

# Получение и магнитные свойства $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ( $0 \leq \delta \leq 0.154$ )

© В.С. Захвалинский, R. Laiho\*, К.Г. Лисунов\*\*, Е. Lähderanta\*\*\*, П.А. Петренко\*\*, Ю.П. Степанов\*\*\*\*, J. Salminen\*, В.Н. Стамов\*\*

Белгородский государственный университет, 308015 Белгород, Россия

\* Wihuri Physical Laboratory, University of Turku, FIN-20014 Turku, Finland

\*\* Институт прикладной физики Академии наук Молдавии, MD-2028 Кишинев, Молдавия

\*\*\* Department of Physics, Lappeenranta University of Technology, FIN-53851 Lappeenranta, Finland

\*\*\*\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yustepanov.solid@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2006 г.)

Исследованы структурные, электрические и магнитные свойства керамического манганита-перовскита  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ( $\delta = 0-0.154$ ). В слабом магнитном поле ( $B = 2 \text{ G}$ ) в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  для  $\delta = 0.065$  ниже температуры  $T_C$  перехода парамагнетик (PM)–ферромагнетик (FM) обнаружена смешанная (спиновое стекло (SG) + FM) фаза, сменяющаяся фрустрированной FM-фазой при  $\delta$  между 0.100 и 0.154. Ранее сходное поведение наблюдалось в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  при  $0 \leq x \leq 0.3$ . Это сходство объясняется одинаковым изменением концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и соответственно концентрации дырок  $c$  в обоих материалах для  $c$ , меняющейся между  $\approx 0.13$  и 0.34, когда  $x$  или  $\delta$  возрастает. Значительные различия для этих соединений обнаружены в величине магнитной необратимости, зависимостях  $T_C(c)$ , магнитной восприимчивости  $\chi(c)$ , а также в критическом поведении  $\chi(T)$  вблизи  $T_C$ . Эти различия объясняются искажением кубической структуры перовскита, понижением беспорядка решетки и более однородным распределением дырок в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , чем в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .

Работа финансировалась Вихуревской физической лабораторией Университета г. Турку (Финляндия) и поддержана проектом INTAS N 00-728.

PACS: 75.47.Lx, 74.25.Fy, 74.62.Dh, 75.47.Gk, 75.30.Cr, 75.30.Et

## 1. Введение

Допированные дырками смешанно-валентные манганиты-перовскиты имеют богатую магнитную фазовую диаграмму. Фазовая диаграмма включает наряду с высокотемпературной парамагнитной (PM) ферромагнитную (FM) и антиферромагнитную (AFM) фазы, фазу неколлинеарного спинового упорядочения [1,2] и фазы спинового стекла (SG) [3,4]. Ряд интересных физических свойств манганитов, таких как колоссальное магнетосопротивление (CMR) [2], фазовое расслоение [5] и зарядовое упорядочение [6], тесно связан с магнитными свойствами и проявляется в различных интервалах концентрации дырок  $c$ . Известно, что электронные свойства манганитов-перовскитов определяются конкуренцией между процессами суперобмена (SE)  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$  и двойного обмена (DE)  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  [7], сопровождающимися местными ян-теллеровскими искажениями и образованием состояний с подвижными малыми поляронами [8].

Допирование дырками  $\text{LaMnO}_3$ , которое ответственно за появление в соединении ионов марганца в смешанно-валентном (зарядовом) состоянии ( $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ ), может быть реализовано двумя путями. Первый путь — замещение ионов  $\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{Ca}^{2+}$  или другим двухвалентным АЕ-элементом ( $\text{AE} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) с образованием сплава наподобие  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [9]. Другой путь — образование соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , в котором нестехиометрия со значительной большей вероятностью обус-

ловлена катионными вакансиями, чем избытком кислорода в междоузлиях. Тогда концентрация катионных вакансий  $\delta' = (2/3)\delta$  при относительной концентрации дырок  $c = 2\delta$ . В пользу образования катионных вакансий свидетельствует тот факт, что междоузельные позиции в структуре перовскита не подходят для размещения добавочных ионов кислорода [10]. Следует отметить, что в керамическом  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  в диапазоне  $x = 0-0.4$  при наличии нестехиометрии по кислороду катионные вакансии также существуют [4,11]. Различие между этими двумя материалами может быть сформулировано следующим образом: в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  изменение концентрации дырок  $c$  достигается за счет изменения катионного состава при постоянной  $\delta$ , в то время как в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  концентрация дырок  $c$  определяется величиной  $\delta$  при постоянном катионном составе.

В настоящее время свойства  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  исследованы гораздо лучше, чем свойства  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . В данной работе мы исследовали слабополевую намагниченность и сопротивление  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  и сравнили свойства этих двух материалов, чтобы понять различия, обусловленные способами их приготовления.

## 2. Получение образцов и их характеристика

Керамические образцы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  были получены в три этапа. На первом этапе синтеза была применена стандартная твердофазная реакция, сходная с использо-

Условия получения, величины  $\delta$ , пространственные группы и параметры решетки ( $a$ ,  $c$ ) исследованных образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.154$ )

Образец	Условия получения образцов	$\delta$	Пространственная группа	Параметры решетки	
				$a$ , Å	$c$ , Å
S000	40 h, Ar, 1114°C	0.000	Орторомбическая $Pbnm^*$	5.531 (1)	7.689 (2)
S065	38 h, Ar, 1100°C 48 h, air, 1100°C	0.065	Кубическая $Pm\bar{3}m^{**}$	7.813 (2)	
S100	32 h, Ar, 1114°C 45 h, O <sub>2</sub> , 800°C 40 h, air, 900°C	0.100	Кубическая $Pm\bar{3}m^{**}$	7.795 (1)	
S112	40 h, Ar, 1114°C 45 h, O <sub>2</sub> , 800°C 42 h, air, 850°C	0.112	Кубическая $Pm\bar{3}m^{**}$	7.791 (1)	
S125	25 h, Ar, 1100°C 54 h, air, 800°C	0.125	Ромбоэдрическая $R\bar{3}c$	5.530 (2)	13.333 (5)
S133	30 h, Ar, 1125°C 30 h, O <sub>2</sub> , 800°C 30 h, O <sub>2</sub> , 850°C	0.133	Ромбоэдрическая $R\bar{3}c$	5.523 (2)	13.329 (6)
S140	35 h, Ar, 1100°C 36 h, O <sub>2</sub> , 800°C	0.140	Ромбоэдрическая $R\bar{3}c$	5.521 (1)	13.322 (4)
S154	40 h, Ar, 1114°C 45 h, O <sub>2</sub> , 800°C 100 h, O <sub>2</sub> , 700°C	0.154	Ромбоэдрическая $R\bar{3}c$	5.516 (1)	13.311 (4)

\*  $b = 5.536$  (1) Å.

