T_{\rm C}$  и даже переход в разупорядоченное состояние типа кластерного стекла. На ферромагнитный порядок

Письма в ЖЭТФ том 98 вып. 1-2 2013

оказывают влияние концентрация ионов  $Mn^{4+}$ , соотношение числа вакансий в La- и Mn-подрешетках (1-x/1-y) [9] и общее число магнитных ионов. Увеличение числа пар  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  и наличие вакансий в La-подрешетке способствуют ферромагнитным взаимодействиям и повышению  $T_{\rm C}$ . Уменьшение общего числа магнитных ионов действует аналогично диамагнитному разбавлению и приводит к уменьшению  $T_{\rm C}$ .

Обратимся к данным по магнитной восприимчивости. В первой группе образцов число ионов Mn<sup>4+</sup> составляет 15–25% от общего числа Мп-ионов. Для таких составов данные по парамагнитной восприимчивости в литературе отсутствуют. Температурные зависимости обратной восприимчивости для образцов 1 и 2, имеющих при комнатной температуре псевдокубическую  $O^*$ -структуру представлены на рисунке. Кривые  $\chi^{-1}(T)$  являются выпуклыми вниз,



Экспериментальные (символы) и расчетные (сплошные линии) температурные зависимости обратной восприимчивости для образцов 1 и 2 (левая шкала). Рассчитанные по формуле (4) температурные зависимости эффективного магнитного момента  $\mu_{\rm eff}$  для образцов 1 и 2 LaMnO<sub>3+ $\delta$ </sub> (правая шкала). Штриховая линия – линейная аппроксимация для образца 1. На вставке зависимость  $\mu_{\rm eff}^{\rm eff}$  от концентрации ионов Mn<sup>4+</sup>

т.е. производная  $d\chi^{-1}/dT$  возрастает при увеличении температуры. В составах LaMnO<sub>3+ $\delta$ </sub>, содержащих более 25% Mn<sup>4+</sup>, при комнатной температуре симметрия решетки является ромбоэдрической. Температурные зависимости обратной восприимчивости для ромбоэдрических образцов 6–8 имеют аналогичный нелинейный вид. Отметим, что в образце 6 вблизи 290 К на кривой  $\chi^{-1}(T)$  наблюдается аномалия. Эта особенность может быть связана со структурным переходом  $R \to O$  при понижении температуры. Такой переход при 300 К был обнаружен в La<sub>0.968</sub>Mn<sub>0.968</sub>O<sub>3</sub> ( $V = 58.94 \text{ Å}^3, T_{\rm C} = 150 \text{ K}$ ) с помощью рентгеновских и нейтронографических методов [10]. В парамагнитной области температур магнитная восприимчивость обычно имеет вид

$$\chi = C/(T - \theta). \tag{1}$$

Предполагается, что постоянная Кюри–Вейса и, следовательно, эффективный магнитный момент не зависят от температуры. Если зависимость (1) имеет место, то парамагнитная температура Кюри  $\theta$  и постоянная Кюри–Вейса C определяются путем экстраполяции  $\chi^{-1}(T)$  на ось T из области высоких температур. Эффективный магнитный момент  $\mu_{\rm eff} = g\mu_{\rm B}\sqrt{S(S+1)}$  (где S – спин магнитного иона,  $\mu_{\rm B}$  – магнетон Бора) может быть вычислен с помощью соотношения

$$C = N\mu_{\rm eff}^2/3k_{\rm B},\tag{2}$$

где N – число магнитных моментов,  $k_{\rm B}$  – постоянная Больцмана. Если в материале имеются ионы с различными спинами, то величина эффективного момента определяется с помощью соответствующего усреднения. В наших манганитах имеются ионы  ${\rm Mn}^{3+}$  ( $S_1=2$ ) и  ${\rm Mn}^{4+}$  ( $S_2=3/2$ ) с g-фактором, равным 1.98 [11]. Поэтому

 $\mu_{\rm eff}^2 = (1-x)g^2 S_1(S_1+1)\mu_{\rm B}^2 + xg^2 S_2(S_2+1)\mu_{\rm B}^2$ , (3) где x – концентрация ионов Mn<sup>4+</sup>. В исследованной области температур кривые  $\chi^{-1}(T)$  имеют нелинейный вид и поэтому константа Кюри C зависит от температуры. Кажется очевидным, что эта зависимость является следствием наличия спиновых корреляций. С ростом температуры корреляции спинов должны ослабевать. В результате при очень высоких температурах константа Кюри–Вейса не должна зависеть от  $T: C(T) \to C_{\infty}$  при  $T \to \infty$ . Простейшим образом такое поведение можно моделировать с помощью соотношения

