

# Магнитные поляроны в легированных манганитах $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

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

Институт физики металлов им. Михеева УрО РАН, 620137 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 20 февраля 2015 г.

После переработки 5 мая 2015 г.

Исследованы парамагнитные свойства легированных манганитов, содержащих 30 % ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Показано, что для составов  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$ ), имеющих полупроводниковый характер проводимости при  $T > T_C$ , из экспериментальных зависимостей  $\chi^{-1}(T)$  можно определить значение ферромагнитной температуры Кюри. В проводящем  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  нелинейное поведение  $\chi^{-1}(T)$  объясняется суммированием вкладов изолированных ионов Mn, парамагнитных и ферромагнитных поляронов с повышенными магнитными моментами. Характер магнитного перехода (1-го или 2-го рода) и симметрия кристаллической решетки не влияют на образование коррелированных поляронов в парамагнитной области.

DOI: 10.7868/S0370274X15110089

Перовскитоподобные манганиты являются сильно коррелированными системами, в которых связь между магнитной и электронной подсистемами приводит к появлению наномасштабных неоднородностей разного типа. Имеется ограниченное число работ по магнитным свойствам манганитов в высокотемпературной области существенно выше  $T_C$  [1–4]. Стехиометрический состав  $\text{LaMnO}_3$  является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N \approx 140$  К. Наличие вакансий в катионных подрешетках или замещение ионов  $\text{La}^{3+}$  двухвалентными ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  приводят к появлению ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и ферромагнитному порядку за счет сверхобмена между разновалентными ионами  $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$ – $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3)$  и двойного обмена при переносе  $e_g$ -электронов [5]. Соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (LMO) с вакансиями в катионных подрешетках сохраняют полупроводниковый характер проводимости при всех температурах [6]. В  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LCMO) и  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LBMO) вблизи  $T_C$  наблюдается переход металл–изолятор [7]. Состав  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) имеет металлический характер проводимости при  $T > T_C$  [8, 9]. Для определения типа магнитного перехода (первого или второго рода) часто используют критерий Банерджи (зависимости  $H/\sigma = f(\sigma^2)$ ) [10]. В LBMO и LSMO магнитные переходы являются переходами второго рода, а LCMO при  $T_C$  испытывает магнитоструктурный переход первого рода [11–13].

В данной работе исследовалось влияние свободных носителей заряда, типа магнитных переходов и симметрии решетки на парамагнитные свойства легированных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  с одинаковым содержанием ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и максимальным значением  $T_C$ . Следует отметить, что в литературе при обсуждении аномальных магнитных свойств манганитов и применимости моделей фазы Гриффитса или магнитных поляронов основное внимание уделяется области температур  $T < 1.2T_C$ . Мы обсуждаем температурное поведение парамагнитной восприимчивости при высоких температурах,  $T > 400$  К, когда для однородных ферромагнетиков должен выполняться закон Кюри–Вейсса.

Поликристаллические образцы LMO, LCMO, LBMO и LSMO были получены твердофазным синтезом из  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ . Предварительные отжижки проводились при температурах 1000–1200 °С с промежуточными перетираниями. Порошки прессовали в таблетки и спекали при  $T = 1300$  °С в течение 24 ч. Затем все образцы отжигали при 600 °С на воздухе в течение 10 ч и закачивали. Рентгенографические исследования проводились при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-2.0. Образец LCMO имеет орторомбическую структуру  $Pnma$ , а остальные три образца – ромбоэдрическую структуру  $R\bar{3}c$ . Увеличение ионного радиуса легирующего элемента по сравнению с  $r = 1.36$  Å иона  $\text{La}^{3+}$  приводит к увеличению объема решетки (см. таблицу). Магнитная восприимчивость  $\chi_{dc}(T)$  измерялась

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

Структурные и магнитные характеристики образцов  
La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>

