

Исследование магнитного упорядочения в монокристаллах $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

© С.Н. Барило, В.И. Гатальская, С.В. Ширяев, Г.Л. Бычков,
Л.А. Курочкин, С.Н. Устинович, R. Szymczak*, M. Baran*, B. Krzymbańska*

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

* Институт физики Польской академии наук,
02-668 Варшава, Польша

E-mail: v_gatal@ifttp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 мая 2002 г.)

Изучено магнитное состояние монокристаллов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с различным содержанием нестехиометрического кислорода, выращенных методом электроосаждения, на основании измерений температурных и полевых зависимостей намагниченности для различных ориентаций магнитного поля. Проведен анализ полученных результатов с привлечением модели двухфазного магнитного состояния кристалла.

Работа частично поддержана Комитетом научных исследований (КВН) в рамках проекта N 5P03B01620.

Устойчивый интерес к замещенным манганитам лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A — легирующий двух- (одно-) валентный ион) обусловлен тем, что эти соединения обнаруживают поразительное разнообразие свойств, важных с научной и прикладной точек зрения. В частности, в этих соединениях наблюдается эффект колоссального магнитосопротивления (КМС). КМС обычно интерпретируется в рамках модели двойного обмена (ДО) [1,2] или неколлинеарного антиферромагнетизма (АФ) [3]. С помощью моделей изменения типа проводимости вблизи температуры перехода T_c из парамагнитного (ПМ) в ферромагнитное (ФМ) состояние от поляронной к прыжковой и плавления зарядово-упорядоченного состояния (см. обзор [4] и ссылки в нем) также не удается удовлетворительно интерпретировать нестандартное поведение манганитов. Для объяснения аномальных свойств манганитов в последнее время часто привлекается модель магнитно-двухфазового состояния кристалла, обусловленного сильным $s-d$ обменом [5].

$\text{LaMnO}_{3+\delta}$ является модельной системой для изучения магнитных взаимодействий и процессов разупорядочения в манганитах со смешанной валентностью. Превращения Mn^{3+} в Mn^{4+} можно достичь, в частности, присутствием нестехиометрического кислорода в нелегированном $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с номинальным содержанием $\text{Mn}^{4+} \sim 2\delta$. Стехиометрический LaMnO_3 содержит только ионы Mn^{3+} с ФМ упорядочением в (ab) Mn–O плоскостях, которые в свою очередь образуют АФ решетку вдоль оси c , т.е. реализуется АФ связь А-типа с $T_N \sim 135$ К [4]. ФМ упорядочение ионов Mn^{3+} обусловлено анизотропным сверхобменным взаимодействием $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$, которое стабилизируется при комнатной температуре ян-теллеровскими (ЯТ) искажениями в O' -структуре ($Pbmn$, $c/\sqrt{2} < a < b$). Повышение температуры или избыток кислорода способствуют подавлению ЯТ эффекта, что приводит к изменению структурных, магнитных и транспортных свойств LaMnO_3 .

Для нестехиометрического $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ характерно присутствие ионов марганца с валентностью +3, +4, +2,

а также наличие вакансий в катионной подрешетке [6,7]. Его формула в более точной записи $(\text{LaMn})_{1-\delta}\text{O}_3$, или $\text{La}_{3/(3+\delta)}\text{Mn}_{3/(3+\delta)}\text{O}_3$ для случая $\text{La}:\text{Mn}=1:1$. С ростом δ сильно искаженная орторомбическая решетка O' переходит в орторомбическую ($Pbmn$, $a \leq c/\sqrt{2} < b$) и псевдокубическую ($Pbmn$, $a \approx b \approx c/\sqrt{2}$), а затем в ромбоэдрическую [7–10]. С понижением концентрации ионов Mn^{4+} в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ уменьшается намагниченность, возникает АФ упорядочение и для $\delta = 0.05–0.07$ обнаружены АФ и ФМ составляющие магнитного момента, что связывается с неколлинеарностью магнитной структуры [11] или с электронным разделением фаз [12]. Отметим, что результаты, полученные в немногих работах по изучению магнито-транспортных свойств $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, отличаются между собой. Большинство исследований проводилось на керамических образцах $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, и в литературе практически отсутствуют данные измерений монокристаллов манганита лантана с нестехиометрическим кислородом. Для ясного понимания процессов, происходящих в манганитах и зависящих от взаимодействия магнитной, зарядовой и локальной структур, необходимо проводить измерения высококачественных монокристаллов.

В настоящее время известно очень небольшое количество работ по изучению монокристаллов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Слабый ФМ [13] и электронный спиновый резонансы [14,15] исследовались в монокристаллах, выращенных методом плавающей зоны с радиационным разогревом. Этот метод имеет ряд недостатков, одним из которых является наличие двойников различных типов в кристалле.