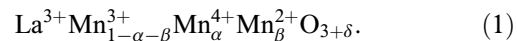
\*\* Наблюдаются слабые ромбоэдрические искажения кубической структуры.

ванной для получения  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [4,11]. Порошок  $\text{La}_2\text{O}_3$  гигроскопичен и подвергался предварительному отжигу. Смеси порошков оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  отжигались на воздухе при температуре 1320°C в течение 40 h с промежуточным измельчением. Полученный порошок прессовался в таблетки под давлением 2000 kg/cm<sup>2</sup>, затем таблетки отжигались на воздухе при температуре 1370°C в течение 22 h. Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные образцы имели кубическую структуру с параметром решетки  $a = 7.813$  (2) Å с небольшим ромбоэдрическим искажением. Проведенное с помощью методов гравиметрии и иодометрического титрования определение содержания кислорода в синтезированном материале показало, что образцы представляли собой нестехиометрический  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , где  $\delta \approx 0.065$ .

На втором этапе синтеза материал, полученный описанным выше методом, подвергали длительному отжигу в потоке чистого аргона [10] с целью получения стехиометрического состава  $\text{LaMnO}_{3.00}$ . На последней (третьей) стадии синтеза образцы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с  $\delta = 0.065, 0.100, 0.112, 0.125, 0.133, 0.140$  и  $0.154$  (обозначенные далее как S065, S100 и т.д.) были получены путем комбинированных отжигов в аргоне, кислороде и на воздухе при варьировании температуры и длительности отжига (см. таблицу). Содержание кислорода и ионных форм марганца  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в образцах  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученных в условиях как избытка, так и

дефицита кислорода, определялось методами гравиметрии и иодометрического титрования [12]. Ввиду большой важности характеристики состава образцов последний метод определения содержания кислорода в манганитах требует подробного описания.

В соответствии с химией дефектов манганитов лантана [13] для перовскита  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  справедливы следующие допущения: 1) La и Mn находятся в стехиометрическом отношении 1:1; 2) La имеет степень окисления  $\text{La}^{3+}$ ; 3) Mn может иметь степени окисления  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Тогда химическая формула  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  может быть записана в виде



Для сохранения нейтральности заряда решетки стехиометрические коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\delta$  должны удовлетворять соотношению

$$\delta = (\alpha - \beta)/2. \quad (2)$$

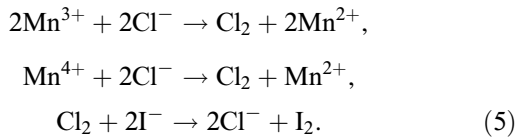
Концентрации ионных форм марганца  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в (1) регулируются реакцией диспропорционирования



Константа равновесия реакции (3) для  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  при  $T = 1273$  К равна [13]

$$K_i = \alpha\beta/(1 - \alpha - \beta)^2 \cong 10^{-4}. \quad (4)$$

В эксперименте иодометрического титрования по определению в образцах содержания кислорода пробу  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (около 50 mg) в виде порошка растворяли в смеси одномолярного раствора KI (7.2 ml) и одномолярного раствора HCl (5.5 ml). В перемешиваемом кислотом растворе кроме растворения пробы протекают последовательно реакции восстановления ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  до двухвалентного состояния и реакция образования свободного иода



В течение всего времени определения над раствором пропускали аргон, не содержащий кислород. Выделившийся иод титровали 0.1*N* раствором тиосульфата натрия. Количество иода  $[\text{I}_2]$  (в mol), образующегося в реакциях (5), можно представить выражением

$$\begin{aligned} [\text{I}_2] &= 0.5[\text{Mn}^{3+}] + [\text{Mn}^{4+}] \\ &= 0.5(1 - \alpha - \beta)m/M + \alpha m/M, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $[\text{Mn}^{3+}]$  и  $[\text{Mn}^{4+}]$  — молярные концентрации ионных форм Mn в образце,  $M$  (g/mol) и  $m$  (g) — молярный вес материала образца и его масса соответственно. Молярный вес  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  зависит от содержания кислорода и может быть представлен в виде

$$M = M_0 + m_1\delta, \quad (7)$$

где  $M_0 = 241.8417$  g — молярный вес  $\text{LaMnO}_3$ ,  $m_1 = 15.9994$  g — атомный вес кислорода. Количество оттитрованного иода определялось с помощью соотношения

$$[\text{I}_2] = CV/2, \quad (8)$$

где  $C$  (mol/ml) — концентрация раствора тиосульфата натрия,  $V$  (ml) — объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование. Подстановка (7) и (8) в (6) дает расчетную формулу для определения содержания кислорода в образце

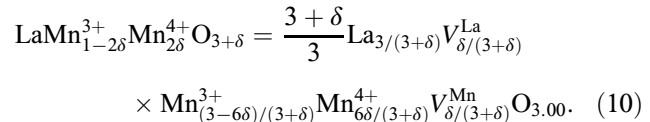
$$\delta = (m - CVM_0)/(CVm_1 - 2m). \quad (9)$$

Концентрации  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  рассчитывались по формулам (2) и (4). Общая ошибка в определении  $\delta$  иодометрическим методом не превышала  $\pm 0.02$ .

На рис. 1 приведены рентгеновские порошковые дифрактограммы для образцов S000 (a), S100 (b) и S140 (c). Образцы стехиометрического состава  $\text{LaMnO}_{3.00}$  соответствовали орторомбической структуре (*Pbnm*) (рис. 1, a). Образцы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  состава  $0.065 \leq \delta \leq 0.112$  имели кубическую элементарную ячейку (*Pm3m*). В то же время на основе профиля рефлексов 220, 440 и 222 можно сделать вывод, что кубическая ячейка имеет минимальные ромбоэдрические искажения (рис. 1, b) [14]. Остальные образцы

с  $\delta = 0.125 - 0.154$  имели ромбоэдрическую структуру (*R-3c*) с дифракционными спектрами, подобными спектру, представленному на рис. 1, c. Пространственные группы, параметры решетки (*a*, *c*) и величины  $\delta$  приведены в таблице.