Состав	LMO	LCMO	LBMO	LSMO
V/форм. ед., Å <sup>3</sup>	58.69	57.73	59.83	58.42
Тип решетки	R3c	Pnma	R3c	R3c
T <sub>C</sub> , К	162	259	340	345
T <sub>0</sub> , К	157	252	346	343
C <sub>∞</sub> , см <sup>3</sup> ·К/г	0.0085	0.0084	0.0058	0.67
B, см <sup>3</sup> ·К <sup>2</sup> /г	4.58	4.46	3.20	-260

в области  $80 < T < 650$  К на магнитных весах с чувствительностью  $10^{-8}$  см<sup>3</sup>/г в полях  $H < 10$  кЭ. Ферромагнитная температура Кюри определялась по максимуму производной восприимчивости в слабом магнитном поле.

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\chi_{dc}(T)$  в поле  $H = 90$  Э. Значения ферро-

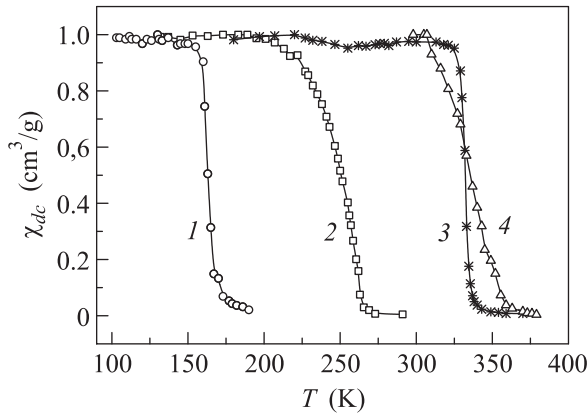


Рис. 1. Температурные зависимости  $\chi_{dc}(T)$  в поле  $H = 90$  Э для образцов LaMnO<sub>3+δ</sub> (1), La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (2), La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (3) и La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (4)

магнитных температур Кюри  $T_C$  приведены в таблице. Они согласуются с литературными данными [1, 3, 4, 11, 13–19], в соответствии с которыми температура Кюри в LCMO варьируется от 218 до 270 К, в LBMO – от 310 до 340 К, а в LSMO – от 352 до 378 К. Причинами большого разброса значений ферромагнитной температуры Кюри в манганитах могут служить отклонения от стехиометрического состава, неоднородное ферромагнитное состояние и метод определения  $T_C$  (из магнитных измерений, магнитной нейтронографии, теплоемкости).

Одним из видов наномасштабных неоднородностей являются магнитные поляроны, которые могут существовать вблизи температуры Кюри как при  $T < T_C$ , так и при  $T > T_C$  [20]. Температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости для исследованных образцов La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> представлены на рис. 2. Они имеют выпуклый к оси

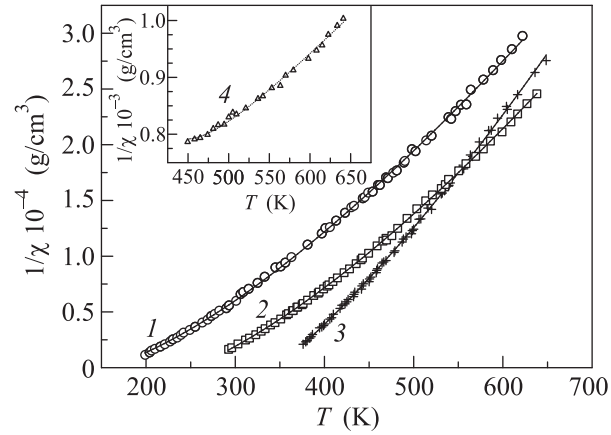


Рис. 2. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для образцов LaMnO<sub>3+δ</sub> (1), La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (2), La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (3) и La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (4). Сплошные линии – расчет по формуле (3)

$T$  вид, характерный для ферромагнетиков в области ближнего порядка [21]. Нелинейный вид  $\chi^{-1}(T)$  может указывать на неоднородное парамагнитное состояние или на изменение обменных параметров вблизи температуры магнитного перехода [15, 22–24]. Для однородного парамагнитного состояния должен выполняться закон Кюри–Вейсса:

$$\chi = C/(T - \theta) = N\mu_{\text{eff}}^2\mu_B^2/3k_B(T - \theta), \quad (1)$$