Для выращивания монокристаллов манганитов лантана МакКэрроллом [16] был предложен метод электрохимического осаждения кристаллов на аноде из высокотемпературного раствора-расплава. К достоинствам этого метода следует отнести отсутствие двойников в выращенных кристаллах. В настоящей работе исследованы монокристаллы $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с различным содержанием кислорода, полученные усовершенствованным методом

Таблица 1. Структурные данные монокристаллов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Монокристалл	№ 1	№ 2	№ 3
δ	0.01	0.02	0.085
$\text{Mn}^{4+\%}$	2	4	17
Формульная единица	$\text{La}_{0.997}\text{Mn}_{0.975}^{3+}\text{Mn}_{0.022}^{4+}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.993}\text{Mn}_{0.954}^{3+}\text{Mn}_{0.049}^{4+}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.972}\text{Mn}_{0.807}^{3+}\text{Mn}_{0.165}^{4+}\text{O}_3$
Пространственная группа	$Pbnm$	$Pbnm$	
300 К $a, \text{Å}$	5.529	5.493	3.894 $\alpha = 90^\circ 56'$
$b, \text{Å}$	5.572	5.536	
$c, \text{Å}$	7.756	7.821	
$V/Z, \text{Å}^3$	59.73	59.45	59.06
Структура	O'	O	R
300 К $m (\text{Mn}-\text{O}_1), \text{Å}$	1.95	1.95	
$s (\text{Mn}-\text{O}_{11}), \text{Å}$	1.93	1.965	
$l (\text{Mn}-\text{O}_{11}), \text{Å}$	2.02	1.958	
$R_t = 1/s$	1.047	~ 1	

электрохимического осаждения, подробно описанным в [17], с целью изучения влияния нестехиометрии по кислороду на магнитные свойства и магнитные состояния этих монокристаллов. Особое внимание было уделено изучению магнитной анизотропии монокристаллов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

1. Образцы и методика исследований

Монокристаллы $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ выращены методом электрохимического осаждения из раствора-расплава с использованием платиновых электродов и платинового тигля. Детальное описание метода получения монокристаллов и способов определения катионного и анионного состава приведено в [17]. Выращенные монокристаллы блестящего черного цвета имели форму, близкую к кубической. Катионный состав монокристаллов определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа. Среднюю валентность марганца определяли в два этапа: вначале иодометрическим титрованием окислительную способность и затем общее содержание марганца — фотоколориметрированием раствора марганцевой кислоты при полном окислении марганца [18]. Исходя из средней валентности, в предположении равенства вакансий в La- и Mn-подрешетках получали содержание кислорода, при этом концентрация $\text{Mn}^{4+\%} = 2\delta \cdot 100\%$.

Определение фазового состава, параметров решетки и ориентирование кристаллов проводились рентгенографическим способом. Рентгеноструктурные измерения порошков кристаллического материала показали, что все образцы являются однофазными монокристаллами с орторомбической или ромбоэдрической структурами [17]. Объектами исследования были выбраны три монокристалла $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с различным содержанием кислорода: кристалл № 1 ($\delta = 0.01$), кристалл № 2 ($\delta = 0.02$) и кристалл № 3 ($\delta = 0.085$). Кристалл № 1 обладал орторомбической O' -структурой, № 2 — орторомбической O -структурой, № 3 — ромбоэдрической структурой.

В табл. 1 приведены кристаллографические характеристики трех монокристаллов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, в том числе расстояния m между ионом Mn и апикальным ионом кислорода ($\text{Mn}-\text{O}_1$), а также короткое s и длинное l расстояния между ионами Mn и O_{11} в MnO_4 -плоскости. Величины m , s , l вычислены способом, предложенным в [19]. В качестве параметра, характеризующего ЯТ искажения, выбран $R_t = 1/s$, как это было сделано в [7].

Как следует из табл. 1, с повышением содержания нестехиометрического кислорода искажения кислородных октаэдров вокруг ионов марганца уменьшаются и происходит переход от O' -структуры — монокристалл № 1 ($\delta = 0.01$) к O -структуре — монокристалл № 2 ($\delta = 0.02$) и наконец при максимальном $\delta = 0.085$ монокристалл № 3 имеет ромбоэдрическую структуру.

Намагниченность монокристаллов определена с помощью СКВИД-магнитометра (Quantum Desing, MPMS-5) в магнитных полях до 5 Т в температурном интервале 4.2–300 К для различных ориентаций магнитного поля относительно главных кристаллографических направлений.

2. Результаты эксперимента

2.1. Температурные зависимости намагниченности монокристаллов № 1, 2, 3 для различных ориентаций магнитного поля. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ трех монокристаллов измерены для малых полей в режиме охлаждения в поле (FC) и в отсутствие поля (ZFC). Как следует из рис. 1, при понижении температуры наблюдается довольно резкий переход из ПМ в ФМ состояние при $T_c = 125$ (№ 1) и 170 К (№ 2) для $H \parallel c$. При $T < T_c$ существует ярко выраженное различие между кривыми $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$. В частности, M_{FC} возрастает при $T < T_c$ практически до самых низких температур. В то же время на кривой M_{ZFC} обнару-

