Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 2, с. 88 – 91 © 2013 г. 25 июля

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

Т. И. Арбузова[1], *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 $80 < T < 640$ K. 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 $LaMnO_{3+\delta}$. Как известно, избыток кислорода в приведенной формуле означает наличие вакансий в катионных подрешетках. При возрастании δ 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 $LaMnO_{3+\delta}$ 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 θ и эффективного магнитного момента μ_{eff} оказываются неприменимыми. При обсуждении экспериментальных данных мы покажем, каким образом можно получить информацию о температуре Кюри и эффективном магнитном моменте в этих условиях.

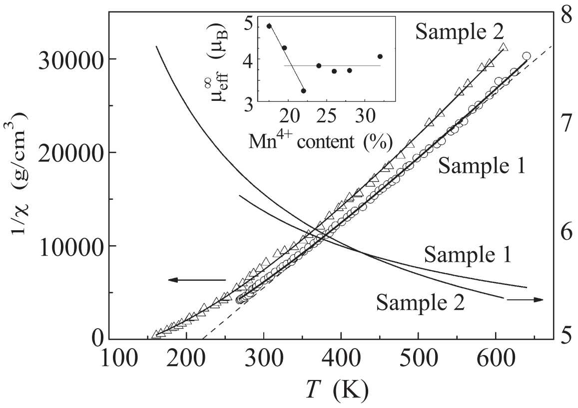
Образцы $LaMnO_{3+\delta}$ были получены твердофазным синтезом из оксидов La_2O_3 и Mn_3O_4. Предварительные отжиги проводились при температурах 1100–1300 °C с промежуточными перетираниями. Порошки прессовали в таблетки и спекали при $T = 1300$ °C в течение 24 ч. Затем все образцы отжигались при 900 °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. O_2). 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 O^* 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-

[1]e-mail: naumov@imp.uran.ru

ки, рассчитанный на формульную единицу, уменьшается при понижении температуры термообработки. Монотонное уменьшение объема элементарной ячейки и структурные переходы $\to R$ указывают на увеличение содержания кислорода δ и, соответственно, числа ионов Mn^{4+} [5, 6]. Сосуществование кристаллографических фаз в $LaMnO_{3+\delta}$ 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 $LaMnO_{3.11}$ можно представить в виде $La_{0.964}(Mn^{4+}_{0.224}Mn^{3+}_{0.776})_{0.964}O_3$. Согласно [5] переход из O^*- в R-фазу происходит при $\delta \sim 0.14$. Этот состав имел объем $V = 58.9\,\text{Å}^3$ и содержал 27% ионов Mn^{4+}. Наш образец 7 с максимальным избытком кислорода имел $V = 58.69\,\text{Å}^3$, что соответствует $\delta \sim 0.13{-}0.16$. Для сравнения был синтезирован образец 8 с недостатком (5%) лантана. Концентрацию ионов Mn^{4+} 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} см^3/г в полях $H \leq 10$ кЭ. Вес образцов составлял $3{-}8$ мг. Ферромагнитная температура Кюри T_C 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_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 $T_C \approx (150{-}160)$ К. Во вторую группу входят составы 6–8 с большим содержанием ионов Mn^{4+} и R-симметрией решетки. При уменьшении объема решетки в орторомбических образцах ферромагнитная температура Кюри достигала $T_C = 162$ К. Наиболее высокую температуру Кюри ($T_C = 176$ К) имел образец 8, который содержал большое число вакансий в La-подрешетке. Полученная в настоящей работе зависимость ферромагнитной температуры Кюри в $La_{1-x}Mn_{1-y}O_3$ 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_C повышается. Однако при больших значениях δ возможны уменьшение T_C и даже переход в разупорядоченное состояние типа кластерного стекла. На ферромагнитный порядок 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_C. Уменьшение общего числа магнитных ионов действует аналогично диамагнитному разбавлению и приводит к уменьшению T_C.

Обратимся к данным по магнитной восприимчивости. В первой группе образцов число ионов Mn^{4+} составляет 15–25% от общего числа Mn-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 μ_{eff} для образцов 1 и 2 $LaMnO_{3+\delta}$ (правая шкала). Штриховая линия – линейная аппроксимация для образца 1. На вставке зависимость μ_{eff}^{∞} от концентрации ионов Mn^{4+}

т.е. производная $d\chi^{-1}/dT$ возрастает при увеличении температуры. В составах $LaMnO_{3+\delta}$, содержащих более 25% Mn^{4+}, 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 $La_{0.968}Mn_{0.968}O_3$ ($V = 58.94\,\text{Å}^3$, $T_C = 150$ К) 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 θ и постоянная Кюри–Вейса C определяются путем экстраполяции $\chi^{-1}(T)$ на ось T из области высоких температур. Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = g\mu_{\text{B}}\sqrt{S(S+1)}$ (где S – спин магнитного иона, μ_{B} – магнетон Бора) может быть вычислен с помощью соотношения