где  $N$  – число магнитных ионов,  $\mu_{\text{eff}}$  – усредненный эффективный магнитный момент изолированных ионов Mn,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\theta$  – парамагнитная температура Кюри. В легированных манганитах не зависящий от температуры эффективный магнитный момент определяется выражением

$$\mu_{\text{eff}}^2 = (1 - x)g^2S_1(S_1 + 1)\mu_B^2 + xg^2S_2(S_2 + 1)\mu_B^2, \quad (2)$$

где  $x$  – концентрация ионов Mn<sup>4+</sup>,  $g \approx 2$  [18, 25],  $S_1 = 2$  и  $S_2 = 3/2$  – спины ионов Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> соответственно. Если число ионов Mn<sup>4+</sup> составляет 30% от общего числа ионов марганца, то эффективный магнитный момент не должен превышать величину  $\mu_{\text{eff}} = 4.62 \mu_B$ . Экспериментальные температурные зависимости обратной восприимчивости показывают, что в области  $T_C < T < 600$  К значения  $\mu_{\text{eff}}$ , определенные из наклона касательной к кривой  $\chi^{-1}(T)$ , превышают расчетную величину и плавно уменьшаются при повышении температуры. В LMO эффективный магнитный момент изменяется от  $6.44 \mu_B$  до  $4.81 \mu_B$  в области температур  $T = (210-600)$  К, в LCMO  $\mu_{\text{eff}}$  уменьшается от  $6.0 \mu_B$  до  $4.99 \mu_B$  в области  $T = (290-600)$  К, а в LBMO от  $5.21 \mu_B$  до

4.72  $\mu_B$  в интервале  $T = (380-500)$  К. Существенно более высокие значения эффективного магнитного момента имеет проводящий образец LSMO: при  $T \approx 370$  К  $\mu_{\text{eff}} \approx 57 \mu_B$ , а при  $T \approx 600$  К  $\mu_{\text{eff}} \approx 33 \mu_B$ . Отклонения от закона Кюри–Вейсса наблюдали в LSMO при  $T < 705$  К [4] и в LSMO при  $T < 900$  К [1, 3]. В манганитах  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с разным содержанием ионов  $\text{Mn}^{4+}$  температурные зависимости обратной восприимчивости также не являются линейными функциями вплоть до температур порядка  $4T_C$  [2]. Нелинейное поведение  $\chi^{-1}(T)$  указывает на изменение эффективного магнитного момента. Оно связано с неоднородным парамагнитным состоянием [20, 26] (смесь изолированных ионов Mn и магнитных поляронов с повышенным магнитным моментом вблизи ионов  $\text{Mn}^{4+}$ ). При повышении температуры корреляция спинов в поляронах ослабевает и их магнитный момент уменьшается.

В ряде работ [14, 15, 27] особенности магнитных свойств выше  $T_C$  в легированных манганитах (зависимость  $\chi$  от магнитного поля, нелинейное поведение  $\chi^{-1}(T)$ , большие значения  $\mu_{\text{eff}}$ ) рассматривают как признаки фазы Гриффитса. В последнее время возникла полемика относительно причины особенностей парамагнитных свойств: связаны ли они с фазой Гриффитса или с присутствием магнитных поляронов [4, 28, 29]. Гриффитс рассмотрел неаналитическое поведение намагниченности  $M = \chi H$  выше ферромагнитной температуры Кюри для случайно разбавленного изинговского ферромагнетика. Однако в 3D гейзенберговских легированных манганитах магнитное разбавление отсутствует, так как число магнитных ионов сохраняется, но изменяется спин части из них. При неоднородном распределении легирующих ионов признаки фазы Гриффитса могут проявляться в области температур ниже максимального значения  $T_C$  для данной системы. В своих сериях  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  самые высокие значения температуры Кюри имеют образцы, содержащие  $\approx 30\%$  ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . В этих составах температуры  $T_f$  и  $T_C$  должны совпадать, т.е. в парамагнитной области классическая фаза Гриффитса присутствовать не должна [15].