При рассмотрении манганита  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , содержащего катионные вакансии  $V^{\text{La}}$  и  $V^{\text{Mn}}$ , формула этого соединения может быть записана в форме, эквивалентной  $\text{La}_{1-\varepsilon}\text{Mn}_{1-\varepsilon}\text{O}_3$  с  $\varepsilon = \delta/(3 + \delta)$  [10]:



Известно [10,15], что в перовскитовых оксидах  $\text{ABO}_{3+\delta}$  ион кислорода располагается только в анионных позициях. Мы обнаружили, что  $\delta$  изменяется в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  в процессе обработки при высокой температуре в средах чистого Ar, воздуха и  $\text{O}_2$  (см. таблицу). Ранее было установлено [10,12–14], что при такой обработке кислород реагирует с La и Mn в объеме образца. В результате появляются новые элементарные ячейки и дополнительные дефекты La и Mn, о чем свидетельствует рост размера образцов. В  $\text{ABO}_{3+\delta}$  для  $\delta = 0.06$  происходит увеличение количества элементарных ячеек на 2% по сравнению с составом  $\delta = 0.00$ . Положительные отклонения  $\delta$  не могут быть объяснены

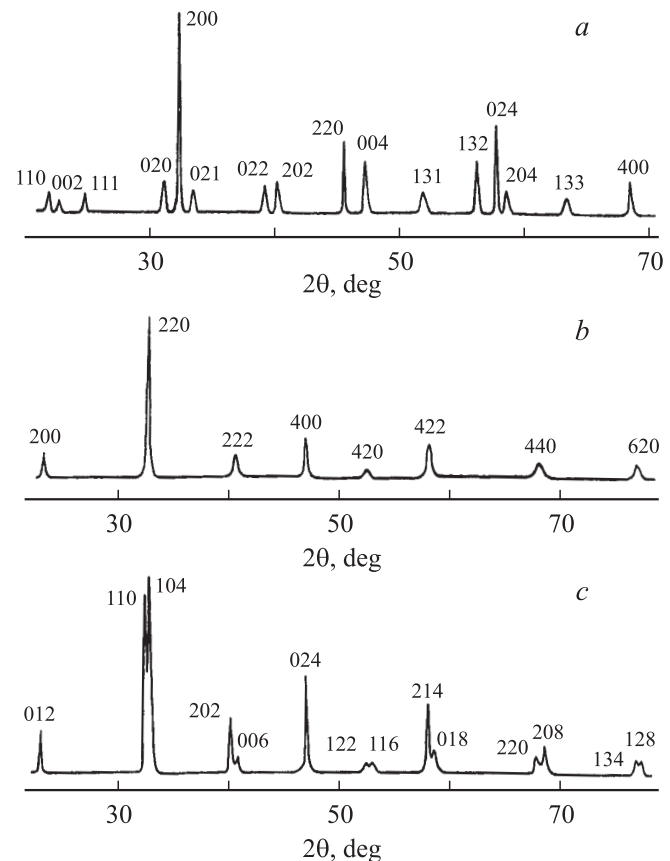
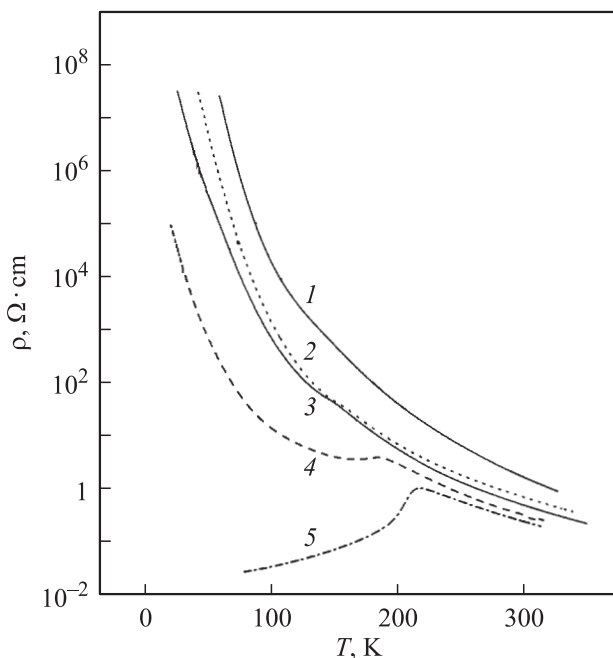


Рис. 1. Рентгеновские порошковые дифрактограммы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  для образцов S000 (a), S100 (b), S140 (c).

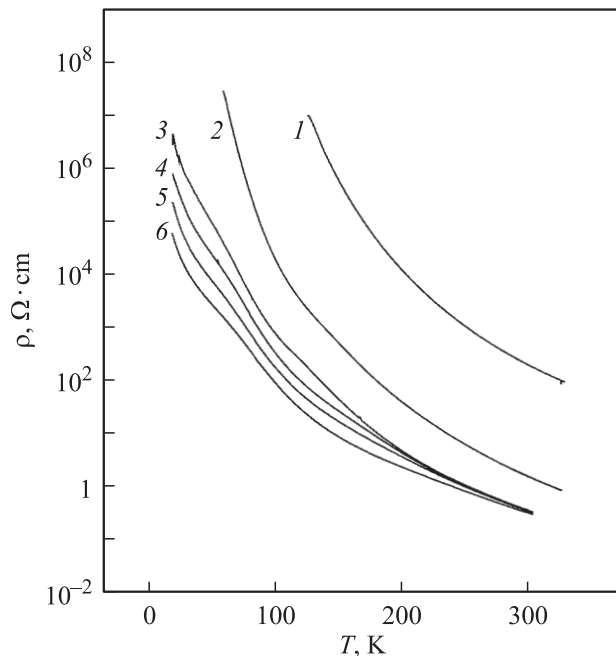
в перовскитовых оксидах присутствием избыточного кислорода в структуре [16]. В настоящей работе мы получили стехиометрический  $\text{LaMnO}_{3.00}$  с использованием методики обработки образцов в потоке чистого Ar при  $1100^\circ\text{C}$ , описанной в [10]. В соответствии с уравнением (10) величина  $\delta$  связана с количеством дефектов La и Mn, а содержание кислорода является всегда стехиометрическим. Концентрация дырок  $c$  ( $c = 2\delta$ ) в образцах  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  при  $0.065 \leq \delta \leq 0.154$  изменяется в пределах  $c = 0.130\text{--}0.308$ . Такие же изменения концентрации дырок  $c$  наблюдались ранее в двух сериях керамических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0\text{--}0.3$  ( $c \approx 0.15\text{--}0.33$  [4] и  $c \approx 0.18\text{--}0.34$  [11]).