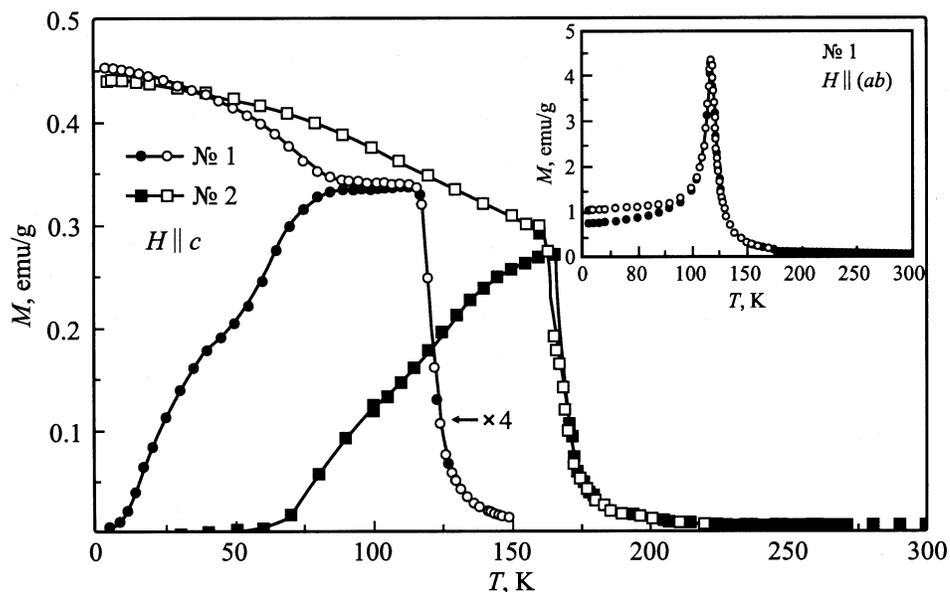


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности M_{FC} (светлые символы) и M_{ZFC} (темные символы) для монокристаллов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$: № 1 при 200 и № 2 при 10 Ое ($H \parallel c$); вставка — № 1 для $H \parallel (ab)$.

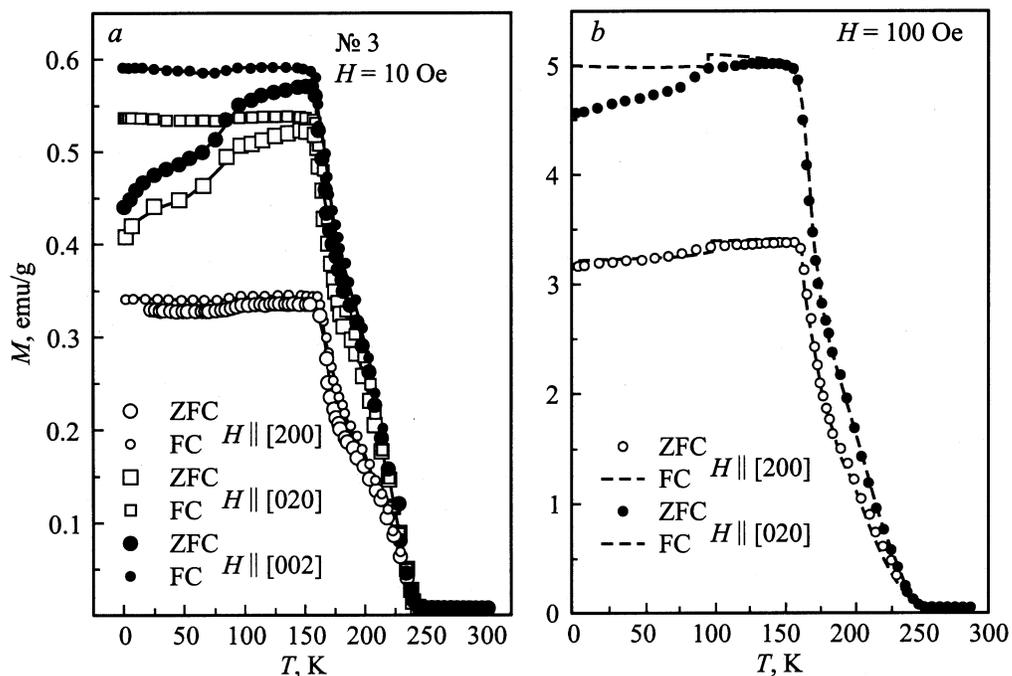


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности M_{FC} и M_{ZFC} для монокристалла $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ № 3 в поле 10 Ое для трех направлений магнитного поля (а); то же для двух направлений в поле 100 Ое (б).

живается широкий максимум, и для $T < T_f = 155$ (№ 1) и 160 К (№ 2) кривые $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$ не совпадают. Ниже T_f значения M_{ZFC} уменьшаются, достигая при 5 К очень малых значений. В случае, когда магнитное поле H лежит в плоскости (ab) в кристалле № 2, наблюдается совершенно иное поведение $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ для $T < T_f = 120$ К (вставка на рис. 1). Во-первых, практически отсутствует различие между зависимостями

$M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$. Обе эти кривые имеют при $T_f \approx 120$ К резкий максимум. Во-вторых, при дальнейшем понижении температуры значения M_{ZFC} и M_{FC} уменьшаются более чем в 4 раза.

На рис. 2, а приведены результаты измерений намагниченности кристалла № 3 в малом магнитном поле 10 Ое для температур 5–300 К для трех ориентаций магнитного поля. Монокристалл № 3 обладает ромбоэд-