При анализе поведения магнитной восприимчивости для LSMO в широкой области температур,  $T_C < T < 700$  К, авторы работы [4] полагают, что аномальные физические свойства, такие, как большой эффект отрицательного магнитосопротивления вблизи  $T_C$ , эффект влияния давления на значение  $T_C$ , могут быть связаны с фазой Гриффитса, однако при  $T > 1.1T_C$  доминирующую роль играют магнитные поляроны. Магнитный переход при  $T_C$  явля-

ется фазовым переходом из ферромагнитного в поляронное состояние. Наблюдаемое поведение  $\chi^{-1}(T)$  авторы [4] объясняют конкуренцией между парамагнетизмом изолированных ионов Mn и образованием магнитных димеров в орторомбической фазе. Отметим, что при ферромагнитном взаимодействии в димерах восприимчивость подчиняется закону Кюри:  $\chi = C/(T - T_C)$  [30].

Нелинейные температурные зависимости обратной восприимчивости в легированных манганитах в области  $T > 1.2T_C$  указывают на изменения эффективного магнитного момента. Полагая, что вклад в  $\mu_{\text{eff}}$  дают как изолированные ионы Mn с постоянным магнитным моментом, так и поляроны с зависящим от температуры магнитным моментом, мы описали поведение  $\chi^{-1}(T)$  в нестехиометрических манганитах LMO эмпирической формулой [2]

$$\chi^{-1}(T) = \frac{T - T_0}{C_\infty + B/T}. \quad (3)$$

Здесь значения  $T_0$  должны быть близки к температурам Кюри ( $T_C$  или  $\theta$ ),  $C_\infty$  – постоянная Кюри для изолированных ионов Mn при  $T \rightarrow \infty$ , член  $B/T$  отражает изменение эффективного магнитного момента поляронов.

В данной работе мы использовали выражение (3) для описания температурных зависимостей обратной восприимчивости в легированных манганитах  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Параметры  $T_0$ ,  $C_\infty$  и  $B$  определялись путем подгонки к экспериментальным зависимостям  $\chi^{-1}(T)$  (см. таблицу). Из рис. 2 видно, что расчетные зависимости хорошо описывают экспериментальные кривые  $\chi^{-1}(T)$  для LMO, LSMO, LBMO. Вклад магнитных поляронов  $B$  положителен и значительно превышает значения  $C_\infty$ . Расчетные значения  $T_0$  близки к экспериментальным значениям  $T_C$ . Учитывая вид кривых  $\chi^{-1}(T)$ , можно предположить, что в этих составах парамагнитная температура Кюри  $\theta$  значительно выше  $T_C$ . Разницу значений  $\theta - T_C \approx 100$  К наблюдали в легированных Ca и Sr манганитах [1, 3, 4].

Небольшие различия между  $T_C$  и  $T_0$  могут быть связаны с тем, что в экспериментальных значениях  $\chi$  мы не учитывали малые по величине вклады. В общем виде магнитную восприимчивость можно представить как

$$\chi = C/(T - \theta) + \chi_{\text{core}} + \chi_{\text{VV}} + \chi_{\text{Pauli}}. \quad (4)$$

Диамагнитный вклад замкнутых оболочек  $\chi_{\text{core}}$  обычно мал и не зависит от температуры. В исследованных образцах  $\chi_{\text{core}} = -(0.26-0.30) \cdot 10^{-6} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$

[3], что составляет менее 0.7% от экспериментальных значений  $\chi = (1026-36.2) \cdot 10^{-6} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  при  $T < 600 \text{ К}$ . Парамагнитный вклад Ван-Флека  $\chi_{\text{Vv}} = 0.22 \cdot 10^{-6} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  за счет возбужденных состояний также не зависит от температуры и сравним с  $\chi_{\text{core}}$ . В первых трех образцах концентрация свободных носителей заряда мала. Поэтому членом  $\chi_{\text{Pauli}}$  можно пренебречь. В LSMO число свободных носителей больше, т.к. состав имеет металлический характер проводимости. Однако авторы [3] на основе данных по  $\chi^{-1}(T)$  в области  $T > 700 \text{ К}$ , в которой выполняется закон Кюри–Вейса с теоретической величиной  $\mu_{\text{eff}}$ , делают вывод о том, что для  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $x \leq 0.35$  вклад  $\chi_{\text{Pauli}}$  можно не учитывать.