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Исследование электропроводности. Измерения сопротивления проводились четырехзондовым методом в конфигурации поперечного магнитного поля ( $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$ ) для  $B = 0\text{--}10\text{ Т}$ . Как видно из рис. 2 и 3, сопротивление  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  монотонно уменьшается с увеличением  $\delta$  для  $B = 0\text{ Т}$ . В исследованном интервале температур ( $4.2\text{--}350\text{ К}$ ) при всех  $\delta$  ( $0\text{--}0.154$ ) сопротивление имеет активационный характер. На зависимостях  $\rho(T)$  наблюдаются слабые перегибы вблизи  $T_C$  — температуры перехода РМ—FM, за исключением образца S000 (значения  $T_C$  приведены на рис. 5, а). Максимум магнетосопротивления вблизи  $T_C$  с ростом магнитного поля смещается в область низких температур. Сопротивление образца S000 не чувствительно



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного сопротивления для образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (1 — S065,  $\delta = 0.065$ ,  $c = 0.13$ ; 2 — S100,  $\delta = 0.10$ ,  $c = 0.20$ ; 3 — S125,  $\delta = 0.125$ ,  $c = 0.25$ ) и  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (4 —  $x = 0.15$ ,  $c = 0.22$ ; 5 —  $x = 0.20$ ,  $c = 0.26$ ) [25]. Магнитное поле  $B = 0\text{ Т}$ .

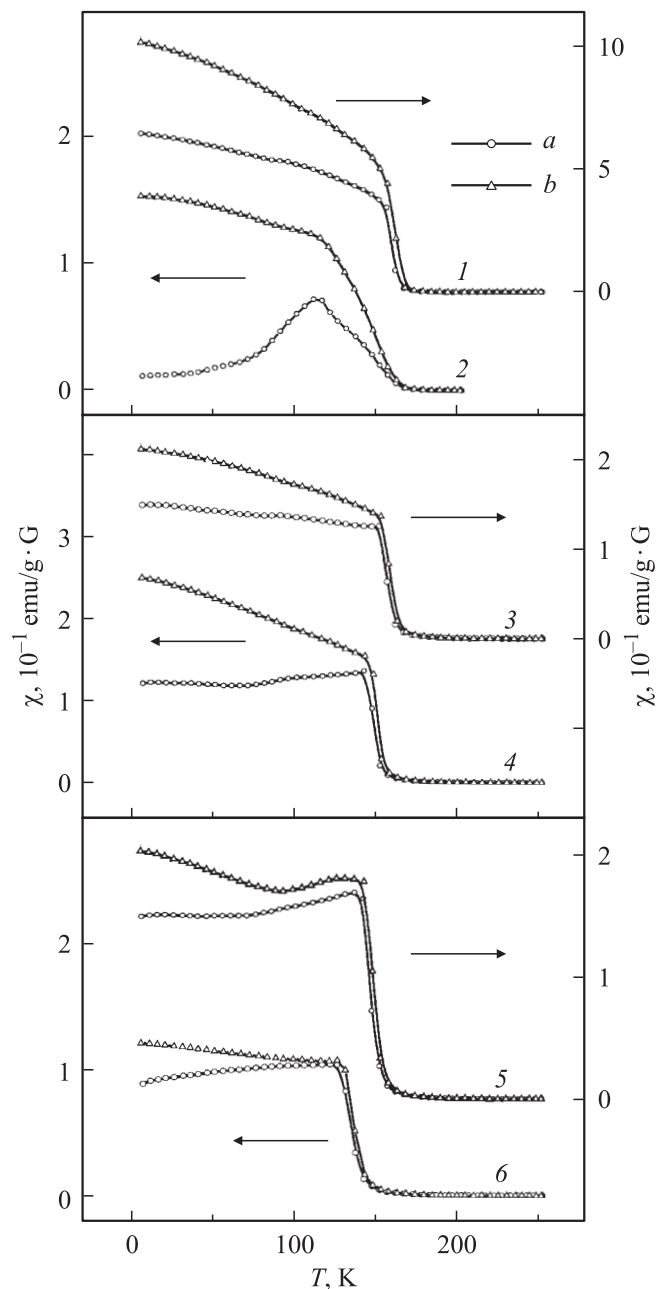


**Рис. 3.** Температурные зависимости удельного сопротивления  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  для образцов S000 в магнитном поле  $B = 0\text{--}10\text{ Т}$  (1), S065 в магнитном поле  $B = 0\text{ Т}$  (2) и S154 в магнитном поле  $B = 0$  (3), 2 (4), 4 (5), 8 Т (6).

к магнитному полю  $B$  в интервале от 0 до 10 Т. Возможная концентрация ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в образце S000 (при точности определения  $\delta = \pm 0.002$ ) составляет  $\leq 1\%$ . Пренебрежимо малое магнетосопротивление  $\text{LaMnO}_{3.00}$  согласуется с представлениями о существенной роли  $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$  DE-механизма в эффекте CMR. Яркую выраженную зависимость от  $B$  демонстрируют приведенные на рис. 3 кривые  $\rho(T)$  для образца S154, в структуре которого концентрация ионов  $\text{Mn}^{4+}$  равна 31% (измерения выполнены в магнитном поле  $B = 0\text{--}8\text{ Т}$ ).

3.2. Магнитная необратимость и зависимость  $\chi$  и  $T_C$  от  $\delta$ . Температурная зависимость намагниченности  $M(T)$  была исследована с помощью СКВИД-магнитометра. Образец охлаждался от комнатной температуры до 5 К в нулевом поле (ZFC) или в постоянном поле  $B = 2\text{ Г}$  (FC). До начала измерений с целью устранения остаточных полей сверхпроводящий соленоид отогревался до перехода в нормальное состояние. Для понижения воздействия внешних магнитных полей до величины ниже 0.05 Г использовался  $\mu$ -металлический экран. Как показано на рис. 4, магнитная восприимчивость  $\chi(T) = M(T)/B$  в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  обнаруживает резкое возрастание с понижением температуры, что свидетельствует о переходе РМ—FM при температуре Кюри  $T_C$ .