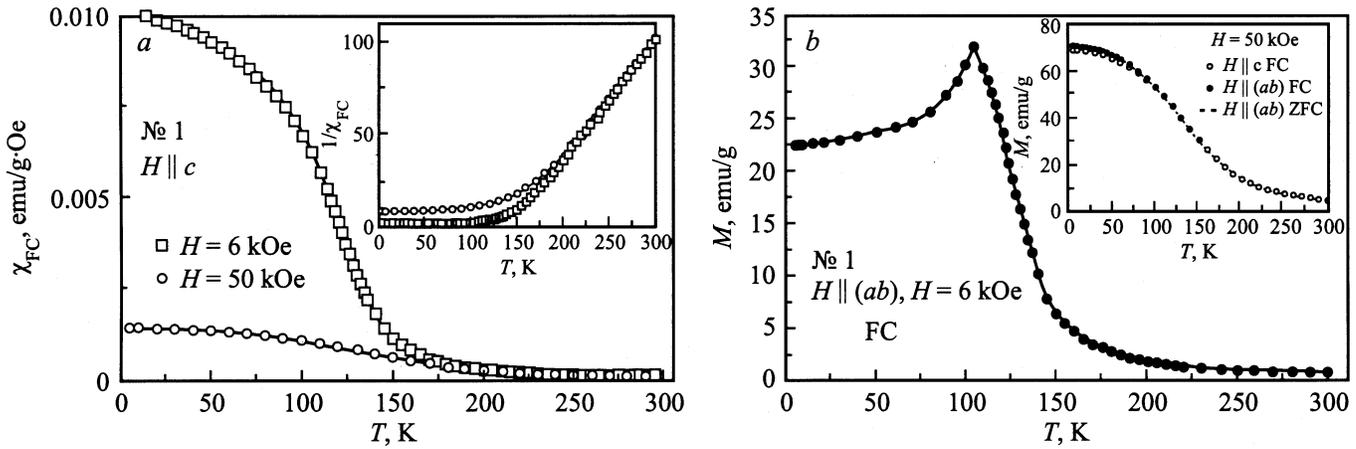


Рис. 3. Температурные зависимости: *a* — восприимчивости χ_{FC} и $1/\chi_{FC}$ (вставка) для монокристалла $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ в поле 6 и 50 кОе, $H \parallel c$; *b* — намагниченности монокристалла $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ № 1 для $H \parallel (ab)$ в поле 6 (*b*) и 50 кОе (вставка).

рической структурой (табл. 1). Направление магнитного поля в процессе измерений было перпендикулярно ростовым плоскостям (200). Для всех конфигураций магнитного поля в кристалле наблюдался переход в ФМ состояние при $T_c = 190$ К. В области температур ниже ~ 240 К резко возрастают значения M_{FC} и M_{ZFC} для всех ориентаций магнитного поля, ниже ~ 160 К M_{FC} имеет постоянное, но отличающееся по величине значение. Для первой ориентации кривые $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ близки между собой, в то время как для двух других ориентаций наблюдается терромагнитная необратимость между M_{FC} и M_{ZFC} ниже 150 К. Отметим, что в области ~ 200 К заметен некоторый изгиб на всех измеренных кривых $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ (рис. 2, *a*). Эта особенность, так же как и различие между M_{FC} и M_{ZFC} , становится менее выраженной для более высоких полей (рис. 2, *b*), а в таких больших полях, как 6 и 50 кОе, все кривые практически совпадают во всем температурном интервале 5–300 К.

На рис. 3, *a* приведены зависимости объемной восприимчивости $\chi_{FC}(T) = M_{FC}/H$ в полях 6 и 50 кОе (H вдоль оси c). На вставке изображена зависимость обратной восприимчивости $1/\chi_{FC}(T)$, экспраполяция которой на нулевое значение дает ПМ температуру Кюри Θ_p . Значения Θ_p , равные ~ 145 ($H = 6$ кОе) и ~ 135 К ($H = 50$ кОе), являются положительными величинами, большими T_c , что указывает на ФМ характер обменной связи между спинами. Для кристаллов № 2 и 3 Θ_p равны 177.3 и 203.4 К соответственно. В табл. 2 приведены рассчитанные значения константы Кюри C и эффективного числа магнетонов Бора для всех кристаллов в ПМ состоянии. Интересно проследить влияние магнитного поля на намагниченность кристалла № 1 для H в плоскости (ab) (рис. 3, *b*). Отметим, что поле 6 кОе сдвигает максимум $M_{FC}(T)$ в сторону меньших температур на 10 К, а величина намагниченности уменьшения в ~ 1.4 раза при охлаждении образца до 5 К, т. е. падение $M_{FC}(T)$ в поле 6 кОе в 3 раза меньше, чем в поле 200 Ое

(вставка на рис. 1). Дальнейшее повышение величины магнитного поля приводит к исчезновению максимума на кривой $M_{FC}(T)$ для $H = 50$ кОе в плоскости (ab) , но слабый максимум на кривой $M_{ZFC}(T)$ при ~ 50 К еще остается (вставка на рис. 3, *b*).

2.2. Изотермы полевых зависимостей намагниченности монокристаллов № 1–3. Измеренные нами гистерезисные петли (не показаны) являются симметричными относительно начала координат, поэтому на рис. 4, *a-c* показана только часть кривых $M(H)$, полученных в процессе полного цикла измерений. Для № 1 ($H \parallel c$) коэрцитивное поле H_c при 5 К достигает ~ 1.5 кОе, при 50 К H_c уменьшается до ~ 100 Ое. Для ориентации $H \parallel (ab)$ величина H_c (5 К) значительно меньше — порядка 200 Ое. Для других кристаллов H_c невелика и при 5 К составляет ~ 30 (№ 2)

Таблица 2. Магнитные характеристики монокристаллов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Кристалл/ δ	№ 1/0.01		№ 2/0.02		№ 3/0.085	
	$\parallel c$	$\parallel (ab)$	$\parallel c$	$\parallel [200]$		
ПМ область						
C , (emu · K)/mole	4.13	4.73	4.77	4.49		
Θ_p , К	144.5	131.7	177.3	203.4		
$P_{\text{эф}}$, μ_B	5.5	6.15	6.18	5.99		
ФМ область						
T_c , К	125	~ 125	170	190		
M_s (FC)	70	67	88	89		
M_s (ZFC)	63.6	63.6	86	87		
μ , μ_B	3.03	2.9	3.75	3.77		
H_c (5 К), Ое	1500	200	~ 30	< 10		
H_s , кОе	5	10	7	8		
$\chi_{\text{НФ}}$ (5 К), cm^3/g	$2 \cdot 10^{-4}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$(6-8) \cdot 10^{-5}$		
J_F/k_B	8.4		10.9			
J_A/k_B	-1.22		~ -0.5			