В настоящее время предложены две модели образования магнитных поляронов в манганитах: за счет сверхобмена  $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{3+}$  [31] и двойного обмена при делокализации  $e_g$ -электронов [32]. В модели Варма [31]:

$$\chi \propto (T - T_C)^{-1}, \quad (5)$$

электронные прыжки осуществляются только между ближайшими равновалентными ионами Mn. При  $T > T_C$  такая ситуация может реализоваться в LMO, LSMO и LBMO. При концентрации  $x$  ионов  $\text{Mn}^{4+}$  эффективный магнитный момент неоднородной системы определяется выражением

$$\mu_{\text{eff}}^2 = [x(S_1 + PS_2)(S_1 + PS_2 + 1) + (1 - x - Px)S_2(S_2 + 1)]g^2\mu_B^2. \quad (6)$$

Здесь  $0 \leq P \leq 6$  – число ближайших к  $\text{Mn}^{4+}$  поляризованных спинов ионов  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $S_1 = 3/2$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ),  $S_2 = 2$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ),  $S_1 + PS_2$  – спин полярона. Такие поляроны могут иметь размер удвоенной элементарной ячейки. Оценки  $\mu_{\text{eff}}$  по модели Варма для  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  дают значения  $\mu_{\text{eff}} = 5.34\mu_B$  при  $P = 1$  и  $\mu_{\text{eff}} = 14.44\mu_B$  при  $P = 6$ . Отметим, что не все ионы  $\text{Mn}^{4+}$  поляризуют ближайшие ионы  $\text{Mn}^{3+}$ . При больших концентрациях  $x$  в одном поляроне могут оказаться два и более иона  $\text{Mn}^{4+}$ . Если антиферромагнитное взаимодействие  $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{4+}$  превысит ферромагнитный обмен в поляроне, то вклад таких поляронов в восприимчивость исчезнет [26]. Наблюдаемый нелинейный вид  $\chi^{-1}(T)$  и высокие значения  $\mu_{\text{eff}}$  указывают на присутствие в области  $T < 650 \text{ К}$  парамагнитных поляронов Варма.

Несколько другая ситуация наблюдается в проводящем  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Температурная зависимость обратной восприимчивости также имеет нелинейный вид. Подбирая значения  $T_0$ ,  $C_\infty$  и  $B$ , можно описать экспериментальную кривую в области

$T = (450\text{--}600) \text{ К}$  формулой (3). Однако при этом получаются очень большие отрицательные значения параметра  $B$ . Такие расчеты были проведены для  $T_0 = (350\text{--}380) \text{ К}$ . Магнитный момент поляронов не может иметь отрицательное значение. К тому же экспериментальные значения магнитного момента в области  $360\text{--}650 \text{ К}$  существенно выше величины  $\mu_{\text{eff}} = 14.44\mu_B$  при  $x = 0.3$  и  $P = 6$  для системы, состоящей из парамагнитных ионов Mn и поляронов Варма. По-видимому, к LSMO модель Варма неприменима.

Изучение нейтронного рассеяния в LSMO показало, что энергия спиновых волн значительно выше  $T_C$  [19]. Магнитные поляроны состоят из большого числа упорядоченных спинов. Как уже отмечалось, LSMO в парамагнитной области сохраняет металлический характер проводимости, так как энергия переноса  $e_g$ -электронов в  $d$ -зоне велика. Вблизи температуры Кюри критические параметры для намагниченности и восприимчивости при  $T < T_C$  и  $T > T_C$  отличаются друг от друга. Можно предположить, что в LSMO неоднородное магнитное состояние выше  $T_C$  представляет собой внедренные в парамагнитную матрицу ферромагнитные поляроны, в которых магнитный порядок обусловлен двойным обменом [3, 19, 20, 24].