Ниже  $T_C$  начинает проявляться магнитная необратимость, выражающаяся в отклонении зависимости  $\chi_{\text{ZFC}}(T)$  от зависимости  $\chi_{\text{FC}}(T)$ . Кривые восприимчивости образца S065 отличаются от кривых для других образцов. Интервал перехода  $\chi_{\text{FC}}(T)$  вблизи  $T_C$  уширен, а  $\chi_{\text{ZFC}}(T)$  имеет четкий максимум ниже  $T_C$ . Графики



**Рис. 4.** Температурные зависимости восприимчивости  $\chi_{ZFC}$  (a) и  $\chi_{FC}$  (b) в поле  $B = 2$  Г для образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ : S100 (1), S065 (2), S125 (3), S133 (4), S140 (5), S154 (6).

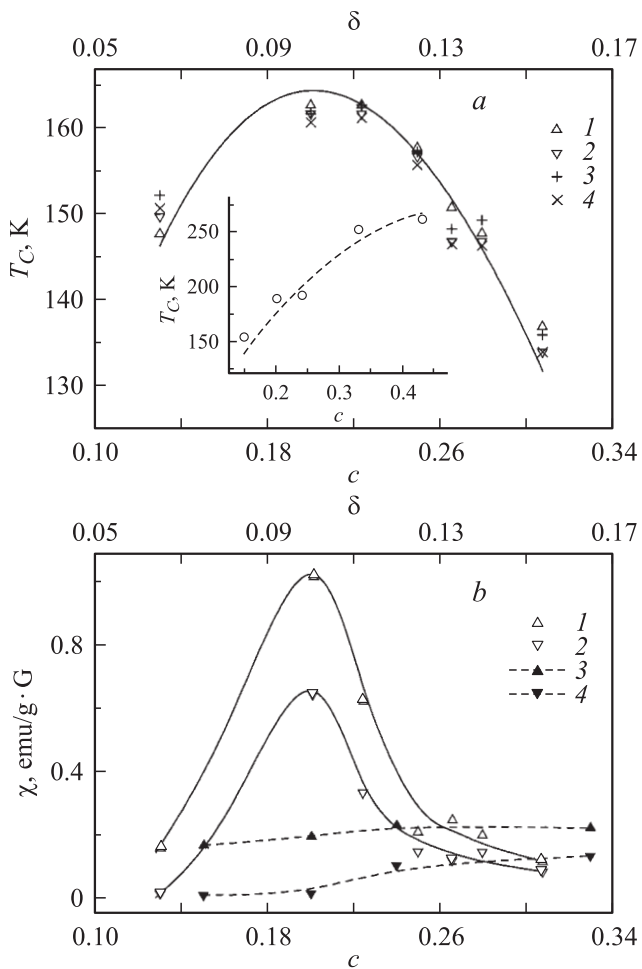
$\chi_{ZFC}(T)$  и  $\chi_{FC}(T)$  для  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с  $\delta = 0.100-0.154$  ( $c = 0.200-0.308$ ) в общих чертах сходны с полученными для керамических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0-0.3$  и  $c \approx 0.20-0.33$  [4]. Однако зависимости  $\chi_{ZFC}(T)$  и  $\chi_{FC}(T)$  для  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  имеют гораздо меньшее расхождение между ZFC- и FC-ветвями восприимчивости, что типично для фрустрированного ферромагнетика. Кривые  $\chi_{ZFC}(T)$  и  $\chi_{FC}(T)$  для образца S065 ( $c = 0.130$ ) сходны в деталях с аналогичными кривыми для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0$  и 0.05,  $c \approx 0.19$  и 0.15 соответственно [4]. Они имеют черты как FM-перехода (рез-

кое возрастание  $\chi_{FC}(T)$  с понижением температуры), так и черты SG (сильная необратимость и пик в зависимости  $\chi_{ZFC}(T)$ ). Все это свидетельствует о существовании смешанной фазы FM+SG или фазы, промежуточной между фрустрированным FM-состоянием и чистым SG. В соответствии с моделью Алмейды [17] источник фрустраций в магнитных перовскитах связан с конкуренцией механизмов суперобмена и двойного обмена, сопровождаемых беспорядком в решетке. Эта модель предсказала существование всех основных элементов магнитной фазовой диаграммы, включая фрустрированную FM-фазу, фазу чистого SG и смешанные FM+SG-состояния [17]. Исследования восприимчивости на переменном токе [18] и долговременной магнитной релаксации в образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  со сходными величинами  $c$  [4,18] подтверждают модель Алмейды (в частности, существование смешанного FM+SG-состояния). Кроме того, существование двух пространственно разделенных фаз с различной динамикой спинов ионов Mn было обнаружено в результате экспериментов по мюонной спиновой релаксации и нейтронного спин-эхо-эксперимента в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  для температурного диапазона  $0.7T_C \leq T \leq T_C$  [17]. Роль беспорядка решетки была определена в исследованиях магнитной релаксации и необратимости в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  [19], показавших возрастание фрустрации, когда беспорядок возрастает в результате легирования Fe. Следовательно, сходство магнитных свойств  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  обусловлено сходным изменением  $c$  в обоих материалах. Уменьшение магнитной необратимости в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  может быть объяснено меньшим беспорядком, приводящим к возрастанию гомогенности распределения дырок, вследствие фиксированного химического состава.

Как видно из рис. 4, зависимость  $\chi$  от  $c$  или  $\delta$  ниже  $T_C$  немонотонна. Отчетливее это видно из рис. 5, b, где обе зависимости  $\chi_{ZFC}$  и  $\chi_{FC}$  для  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (светлые треугольники) достигают максимума вблизи  $\delta = 0.1$  или  $c = 0.2$ . С другой стороны, такой максимум отсутствует на кривых восприимчивости в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (темные треугольники), эти кривые возрастают монотонно с ростом  $c$  [4]. Измерения на обоих материалах были сделаны в одном и том же магнитном поле  $B = 2$  Г. Другой интересной особенностью (рис. 5, a) является максимум  $T_C$  (светлые треугольники) в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , наблюдаемые вблизи тех же величин  $\delta = 0.1$  и  $c = 0.2$  ( $T_C$  определялась по точкам перегиба графиков  $\chi_{ZFC}(T)$  и  $\chi_{FC}(T)$ ). Кроме того, зависимость  $T_C(c)$  для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [4], приведенная на вставке к рис. 5, a (светлые кружки), также не имеет максимума. Сопротивление  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (рис. 2) понижается монотонно с возрастанием  $\delta$ , при этом нет никаких аномалий в районе  $\delta = 0.1$ , где наблюдается максимум восприимчивости.