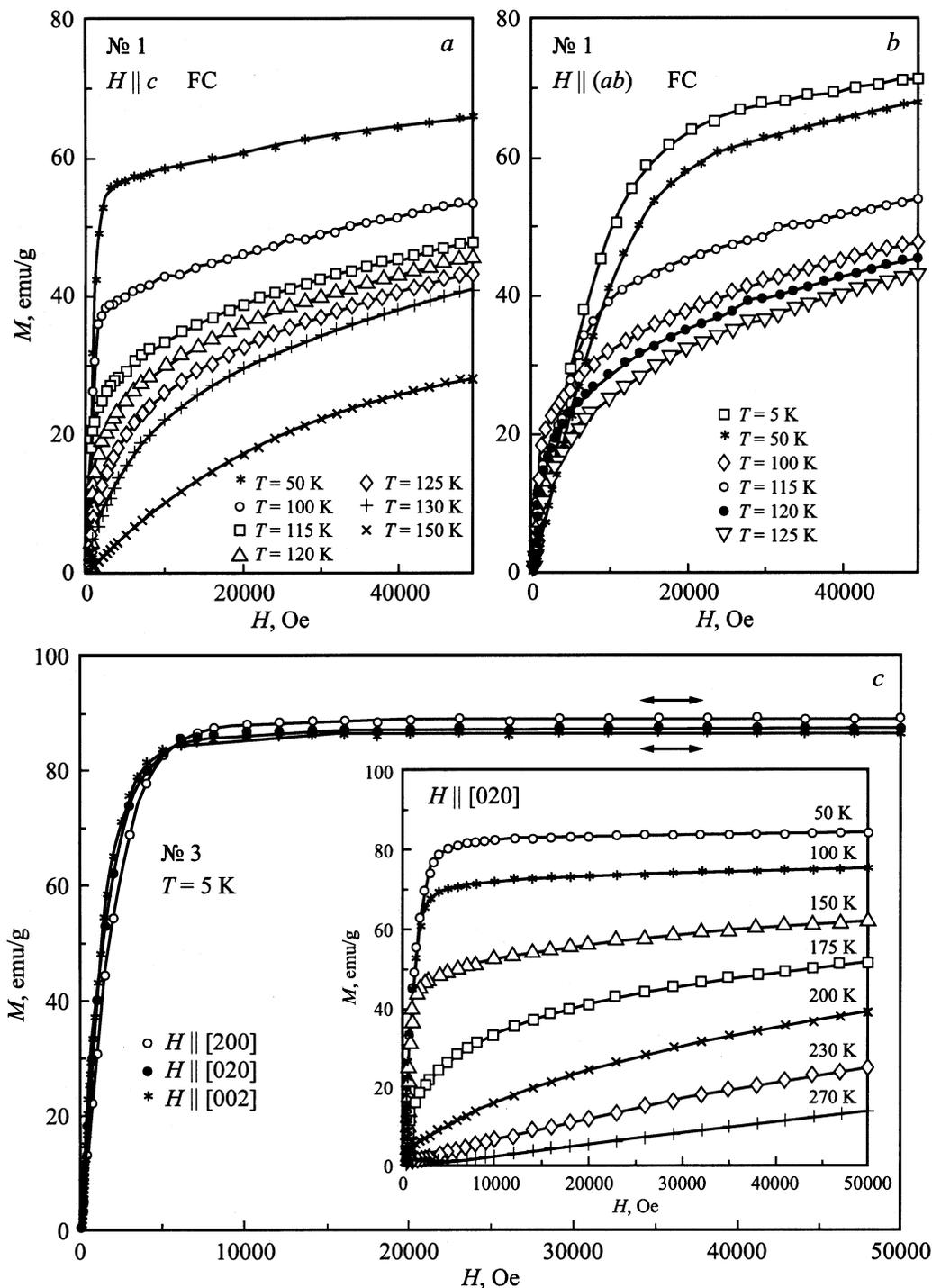


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности монокристаллов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ № 1 для $H \parallel c$ (a) и $H \parallel (ab)$ (b) и $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ № 3 для трех ориентаций магнитного поля ($T = 5$ K) (c); на вставке — $M(H)$ для 50–270 K.

и меньше 10 Oe (№ 3). Из зависимостей $M(H)$ путем экстраполяции намагниченности из области парапроцесса к $H = 0$ были оценены значения спонтанной намагниченности $M_s = 70$ ($H \parallel c$) и 67 emu/g ($H \parallel (ab)$). Отметим, что насыщение намагниченности при 5 K происходит в полях $H_s \sim 5-6$ ($H \parallel c$) и ~ 10 kOe ($H \parallel (ab)$). Теоретическое значение намагниченности

насыщения M'_s при $T = 0$ для полного ФМ упорядочения спинов Mn^{3+} ($S = 2$) и Mn^{4+} ($S = 3/2$) в монокристалле № 1 составляет 91.6 emu/g, что на $\sim 25\%$ выше наблюдаемого M_s (5 K). Такая низкая величина M_s может быть связана с тем, что заметная часть образца находится в АФ состоянии. Полученные значения $M_s(\text{FC})$, $M_s(\text{ZFC})$ и связанного с ними эффективного магнитного

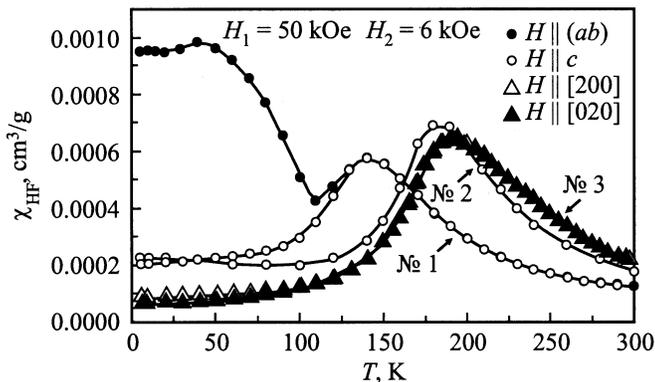


Рис. 5. Температурные зависимости высокополевой восприимчивости $\chi_{\text{HF}}(T)$ для монокристаллов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ № 1–3.