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

где N – число магнитных моментов, k_{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 Mn^{3+} ($S_1 = 2$) и Mn^{4+} ($S_2 = 3/2$) с g-фактором, равным 1.98 [11]. Поэтому

$$\mu_{\text{eff}}^2 = (1-x)g^2S_1(S_1+1)\mu_{\text{B}}^2 + xg^2S_2(S_2+1)\mu_{\text{B}}^2, \tag{3}$$

где x – концентрация ионов Mn^{4+}. 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

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

где значения C_∞, 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 ($\theta \approx 213$ К) значительно превышает ферромагнитную температуру Кюри ($T_{\text{C}} = 163$ К). Если использовать выражение (4), то температура T_{C}^* оказывается равной 179 К, что представляется более разумным. Экспериментальные данные для образца 1 не могут быть описаны линейной функцией. Однако точки хорошо ложатся на подгоночную кривую с $T_{\text{C}}^* = 146$ К, $C_\infty = 0.00938$ см^{3}К/г, $P = 3.4$ см$^3\cdot$ К^2/г. 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_∞. Таким образом, температурная зависимость эффективного момента с ростом концентрации Mn^{4+} усиливается. На вставке к рисунку показана зависимость μ_{eff}^∞ от концентрации $n_{\text{Mn}^{4+}}$ ионов Mn^{4+}, вычисленная с помощью формулы (4) при $C = C_\infty$. Сначала эффективный момент μ_{eff}^∞ убывает от $4.8\mu_{\text{B}}$ (значение, близкое к эффективному магнитному моменту Mn^{3+}). Когда же $n_{\text{Mn}^{4+}}$ становится больше 20–25%, величина μ_{eff}^∞ оказывается близка к 3.9 μ_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^{4+} в исследованной поляронной системе.

Таблица 1

Магнитные характеристики образцов $LaMnO_{3+\delta}$

N	V, Å^3	T_{C}, К	$n_{\text{Mn}^{4+}}$, %*)	μ_{eff}, μ_{B} (теор.)	T_{C}^*, К	C_∞, см^3 К/г	P, см^3 К^2/г
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 μ_{eff} может существенно превышать μ_{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]. Критериями 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_C имеет вид:

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

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_∞ 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:

$$\chi \propto (T - T_C)^{-1}. \quad (6)$$

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

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

Здесь $0 \leq P \leq 6$ – число ближайших к Mn^{4+} поляризованных спинов ионов Mn^{3+}, $S_1 = 3/2$ (Mn^{4+}), $S_2 = 2$ (Mn^{3+}), $(S_1 + P_2)$ – спин полярона. Даже при достаточно высоких температурах эффективный магнитный момент поляронов Варма будет больше усредненного μ_{eff} для невзаимодействующих ионов Mn^{3+} и Mn^{4+}. Оценки числа поляризованных вблизи Mn^{4+} ионов Mn^{3+} по модели Варма из экспериментальных зависимостей $\chi^{-1}(T)$ указывают на то, что не все ионы 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^{3+} и Mn^{4+}. Рост температуры приводит к уменьшению эффективного магнитного момента. В вышеприведенных рассуждениях рассматривалась связь магнитной восприимчивости только с концентрацией ионов Mn^{4+}. Не учитывалось то, что появление таких ионов может быть связано с наличием существенно разных вакансий в A- и B-подрешетках перовскитной решетки. Сравним величину C_∞ для образца 6, в котором число вакансий по лантану и марганцу примерно одинаково, с C_∞ для образца 8, в котором вакансии по лантану преобладают. Из таблицы видно, что хотя число ионов Mn^{4+} в этих образцах почти одинаково, значения их параметров C_∞ 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).

1. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, М.: Наука, 1979, 431 с.
2. З. Метфессель, Д. Маттис, *Магнитные полупроводники* (под ред. С. В. Вонсовского), М.: Мир, 1972, с. 323.
3. M. Tovar, G. Alejandro, A. Butera et al., Phys. Rev. B **60**, 10199 (1999).
4. J. A. Souza, J. J. Neumeier, J. A. Souza et al., Phys. Rev. B **76**, 024407 (2007).
5. J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke et al., J. Solid State Chem. **114**, 516 (1995).
6. B. Dabrowski, R. Dybzinski, Z. Bukowski et al., J. Solid State Chem. **146**, 448 (1999).
7. P. A. Joy, C. R. Sanker, and S. K. Date, J. Phys. Condens. Matter **14**, L663 (2002).
8. В. С. Захвалинский , R. Laiho, К. Г. Лисунов et al., ФТТ **48**, 2175 (2006).
9. G. Dezanneau, O. Isnard, H. Roussel et al., Crystal Engineering **5**, 347 (2002).
10. C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa et. al., Phys. Rev. B **5**, 8902 (1997).
11. 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).