$$\chi(T) = \frac{C_{\infty} + P/T}{T - T_{\rm C}^*},\tag{4}$$

где значения  $C_{\infty}$ , P и  $T_C^*$  определяются путем подгонки к экспериментальным данным. Результаты такой обработки для образцов 1 и 2 приведены на рисунке, где линиями показаны расчетные зависимости. Экспериментальные точки для образца 1 на первый взгляд неплохо ложатся на прямую (штриховая линия). Однако полученное при этом значение парамагнитной температуры Кюри ( $\theta \approx 213$  K) значительно превышает ферромагнитную температуру Кюри ( $T_C = 163$  K). Если использовать выражение (4), то температура  $T_C^*$  оказывается равной 179 K, что представляется более разумным. Экспериментальные данные для образца 1 не могут быть описаны линейной функцией. Однако точки хорошо ложатся на подгоночную кривую с  $T_C^* = 146$  K,  $C_{\infty} = 0.00938 \, {
m cm}^3 {
m K/r}, \ P = 3.4 \, {
m cm}^3 {\cdot} \, {
m K}^2/{
m r}.$  Результаты обработки экспериментальных кривых для других образцов приведены в таблице. Используя выражения (2) и (4), мы построили температурные зависимости эффективного магнитного момента (см. рисунок). Видно, что имеет место существенная температурная зависимость эффективного момента. Из полученных данных следует, что рост числа ионов  $Mn^{4+}$  ведет к увеличению P и убыванию  $C_{\infty}$ . Таким образом, температурная зависимость эффективного момента с ростом концентрации Mn<sup>4+</sup> усиливается. На вставке к рисунку показана зависимость  $\mu_{\text{eff}}^{\infty}$  от концентрации  $n_{\text{Mn}^{4+}}$  ионов Mn<sup>4+</sup>, вычисленная с помощью формулы (4) при  $C = C_{\infty}$ . Сначала эффективный момент  $\mu_{\text{eff}}^{\infty}$  убывает от 4.8 $\mu_{\text{B}}$  (значение, близкое к эффективному магнитному моменту Mn<sup>3+</sup>). Когда же  $n_{Mn^{4+}}$  становится больше 20–25%, величина  $\mu_{\text{eff}}^{\infty}$  оказывается близка к 3.9  $\mu_B$  и практически не изменяется. Такое изменение характера зависимости  $\mu_{\text{eff}}^{\infty}(n_{\text{Mn}^{4+}})$  указывает на существование некоторой критической концентрации ионов Mn<sup>4+</sup> в исследованной поляронной системе.

Таблица 1

Магнитные характеристики образцов LaMnO<sub>3+δ</sub>

Ν	V,Å <sup>3</sup>	$T_{\rm C},$ K	$n_{{ m Mn}^{4+}} $ % *)	$\mu_{\mathrm{eff}}, \ \mu_{\mathrm{B}}$	$T_{\mathrm{C}}^{*},$ K	$C_{\infty},$ см <sup>3</sup> К/г	$P,$ см $^3 \mathrm{K}^2/\mathrm{f}$
1	59.61	163	17.5	4.73	179	0.012	2.38
2	59.49	147	19.5	4.71	146	0.009	3.40
3	59.33	162	22	4.69	148	0.0055	6.81
4	58.97	148	24	4.67	133	0.0076	5.71
5	58.90	149	26	4.65	150	0.0071	4.71
6	58.89	146	28	4.63	115	0.0067	6.48
7	58.69	162	32	4.59	157	0.0085	4.58
8	58.94	176	27	4.64	179	0.0026	6.28

\*) Определялась из объема элементарной ячейки V, рассчитанного на формульную единицу [5, 6].

Существенной особенностью  $La_{1-x}Mn_{1-y}O_3$  является сильная температурная зависимость эффективного магнитного момента. При этом при не слишком высоких температурах величина  $\mu_{eff}$  может существенно превышать  $\mu_{eff}$  для изолированных ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Последнее указывает на наличие состояний, в формировании которых участвуют несколько ионов марганца, т.е. спиновых поляронов. В настоящее время предложены две модели образования спиновых поляронов в манганитах [12, 13]. В модели Ванга–Фримана перенос  $e_g$ -электронов ионов  $Mn^{3+}$  через кислород приводит к ферромагнитному упорядочению соседних магнитных ионов [12]. Кри-

териями образования таких спиновых поляронов являются минимизация размера упорядоченных областей для понижения энергии по сравнению с однородным парамагнитным состоянием и отсутствие перекрытия поляронов. Восприимчивость магнитной системы, состоящей из спиновых поляронов и оставшихся свободными ионов Mn, вблизи  $T_{\rm C}$  имеет вид:

$$\chi \propto T^{-3/5} (T - T_{\rm C})^{-1}.$$
 (5)

Фактор  $T^{-3/5}$  возникает из-за температурной зависимости размера полярона. Наличие этого фактора означает, что константа Кюри уменьшается с ростом температуры как  $T^{-3/5}$ . При дальнейшем повышении температуры размер спиновых поляронов перестает зависеть от температуры и система следует закону Кюри–Вейса. Попытка использования для образцов 1–8 выражения  $\chi(T) = (C_{\infty} + P_1/T^{3/5})/(T - T_C)$ , являющегося естественным обобщением формулы (5), оказалась безуспешной: параметр  $C_{\infty}$  в некоторых случаях имел отрицательное значение, что невозможно.