момента приведен в табл. 2. Отметим, что намагниченность при низких температурах выше намагниченности при $T \approx 100\text{--}120$ К лишь в полях, больших ~ 1000 Ое (рис. 4, b), а в меньших полях намагниченность при $T \approx 100\text{--}120$ К заметно выше намагниченности для более низких температур.

Для кристалла № 2 M_s (5 К) составляет ~ 88 emu/g, или $3.75 \mu_B/\text{Mn}$. Значения намагниченности насыщения при 5 К, полученные из полевых зависимостей $M(H)$, для всех трех ориентаций магнитного поля в кристалле № 3 (рис. 4, c) составляют величину $87\text{--}89$ emu/g, что соответствует при 5 К магнитному моменту $3.68\text{--}3.77 \mu_B$.

2.3. Температурная зависимость высокополевой восприимчивости монокристаллов № 1–3. Известно, что дифференциальная намагниченность $\chi = [M(H_1) - M(H_2)] / (H_1 - H_2)$ для фиксированного значения $\Delta H = H_1 - H_2$ является показательной характеристикой магнитного состояния образца. В малых полях ($H \ll H_s$) в кристалле с $M_s > 0$ восприимчивость χ содержит вклады от процессов смещения границ доменов и вращения векторов намагниченности доменов в направлении магнитного поля. В больших полях $\chi = \chi_{\text{HF}}$ характеризует восприимчивость образца в однодоменном магнитном состоянии. На рис. 5 приведены температурные зависимости высокополевой восприимчивости $\chi_{\text{HF}}(T)$ кристалла № 1 для двух ориентаций магнитного поля. В качестве H_1 и H_2 выбраны поля 6 и 50 кОе соответственно. Для $T \ll T_c$ величина χ_{HF} для $H \parallel c$ почти постоянна, вблизи T_c возрастает до максимального значения при $T_{\text{max}} = 140$ К (это согласуется с поведением ФМ материала [20]) и затем быстро уменьшается. Для ($H \parallel (ab)$) зависимость $\chi_{\text{HF}}(T)$ в области $T < T_c$ более сложная и при ~ 50 К наблюдается дополнительный максимум. Для кристалла № 2 кривая $\chi_{\text{HF}}(T)$ для $H \parallel c$ проходит через максимум при $T_{\text{max}} = 200$ К (больше T_c) и практически постоянна при температурах, меньших 100 К. Сходным образом ведет себя высокополевая восприимчивость кристалла № 3 в однодоменном состоянии (рис. 5).

3. Обсуждение результатов

Наблюдаемое поведение намагниченности монокристаллов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ можно объяснить, привлекая модель магнитно-двухфазного состояния, которая предполагает разделение системы при достаточно низких температурах на АФ матрицу и ФМ кластеры, расположенные в ней. Избыток кислорода в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ приводит к возникновению вакансий в катионных подрешетках (La- и Mn-) [6]. Каждая вакансия обладает зарядом ($-3e$) и выступает в качестве акцептора для легированных в систему дырок, в результате чего вблизи вакансий образуются обогащенные дырками ФМ кластеры. АФ матрица свободна от дырок, и между АФ изолирующей матрицей и ФМ кластерами существует суперобменное взаимодействие на границе двух фаз [10]. Такие предположения, позволяющие объяснить магнитные свойства $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, основываются на результатах измерения, например неупругого рассеяния нейтронов в $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ [21], в котором было обнаружено существование анизотропной АФ фазы и изотропной ФМ фазы с ФМ корреляционной длиной $8\text{--}10 \text{ \AA}$ во всех направлениях. Нейтронографические исследования, проведенные на поликристаллических образцах $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [8], также подтверждают существование фазового разделения; последнее сильно зависит от условий выращивания кристаллов и их термообработки. Этим объясняется наблюдаемый разброс литературных данных по кристаллическим и магнитным свойствам $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Стоит подчеркнуть, что структуры кристаллических фаз, обнаруженных в [8], совпадают с идентифицированными в настоящей работе (за исключением фазы со структурой $P112_{1/a}$). В дальнейшем для объяснения наших результатов будем привлекать модель [10].

При малых δ и достаточно низких температурах ФМ кластеры разделены между собой; с ростом δ (т.е. с ростом катионных вакансий) расстояние между ФМ кластерами уменьшается, некоторые из них могут сливаться в большие кластеры, и в пределе может образоваться бесконечный кластер (для ромбоэдрической структуры, например). Но и в последнем случае АФ области сохраняются, как было обнаружено в нейтронографических исследованиях $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $x > 0.175$ [22], несмотря на то что образец с ромбоэдрической структурой находился в металлической фазе.