Образование коррелированных поляронов в манганитах при переносе  $e_g$ -электронов ионов  $\text{Mn}^{3+}$  через кислород рассмотрели Ванг и Фриман [32]. Критериями образования ферромагнитных поляронов были выбраны минимизация размера упорядоченных областей для понижения энергии по сравнению с однородным парамагнитным состоянием и отсутствие перекрытия поляронов. При понижении  $T$  размер спиновых поляронов увеличивается. Поэтому восприимчивость изменяется по закону

$$\chi \propto T^{-3/5}(T - T_C)^{-1}. \quad (7)$$

В области высоких температур,  $kT \approx zJ$  (где  $z$  – число взаимодействующих спинов,  $J$  – обменный параметр в поляроне), размер спиновых поляронов перестает изменяться и восприимчивость системы следует закону Кюри–Вейсса. Авторы не представили аналитический вид температурной зависимости восприимчивости для такой магнитной системы. Наши попытки использовать аналогичное формуле (3) выражение

$$\chi = (C_\infty + BT^{-3/5})/(T - T_0) \quad (8)$$

оказались безуспешными. Как и при использовании формулы (3), описание поведения  $\chi^{-1}(T)$  в LSMO также дает отрицательное значение параметра  $B$ , а

значения  $T_0$  сильно отличаются от  $T_C$ . По-видимому, в LSMO зависимость  $\chi^{-1}(T)$  имеет более сложный вид. Вблизи  $T_C$  наблюдается плавный переход из однородного ферромагнитного состояния в неоднородное поляронное. В области  $T_C > T > 650$  К могут сосуществовать ферромагнитные (аналог ближнего порядка) и парамагнитные поляроны. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 900 К сохраняются только парамагнитные ионы Варма.

Таким образом, проведенные исследования магнитных свойств содержащих 30 % ионов  $Mn^{4+}$  манганитов  $La_{1-x}A_xMnO_3$  показали, что парамагнитное состояние в области  $T_C < T < 650$  К является неоднородным. В манганитах LMO, LSMO и LBMO, имеющих полупроводниковый характер проводимости при  $T > T_C$ , температурная зависимость обратной восприимчивости имеет нелинейный характер и описывается законом Кюри с зависящим от температуры эффективным магнитным моментом. Магнитные поляроны в них образуются за счет сверхобмена между ближайшими соседями  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ . В этих составах наблюдается корреляция между объемом решетки и магнитным моментом парамагнитных поляронов. Меньшую величину параметра  $B$  имеет образец LBMO с большим объемом элементарной ячейки. При этом симметрия кристаллической решетки (орторомбическая или ромбоэдрическая) не оказывает существенного влияния на магнитный момент поляронов. Мы описали экспериментальные зависимости  $\chi^{-1}(T)$  в далекой парамагнитной области для манганитов с полупроводниковым характером проводимости эмпирической формулой, из которой можно определить значение  $T_C$ .

В проводящем  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  температуру Кюри  $T_C$  можно представить как температуру перехода от дальнего ферромагнитного порядка в поляронное состояние. Выше  $T_C$  присутствуют ферромагнитные поляроны (аналог ближнего магнитного порядка), парамагнитные поляроны с повышенным значением  $\mu_{\text{eff}}$  и изолированные ионы Mn. Наличие магнитных поляронов в далекой парамагнитной области ( $T > 2T_C$ ) является характерной чертой классических магнитных полупроводников.

Авторы признательны Н.Г. Бебенину за обсуждение результатов. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема "Спин", # 01201463330) при частичной поддержке программы УрО РАН (проект # 15-9-2-4).