В модели Варма спиновые поляроны образуются из-за термических и электрон-электронных флуктуаций [13]. Электронные прыжки осуществляются только между ближайшими разновалентными соседями. В отличие от поляронной модели Ванга– Фримана, здесь восприимчивость в парамагнитной области следует закону Кюри:

$$\chi \propto (T - T_{\rm C})^{-1}.$$
 (6)

При концентрации x ионов  $Mn^{4+}$  эффективный магнитный момент системы зависит от числа поляризованных ионов и определяется выражением

$$\mu_{\text{eff}}^2 = [x(S_1 + PS_2)(S_1 + PS_2 + 1) + = (1 - x - Px)S_2(S_2 + 1)]g^2\mu_{\text{B}}^2.$$
(7)

Здесь  $0 \leq P \leq 6$ – число ближайших к  $\mathrm{Mn}^{4+}$  поляризованных спинов ионов  $\mathrm{Mn}^{3+},~S_1=3/2~(\mathrm{Mn}^{4+}),$   $S_2=2~(\mathrm{Mn}^{3+}),~(S_1+P_2)$ – спин полярона. Даже при достаточно высоких температурах эффективный магнитный момент поляронов Варма будет больше усредненного  $\mu_{\mathrm{eff}}$  для невзаимодействующих ионов  $\mathrm{Mn}^{3+}$  и  $\mathrm{Mn}^{4+}$ . Оценки числа поляризованных вблизи  $\mathrm{Mn}^{4+}$  ионов  $\mathrm{Mn}^{3+}$  по модели Варма из экспериментальных зависимостей  $\chi^{-1}(T)$  указывают на то, что не все ионы  $\mathrm{Mn}^{4+}$  образуют магнитные поляроны.

Согласно проведенному анализу особенности температурной зависимости магнитной восприимчивости изученных манганитов в парамагнитной области вдали от точки Кюри вполне ясно указывают на существование спиновых поляронов. Магнитный момент последних может существенно превышать величину, характерную для изолированных ионов Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>. Рост температуры приводит к уменьшению эффективного магнитного момента. В вышеприведенных рассуждениях рассматривалась связь магнитной восприимчивости только с концентрацией ионов Mn<sup>4+</sup>. Не учитывалось то, что появление таких ионов может быть связано с наличием существенно разных вакансий в А- и В-подрешетках перовскитной решетки. Сравним величину  $C_{\infty}$  для образца 6, в котором число вакансий по лантану и марганцу примерно одинаково, с  $C_{\infty}$  для образца 8, в котором вакансии по лантану преобладают. Из таблицы видно, что хотя число ионов Mn<sup>4+</sup> в этих образцах почти одинаково, значения их параметров  $C_{\infty}$  отличаются более чем в два раза. Отсюда следует, что характеристики магнитных поляронов существенно зависят от степени искажения кристаллического потенциала, возникающего из-за дефектов. К сожалению, в настоящее время отсутствуют теоретические работы, в которых теория магнитных поляронов строилась бы с учетом этого обстоятельства.

Работа выполнена при поддержке УрО РАН в рамках программы президиума РАН "Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры", (проект # 12-П-2-1034).

- Э. Л. Нагаев, Физика магнитных полупроводников, М.: Наука, 1979, 431 с.
- З. Метфессель, Д. Маттис, Магнитные полупроводники (под ред. С.В. Вонсовского), М.: Мир, 1972, с. 323.
- M. Tovar, G. Alejandro, A. Butera et al., Phys. Rev. B 60, 10199 (1999).
- J. A. Souza, J. J. Neumeier, J. A. Souza et al., Phys. Rev. B 76, 024407 (2007).
- J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke et al., J. Solid State Chem. **114**, 516 (1995).
- B. Dabrowski, R. Dybzinski, Z. Bukowski et al., J. Solid State Chem. 146, 448 (1999).
- P.A. Joy, C.R. Sanker, and S.K. Date, J. Phys. Condens. Matter 14, L663 (2002).
- В. С. Захвалинский, R. Laiho, К. Г. Лисунов et al., ФТТ 48, 2175 (2006).
- G. Dezanneau, O. Isnard, H. Roussel et al., Crystal Engineering 5, 347 (2002).
- C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa et. al., Phys. Rev. B 5, 8902 (1997).
- M. T. Cause, G. Alejandro, R. Zysler et al., JMMM 196–197, 506 (1999).
- 12. X. Wang, A. J. Freeman, JMMM 171, 103 (1997).
- 13. C. M. Varma, Phys. Rev. B 54, 7328 (1996).

Письма в ЖЭТФ том 98 вып. 1-2 2013