Распределение дырок и спиновой конфигурации АФ–ФМ системы зависит от температуры и для $T \gg T_c$ характерно хаотичное состояние спинов и однородное распределение дырок. При охлаждении образца ($T \rightarrow T_c$) дырки концентрируются вблизи катионных вакансий в кластеры с ФМ упорядоченными спинами (через сильное ДО взаимодействие). Магнитные моменты ионов матрицы упорядочиваются АФ образом. Обменные взаимодействия для АФ–ФМ системы складываются из сильного положительного взаимодействия J_{FC} внутри ФМ кластеров, отрицательного взаимодействия J_A и положительного взаимодействия J_F между

спинами вдоль оси c и перпендикулярно оси c соответственно в АФ матрице [23], а также обменного взаимодействия $J_B > 0$ на границе двух фаз [10]. Мы оценили значения обменных констант J_F и J_A , используя измеренные для $\delta = 0.01$ и 0.02 значения T_c и Θ_p и следующие соотношения [13]:

$$T_c = 2/3S(S+1)(4|J_F| + 2|J_A|)/k_B,$$

$$\Theta_p = 2/3S(S+1)(4J_F + 2J_A)/k_B.$$

Полученные величины, приведенные в табл. 2, коррелируют с результатами для $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [7] для соответствующих значений $R_i = 1/s$ (табл. 1). Спины АФ матрицы вблизи ФМ кластеров скошены относительно направления спинов в ФМ кластерах вследствие обменного взаимодействия J_B , угол скошенности возрастает с увеличением плотности ФМ кластеров и величины приложенного магнитного поля [10].

Характер температурных зависимостей M_{FC} и M_{ZFC} будет зависеть от соотношения вкладов АФ матрицы и ФМ кластеров при определенной ориентации магнитного поля. Для FC случая с понижением температуры $T < T_c$ спины кластеров ориентируются вдоль поля и вклад в M_{FC} будет максимальным для $H \parallel c$. Для ZFC случая, когда образец охлаждается в нулевом поле, нет предпочтительной ориентации спинов в ФМ кластерах, и вклад ФМ фазы в M_{ZFC} будет минимальным для $H \parallel c$ (для самых низких температур). Если к образцу приложено малое поле, намагниченность будет сильно зависеть от анизотропии системы. В случае высокой анизотропии малое магнитное поле не сможет поворачивать спины в своем направлении и M_{ZFC} будет мала. Поскольку величина коэрцитивного поля H_c обусловлена магнитной анизотропией АФ фазы, для $H < H_c$ (рис. 1, $H \parallel c$; табл. 2) термомагнитная необратимость между M_{FC} и M_{ZFC} будет велика. С ростом магнитного поля различие между M_{FC} и M_{ZFC} уменьшается (рис. 2; вставка на рис. 3, b), что характерно для присутствия в матрице ФМ кластеров [24].

Отметим, что для $H \parallel (ab)$ (кристалл № 1) ФМ упорядочение при $T_c \approx 125$ К сопровождается дополнительным максимумом при $T = 120$ К на $M_{FC}(T)$ зависимости, измеренной в поле 200 Ое (вставка на рис. 1). Величина T_{\max} зависит от магнитного поля и сдвигается с 120 до 110 К в поле 6 кОе (рис. 3, b). Кроме того, для этой конфигурации поля отсутствует термомагнитная необратимость между $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ (вставка на рис. 3, b). Таким образом, вклад от ФМ кластеров является минимальным. Подобная аномалия в поведении $M_{FC}(T)$ наблюдалась в монокристалле $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ для $H \parallel (ab)$ [25], когда наряду с ФМ упорядочением при $T_c = 150$ К появляется максимум на кривой $M_{FC}(T)$ при 110 К, а в области 105–118 К полевые зависимости $M(H)$ имели ступенчатый характер. В работе [26] метамагнитные переходы в высоких полях и дополнительный максимум на температурной зависимости $\chi_{HF}(T)$ при $T < T_c$

связывали со структурным переходом в монокристалле $\text{La}_{0.9}\text{Se}_{0.1}\text{MnO}_3$ от псевдокубической O'' к орторомбической O' -структуре в интервале 100–110 К. Полевые зависимости $M(H)$ монокристалла № 1 не обнаруживают ни ступенчатого характера, ни метамагнитных переходов в высоких полях. Тем не менее аномалия в поведении $M_{FC}(T)$ для $T < T_c$ ($H \parallel (ab)$) существует и величина T_{\max} зависит от величины H (рис. 3, b), а зависимость $\chi_{HF}(T)$ имеет сложный характер в области низких температур (рис. 5).

С повышением δ (т.е. концентрации катионных вакансий): 1) возрастает плотность ФМ кластеров и соответственно уменьшается число спинов в АФ матрице, приходящееся на один ФМ кластер; 2) возрастает угол скошенности спинов в АФ матрице; 3) орторомбичность кристаллов уменьшается и как следствие уменьшается кристаллографическая магнитная анизотропия. Все эти процессы приводят к уменьшению H_c с ростом δ (табл. 2). Возрастание намагниченности насыщения M_s с ростом δ (табл. 2) связано не только с ростом числа полностью ориентированных по полю спинов в ФМ кластерах, но и с увеличением угла скошенности в АФ матрице. Наблюдаемую особенность при $T > T_c$ в монокристалле с $\delta = 0.085$ (рис. 2) можно также связать с присутствием кластеров. С ростом температуры дальний порядок разрушается в матрице быстрее, чем ближний в кластерах, поэтому на кривой $M(T)$ наблюдаются две температуры магнитного разупорядочения. В поликристаллическом $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [12] подобная аномалия обнаружена на кривых $\chi_{ac}(T)$. Размеры кластеров можно оценивать по методике [27], связывающей величину магнитного момента кластера с концентрацией катионных вакансий. Для $\delta = 0.085$ последняя составляет величину ~ 0.025 и, следовательно, размер кластеров порядка 15–20 Å. Нелинейность кривых $M(H)$ для $T \gg T_c$ также связана с присутствием ФМ кластеров (рис. 4).