Для обсуждения зависимости  $T_C$  от  $c$  или  $\delta$  мы привлекли модель Вармы [20], которая объясняет переход PM-FM в лантансодержащих манганитах, считая, что носители заряда локализованы ниже порога подвижности внутри зоны шириной  $W$ , а форма плотности состояний является прямоугольной. Локализация





**Рис. 5.** а) Зависимости  $T_C$  от  $\delta$  и  $c$  в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , определенные по точкам перегибов кривых  $\chi_{\text{ZFC}}(T)$  (1) и  $\chi_{\text{FC}}(T)$  (2) и из критического поведения  $\chi_{\text{ZFC}}(T)$  (3) и  $\chi_{\text{FC}}(T)$  (4). На вставке — зависимость  $T_C$  от  $c$  для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [4]. б) Зависимости  $\chi_{\text{FC}}$  (1) и  $\chi_{\text{ZFC}}$  (2) от  $\delta$  и  $c$  в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  и зависимости  $\chi_{\text{FC}}$  (3) и  $\chi_{\text{ZFC}}$  (4) от  $c$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  при  $T = 5$  К [4].

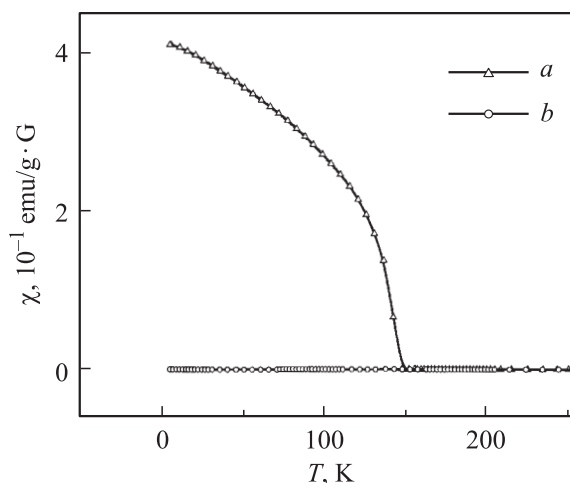
вызвана магнитным беспорядком и флуктуацией спинов. В соответствии с этой моделью  $T_C$  можно получить из уравнения

$$kT_C \approx 0.05Wc(1-c). \quad (11)$$

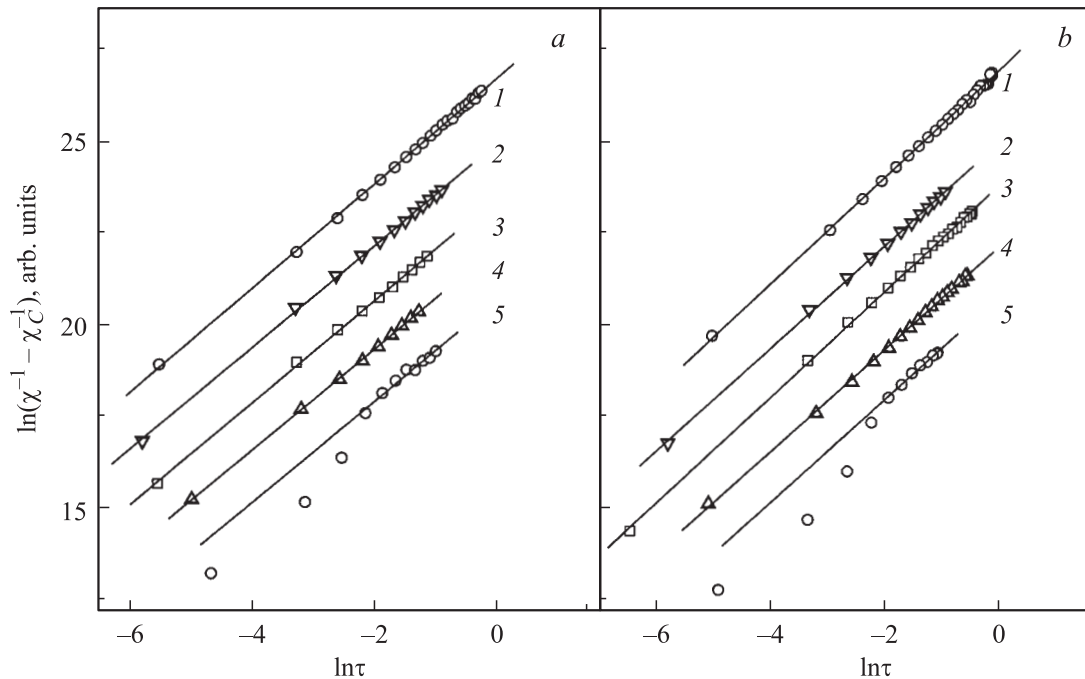
Штриховая линия на вставке к рис. 5, а построена с помощью выражения (11) для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , исследованного в работе [4]. Наблюдалось хорошее согласие между экспериментальными величинами  $T_C(x)$ , полученными для двух серий керамических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , для которых  $W = 1.88$  eV,  $\delta' = 0.062$  [4] и  $W = 1.90$  eV,  $\delta' = 0.070$  [11]. Кроме того, полное согласие с экспериментальными данными  $T_C(x)$  демонстрирует  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [19], где  $W \approx 2.5$  eV, что очень близко к величинам, полученным для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  в работах [4,11]. С другой стороны, уравнение (11) предсказывает существование максимума  $T_C$  при  $c = 0.5$ , что гораздо больше, чем  $c = 0.2$  (рис. 5, а). Хорошо известно, что ширина зоны  $W$  в марганцевых перовскитах очень чувствительна к углу связи Mn—O—Mn [21].