1. M. T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro, F. Prado, G. Ibanez, C. A. Ramos, A. Butera, B. Alascio, X. Obradors, S. Pinol, F. Rivadulla, C. Vazquez-

- Vazquez, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas, Y. Tokura, and S. V. Oseroff, Phys. Rev. B **58**, 3233 (1998).
2. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, Н. Г. Бебенин, Письма в ЖЭТФ **98**, 88 (2013).
3. J. A. Souza, J. J. Neumeier, R. K. Bollinger, B. McGuire, C. A. M. dos Santos, and H. Terashita, Phys. Rev. B **76**, 024407 (2007).
4. J. A. Souza, J. J. Neumeier, and Y.-K. Yu, Phys. Rev. B **78**, 014436 (2008).
5. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, под ред. Б. Е. Левина, С. С. Горелика, Металлургия, М. (1968), с. 328.
6. P. S. I. P. N. de Silva, F. M. Richards, L. F. Cohen, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, K. A. Thomas, and J. L. MacManus-Driscoll, J. Appl. Phys. **83**, 394 (1998).
7. N. G. Bebenin, J. Mag. Mat. **324**, 3593 (2012).
8. J. M. D. Coey, M. Viret, L. Ranno, and K. Ounadjela, Phys. Rev. Lett. **75**, 3910 (1995).
9. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
10. B. K. Banerjee, Phys. Lett. **12**, 16 (1964).
11. Н. Г. Бебенин, ФММ **111**, 242 (2011).
12. J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, and M. A. López-Quintela, Phys. Rev. B **60**, 2998 (1999).
13. F. Rivadulla, J. Rivas, and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **70**, 172410 (2004).
14. M. B. Salamon and S. H. Chun, Phys. Rev. B **77** 064424 (2008).
15. W. Jiang, X. Zh. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, and K. Glazyrin, Phys. Rev. B **77**, 064424 (2008).
16. J. W. Lynn, D. N. Argyriou, Y. Ren, Y. Chen, Y. M. Mukovskii, and D. A. Shulyatev, Phys. Rev. B **76**, 014437 (2007).
17. S. E. Lofland, P. Kim, P. Dahiroc, S. M. Bhagat, S. D. Tyagi, S. G. Karabashev, D. A. Shulyatev, A. A. Arsenov, and Y. Mukovskii, Phys. Lett. A **233**, 476 (1997).
18. И. В. Яцык, Р. М. Еремина, М. М. Шакирзянов, Я. М. Муковский, Х. А. Круг фон Нидда, А. Лоидл, Письма в ЖЭТФ **87**, 517 (2008).
19. M. C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **53**, 14285 (1996).
20. E. Dagotto, J. Phys. **7**, 67 (2005).
21. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, под ред. С. В. Тябликова, Мир, М. (1968).
22. K. Ghosh, C. J. Lobb, and R. L. Greene, Phys. Rev. Lett. **81**, 4740 (1998).
23. P. Zhang, P. Lampen, T. L. Phan, S. C. Yu, T. D. Thanh, N. H. Dan, V. D. Lam, H. Srikanth, and M. H. Phan, J. Mag. Mat. **348**, 146 (2013).

24. M. Kalita, A. F. Lozenko, and S. Ryabchenko, *Ukr. J. Phys.* **54**, 157 (2009).
25. A. I. Shames, M. Auslender, and E. Rozenberg, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 245002 (2009).
26. З. Метфессель, Д. Маттис, *Магнитные полупроводники*, под ред. С. В. Вонсовского, Мир, М. (1972), с. 323.
27. J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R. M. Eremina, V. A. Ivanshin, A. M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257202 (2005).
28. E. Rozenberg, *J. Alloys Comp.* **602**, 40 (2014).
29. A. N. Ulyanov, N. E. Pismenova, D. S. Yang, and G. G. Levchenko, *J. Alloys Comp.* **618**, 607 (2015).
30. Р. Л. Карлин, *Магнетохимия*, Мир, М. (1989), с. 399.
31. M. Varma, *Phys. Rev. B* **54**, 7328 (1996).
32. X. Wang and A. J. Freeman, *J. Mag. Mag. Mat.* **171**, 103 (1997).