Таким образом, представлены результаты исследования магнитного упорядочения в монокристаллах $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, выращенных методом электрохимического осаждения. Монокристаллы со структурой O' ($\delta = 0.01$), O ($\delta = 0.02$) и R ($\delta = 0.085$) обнаруживают ФМ упорядочение при $T_c = 125, 170$ и 190 К соответственно. Сильная термомагнитная необратимость между $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ присутствует для $\delta = 0.01$ и 0.02 при $H \parallel c$. Для $\delta = 0.01$ $H \parallel (ab)$ обнаружено аномальное поведение $M_{FC}(T)$ для $T < T_c$. Полученные температурные и полевые зависимости намагниченности для монокристаллов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ объясняются в рамках двухфазной магнитной системы, содержащей изолирующую АФ матрицу и обогащенные дырками ФМ кластеры.

Список литературы

- [1] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 3, 403 (1951).
- [2] P.W. Anderson, H. Hasegawa. Phys. Rev. **100**, 1, 675 (1955).
- [3] P.G. DeGennes. Phys. Rev. **118**, 1, 141 (1960).

- [4] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnár. *Adv. Phys.* **48**, 2, 167 (1999).
- [5] E.L. Nagaev. *УФН* **166**, 8, 833 (1966).
- [6] J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke. *J. Sol. State Chem.* **110**, 1, 109 (1994).
- [7] C. Ritter, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Blanco, J. Garcia, S.B. Oseroff, S.W. Cheong. *Phys. Rev.* **B56**, 12, 8902 (1997).
- [8] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.I. Greene. *Phys. Rev.* **B55**, 22, 14987 (1997).
- [9] F. Prado, R.D. Sánchez, A. Caneira, M.T. Causa, M. Tovar. *J. Sol. State Chem.* **146**, 2, 418 (1999).
- [10] M. Muroi, R. Street. *Austr. J. Phys.* **52**, 2, 208 (1999).
- [11] J.P. Mitchel, D.N. Argyriou, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, S.D. Bader. *Phys. Rev.* **B54**, 9, 6172 (1996).
- [12] А.Н. Пирогов, А.Е. Теплых, В.И. Воронин, А.Е. Карькин, А.М. Балагуров, В.Ю. Помякушин, В.В. Сиколенко, А.Н. Петров, В.А. Черепанов, А.Е. Филонова. *ФТТ* **41**, 1, 103 (1999).
- [13] V. Skumryev, F. Ott, J.M.D. Coey, A. Anane, J.-P. Renard, L. Pinsard-Gaudart, A. Revcolevschi. *Eur. Phys. J.* **B11**, 3, 401 (1999).
- [14] S. Mitsudo, K. Hirano, H. Nojiri, M. Motokawa, K. Hirota, A. Nishizawa, N. Kaneko, Y. Endoh. *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 1, 877 (1998).
- [15] А.М. Балбашов, М.К. Губкин, В.В. Киреев, О.К. Мельников, Т.М. Перекалина, С.В. Пушко, Л.Е. Свистов, А.Я. Шапиро. *ЖЭТФ* **117**, 3, 542 (2001).
- [16] W.H. McCarroll, K.V. Ramanujachary, I.D. Fawcett, M. Greenblatt. *J. Sol. State Chem.* **145**, 1, 88 (1999).
- [17] D.D. Khalyavin, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, S.N. Barilo, S.N. Ustinovich, L.A. Kurochkn. *Proc. IV ICSC–Obninsk’01. Vol. 2. Obninsk* (2001). P. 372.
- [18] А.Г. Солдагов, С.Н. Барило, С.В. Ширяев. *ЖАХ* **56**, 12, 1245 (2001).
- [19] A.K. Bogush, V.I. Pavlov, L.V. Balyko. *Cryst. Res. Technol.* **18**, 3, 589 (1983).
- [20] К.П. Белов. *Магнитные превращения. Гос. изд-во физ.-мат. литературы, М.* (1959). 259 с.
- [21] M. Hennion, F. Moussa, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **56**, 1, R497 (1997).
- [22] D. Louca, T. Egami, E.L. Brosha, H. Röder, A.R. Bishop. *Phys. Rev. B* **56**, 14, R8475 (1997).
- [23] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **54**, 22, 15 149 (1996).
- [24] L. Ghivelder, L.A. Castillo, M.A. Gusmão, J.A. Alonso, L.F. Coen. *Phys. Rev. B* **60**, 17, 12 184 (1999).
- [25] K. Ghosh, R.L. Greene, S.E. Lofland, S.M. Bhagat, S.G. Karabashev, D.A. Shulyatev, A.A. Arsenov, Ya. Mukovskii. *Phys. Rev. B* **58**, 13, 8206 (1998).
- [26] A.V. Korolyov, V.Ye. Arkhipov, V.S. Gaviko, Ya. Mukovskii, A.A. Arsenov, T.P. Lapina, S.D. Bader, J.S. Jiang, V.I. Nizhanovskii. *J. Magn. Magn. Mater.* **213**, 1, 63 (2000).
- [27] J.Z. Sun, L. Krusin-Elbaum, A. Gupta, G. Xiao, S.S. Parkin. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 7, 1002 (1996).