Как следует из таблицы, в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  структура из орторомбической переходит в кубическую структуру с малыми ромбоэдрическими искажениями и затем трансформируется в ромбоэдрическую структуру по мере возрастания  $\delta$ . С другой стороны, беспорядок в решетке также влияет на  $W$ , увеличивая локализацию электронов и сужая ширину зоны локализованных состояний [19]. Допирование дырками в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  осуществляется без введения посторонних атомов. Следовательно, можно ожидать, что беспорядок не увеличивается с ростом  $\delta$  в этом материале, что согласуется с результатами, изложенными выше. Таким образом, непрерывное и систематическое понижение  $W$  по мере увеличения  $\delta$  можно приписать возрастанию искажений кубической структуры и принять  $W(\delta) = W_0 - W_1\delta$ . Подгонка уравнения (11) к экспериментальным данным (сплошная линия на рис. 5, а) хорошо воспроизводит зависимость  $T_C$  от  $\delta$  при  $W_0 = 3.05 \pm 0.05$  eV и  $W_1 = 12.9 \pm 0.4$  eV.

Для оценки правильности этих результатов и применимости линейной аппроксимации к  $W(\delta)$  мы использовали величины  $W_0$  и  $W_1$ , полученные в этой работе. Для оценки  $W$  в двух сериях образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , исследованных в работах [4,11], использовались величины  $\delta' = (2/3)\delta$ , упомянутые выше. Мы получили  $W \approx 1.9$  и  $1.7$  eV соответственно, что находится в хорошем согласии с величинами, найденными в работах [4,11]. Следовательно, максимум  $T_C(\delta)$  в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  отражает конкуренцию между двумя тенденциями — возрастанием  $c$  и уменьшением  $W$  — с ростом  $\delta$ . Обе тенденции также играют роль в образовании максимума восприимчивости. Первая из упомянутых тенденций привносит в систему дополнительное FM-взаимодействие, в то время как вторая связана с уменьшением FM-вклада через понижение обменного интеграла в механизме DE, который также чувствителен к искажениям решетки [7]. Тем не менее резкое возрастание  $\chi(\delta)$  в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  при  $\delta = 0.065$ – $0.100$  определяется в основном переходом из сильно фрустрированной спин-разориентированной смешанной FM + SG-фазы в слабо



**Рис. 6.** Температурные зависимости восприимчивости  $\chi_{\text{FC}}$  (а) и  $\chi_{\text{ZFC}}$  (б)  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  в поле  $B = 2$  Г для образца S000.



**Рис. 7.** Критическое поведение  $\chi_{ZFC}$  (a) и  $\chi_{FC}$  (b) в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  для кривых  $\chi(T)$ , приведенных на рис. 4. a — для образцов S140 (1), S133 (2), S125 (3), S100 (4), S065 (5); b — для образцов S154 (1), S133 (2), S125 (3), S100 (4), S065 (5). Сплошные линии — аппроксимация экспериментальных данных (пояснение в тексте).

фрустрированную спин-упорядоченную FM-фазу. Следует подчеркнуть, что изменение  $c$  в обоих материалах сходно, но магнитная необратимость гораздо сильнее в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , чем в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , и не изменяется существенно в пределах соответствующего интервала  $c$  [4]. Кроме того,  $\chi$  для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  при  $0.05 \leq x \leq 0.3$  слабо возрастает с изменением  $c$  от 0.13 до 0.34. По сравнению с  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  максимум восприимчивости в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  является результатом конкуренции между понижением спинового беспорядка и возрастанием искажений решетки (рис. 5, b). Следовательно, необходимо принимать в расчет, с одной стороны, понижение беспорядка решетки (и как следствие понижение магнитной фрустрации), а с другой — увеличение искажений кубической структуры (что подтверждается результатами, приведенными в таблице, и анализом  $W(\delta)$ , сделанным выше).

На рис. 6 приведены зависимости  $\chi_{ZFC}(T)$  и  $\chi_{FC}(T)$  для образца S000. Ниже  $T_C$  начинает проявляться магнитная необратимость, выражающаяся в отличии кривой  $\chi_{ZFC}(T)$  от кривой  $\chi_{FC}(T)$ . Основываясь на фазовой диаграмме [22], можно было ожидать в образце S000 существование перехода PM–AFM. В образце S000  $\chi_{FC}(T)$  начинает расти непрерывно, когда температура уменьшается ниже определенной величины. В отличие от остальных образцов в S000 ветвь  $\chi_{ZFC}(T)$  практически отсутствует. Это поведение не соответствует простому AFM, неколлинеарному AFM или слабому FM, что можно было бы ожидать в недопированном  $\text{LaMnO}_3$  [22].

Таким образом, переход от упорядоченной (S000) к разупорядоченным (S065–S154) структурам влияет не

только на электропроводность и магнетосопротивление (рис. 3), но и на магнитные свойства  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (рис. 4 и 6).

#### 4. Критическое поведение $\chi(T)$

Когда  $T$  достигает  $T_C$  со стороны PM-фазы, следует ожидать проявления критического поведения  $\chi(T)$  в соответствии с законом скейлинга  $\chi(T) \sim (T/T_C - 1)^{-\gamma}$  вследствие увеличения близкодествующих FM-флуктуаций [23]. Для анализа экспериментальных данных удобно записать

$$\chi^{-1} - \chi_C^{-1} \sim \tau^\gamma, \quad (12)$$

где  $\chi_C = \chi(T_C)$ ,  $\tau = T/T_C - 1$ .

Зависимости  $\ln(\chi^{-1} - \chi_C^{-1})$  от  $\ln \tau$  были построены при помощи интерполяции  $\chi(T)$  (температура  $T_C$  изменялась с шагом 0.5 K) для получения минимального стандартного отклонения линейных подгонок к экспериментальным данным. Величины  $T_C$  на рис. 5, a (крестики), полученные этим способом, близки к определенным из особых точек  $\chi(T)$  (треугольники). Как видно из рис. 7, отличные линейные подгонки с одинаковым наклоном получены для всех образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ( $0.065 \leq \delta \leq 0.154$ ). Линейные подгонки получены для образцов, охлажденных в нулевом поле (рис. 7, a) и в поле  $B = 2$  G (рис. 7, b), в пределах широкого диапазона изменения  $\tau$ . Исключение составляют данные для образца S065, которые близки к линейным только

до  $\ln \tau \approx -2$ . Это согласуется со смешанной природой магнитной фазы FM + SG, наблюдающейся в этом образце с понижением температуры, как отмечалось выше. Величина критической экспоненты  $\gamma = 1.42 \pm 0.03$ , полученная из зависимости, показанной на рис. 7, близка к  $\gamma = 1.39-1.43$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [19] и  $\gamma = 1.45$  в монокристалле  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  [24], что соответствует гейзенберговской 3D-спиновой системе [23].

Более сложное критическое поведение восприимчивости было обнаружено в необработанной керамике [4,11], пленочных образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [25] и в керамике  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  [26]. В этих случаях закон скейлинга (12) приводит к получению двух величин  $\gamma$ , соответствующих двум различным универсальным классам: гейзенберговской спиновой системе и перколяционной системе. Последнее отражает эффект фазового расслоения [5,27] вследствие присутствия обогащенных дырками FM-металлических капель в изолирующей РМ-матрице. Объединение капель в перколяционные кластеры происходит, когда объем их фракций возрастает при достижении температуры Кюри  $T_C$  [25,28]. Существование одной величины  $\gamma$  (один наклон графиков на рис. 7) означает, что содержание второй (богатой дырками) фазы гораздо меньше в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  и недостаточно для конкуренции с главной фазой во влиянии на формирование критического магнитного поведения в слабых полях. Это подтверждается также зависимостями  $\rho(T)$  в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , демонстрирующими более выраженное полупроводниковое поведение, чем в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [29] со сходной концентрацией дырок (рис. 2). Все изложенное выше подтверждает более высокую гомогенность  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  по сравнению с  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [26]. Это полностью согласуется с понижением беспорядка в решетке  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , что следует из рассмотрения магнитной необратимости и зависимости  $\chi$  и  $T_C$  от  $\delta$ .

## 5. Заключение

Катиондефицитное соединение  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  и твердый раствор  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  демонстрируют сходную последовательность магнитных фаз, когда концентрация дырок изменяется в одинаковых пределах. Однако при детальном исследовании магнитных свойств в слабых полях наблюдались значительные различия. Эти различия включали меньшую магнитную необратимость и немонотонные зависимости  $T_C$  и  $\chi$  от концентрации дырок в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Критическое поведение  $\chi(T)$  управляется в этом соединении единой критической экспонентой  $\gamma \approx 1.42$ , относящейся к 3D-гейзенберговскому универсальному классу, в то время как в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  обнаружена дополнительная критическая экспонента, связанная с перколяционным поведением выше  $T_C$ . Эти особенности могут быть объяснены более однородным распределением дырок и систематическими искажениями кубической структуры перовскита, возникающими в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с увеличением  $\delta$  в интервале  $0.065 \leq \delta \leq 0.154$ .

## Список литературы

- [1] A.P. Ramirez. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 8171 (1997).
- [2] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schulz, K. Sammer. Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993); P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [3] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, V.N. Stamo, V.S. Zakhvalinskii, Ph. Colomban, P.A. Petrenko, Yu.P. Stepanov. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 105 (2005).
- [4] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, V.N. Stamo, V.S. Zakhvalinskii. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 5751 (2000).
- [5] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Piusard, A. Revcolevschi. Phys. Rev. Lett. **81**, 1957 (1998).
- [6] Y. Moritomo. Phys. Rev. B **60**, 10374 (1999).
- [7] P.-G. de Gennes. Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [8] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shairman. Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- [9] E.O. Wolla, W.C. Koehler. Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [10] J. Töpfer, J.B. Goodenough. J. Solid State Chem. **130**, 117 (1997).
- [11] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, V.N. Stamo, V.S. Zakhvalinskii. J. Magn. Magn. Mater. **213**, 271 (2000).
- [12] Carlos Vázquez-Vázquez, M. Carmen Blanco, M. Arturo López-Quintela, Rodolfo D. Sánchez, José Rivas, N. Saúl, B. Oseroff. J. Mater. Chem. **8**, 991 (1998).
- [13] J. Nowotny, M. Recas. J. Am. Ceram. Soc. **81**, 67 (1998).
- [14] M. Kovba. X-ray investigation in inorganic chemistry. Moscow State University, M. (1991). P. 256.
- [15] B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dybzinski, P.W. Klamut, J.E. Siewenie, O. Chmaissem, J. Shaffer, C.W. Kimball, J.D. Jorgesen, S. Short. Phys. Rev. B **60**, 7006 (1999).
- [16] F.W. Poulsen. Solid State Ion. **129**, 145 (2000).
- [17] J.R.L. de Almeida. J. Phys.: Cond. Matter **11**, L223 (1999).
- [18] R. Laiho, E. Lähderanta, J. Salminen, K.G. Lisunov, V.S. Zakhvalinskii. Phys. Rev. B **63**, 094405 (2001).
- [19] J. Mira, J. Rivas, M. Vazques, J.M. Garcia-Beneyetz, J. Arcas, R.D. Sanchez, M.A. Senaris-Rodriguez. Phys. Rev. B **59**, 123 (1999).
- [20] C.M. Varma. Phys. Rev. B **54**, 7328 (1996).
- [21] J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffar, S. Pinol, J.L. Carcia-Minoz, X. Obradors. Phys. Rev. Lett. **76**, 1122 (1996).
- [22] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar. Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
- [23] J. C. Le Guillou, J. Zinn-Justin. Phys. Rev. Lett. **39**, 95 (1977).
- [24] C.S. Hong, W.S. Kim, N.H. Hur. Phys. Rev. B **63**, 092504 (2001).
- [25] H. Huhtinen, R. Laiho, E. Lähderanta, J. Salminen, K.G. Lisunov, V.S. Zakhvalinskii. J. Appl. Phys. **91**, 7944 (2002).
- [26] R.H. Heffner, J.E. Sonier, D.E. MacLaughlin, G.J. Nieuwenhaus, G. Ehlers, F. Mezei, S.-W. Cheong, J.S. Gardner, H. Roder. Phys. Rev. Lett. **85**, 3285 (2000).
- [27] V. Chechersky, A. Nath, I. Isaac, J.P. Franck, K. Ghosh, H. Ju, R.L. Greene. Phys. Rev. B **59**, 497 (1999).
- [28] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, J. Salminen, V.S. Zakhvalinskii. J. Magn. Mater. **250**, 267 (2002).
- [29] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, V.N. Stamo, V.S. Zakhvalinskii. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 1233 (2001).