

# Неоднородное парамагнитное состояние нанокерамики $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученной методом ударно-волнового нагружения

© Т.И. Арбузова, В.И. Воронин, Б.А. Гижевский, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: naumov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 5 августа 2009 г.

В окончательной редакции 10 октября 2009 г.)

Изучены структурные при  $T = 300$  К и магнитные свойства в парамагнитной области нанокерамики  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученной методом ударно-волнового нагружения. Образцы содержали смесь орторомбической и ромбоэдрической фаз в разных соотношениях. Закон Кюри–Вейсса выполняется в области  $T > 440$  К  $> 2T_c$ , а в интервале  $300 < T < 440$  К вблизи дефектов образуются магнитные поляроны. При увеличении концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$   $T_c$  уменьшается, что обусловлено уменьшением общего числа Mn-ионов, размерными эффектами малых частиц и дальнедействующими упругими напряжениями.

Работа поддержана совместным проектом Президиума УрО РАН и СО РАН „Спин-зависимые размерные эффекты в квазидвумерных планарных и объемных наноматериалах на основе переходных металлов и их оксидов“.

## 1. Введение

Обнаруженный в перовскитоподобных манганитах эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) стимулировал интенсивное изучение их физических свойств из-за возможности использования этого явления в практических устройствах. Однако требование больших магнитных полей ограничивает практическое применение манганитов. Большой эффект магнитосопротивления в низких приложенных полях можно получить, изменяя внутренние свойства. Одним из таких способов является уменьшение размера частиц до наноразмеров. В нанокристаллических манганитах магнитосопротивление увеличивается за счет спин-поляризованного туннелирования между соседними зернами [1,2]. Кроме усиления магнитосопротивления в низких магнитных полях нанокристаллические манганиты имеют высокий потенциал для использования в качестве электродного материала твердопливных ячеек, катализаторов, в газовых сенсорах. Большое внимание уделялось изучению магнитных и резистивных свойств нанокристаллических манганитов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  [1–4]. Менее изучены нестехиометрические составы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с катионными вакансиями, однако они представляют интерес для проблемы корреляции состав–структура–свойства.

Для манганитов характерна сильная взаимосвязь между магнитной, электронной и решеточной подсистемами, что определяет большое разнообразие их свойств. Стехиометрический  $\text{LaMnO}_3$  содержит только ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и является полупроводниковым антиферромагнетиком А-типа с температурой Нееля  $T_N = 140$  К [5]. Магнитные моменты упорядочены ферромагнитно в  $(ac)$ -плоскости, которые образуют антиферромагнитную решетку вдоль оси  $b$ . В нестехиометрических и легированных манганитах появляются ионы  $\text{Mn}^{4+}$ , что приводит к ферромагнетизму. Вблизи температуры Кюри  $T_c$  наблю-

дается переход металл–изолятор. Магнитный порядок определяется суммой вкладов от сверхобмена между ионами Mn и двойного обмена  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  [6]. Эти взаимодействия зависят от расстояний и углов связи между ближайшими магнитными ионами, от степени локализации носителей заряда.

В нестехиометрических образцах  $\text{LaMnO}_3$  появление ионов  $\text{Mn}^{4+}$  связано с катионными вакансиями. При малых концентрациях  $\text{Mn}^{4+}$  ( $< 25\%$  от общего числа ионов Mn) число вакансий в La- и Mn-подрешетках одинаково [7], поэтому химический состав можно представить в виде  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$  или  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . При большом содержании  $\text{Mn}^{4+}$  число вакансий в Mn-подрешетке больше числа вакансий в La-позициях, поэтому состав корректно записать в виде  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$  ( $x < y$ ). На кристаллическую структуру оказывает большое влияние не только количество  $\text{Mn}^{4+}$ , но отношение La/Mn и температура [6,8]. Известно, что метод получения и условия термообработки манганитов могут привести к изменению состава и симметрии кристаллической решетки. В работе [7] получены четыре кристаллографические фазы: две орторомбические фазы  $Pnma$  с соотношениями  $c/\sqrt{2} < b < a$  и  $a < c/\sqrt{2} < b$ , моноклинная фаза  $P_{112}$  и ромбоэдрическая фаза  $R\bar{3}c$ . Показано, что температура магнитного упорядочения нечувствительна к структурным изменениям, однако магнитный порядок изменяется от антиферромагнитного до ферромагнитного. В легированных манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ) увеличение числа ионов  $\text{Mn}^{4+}$  приводит к повышению  $T_c$  [6]. В нестехиометрических образцах  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  нет однозначной связи между  $T_c$  и концентрацией  $\text{Mn}^{4+}$  из-за фрустрации ферромагнитных взаимодействий. Например, образцы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , содержащие 33% ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , имели разные значения температуры Кюри:  $T_c = 145, 167$  и  $287$  К [9]. Установлено,

что увеличение дефицита в La-подрешетке приводит к увеличению  $T_c$ .

Значительные различия магнитных свойств в объемных и нанокристаллических манганитах объясняют неколлинеарностью спинов в поверхностных слоях малых частиц [10]. Магнитные свойства нанокристаллических манганитов, синтезированных разными способами, также различаются. До сих пор нет ясного понимания магнитных свойств наноманганитов. В настоящей работе изучены магнитные и структурные свойства нанокерамики  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученной методом нагружения сферически сходящимися ударными волнами [11]. Нагруженная керамика имела форму шара с радиусом  $\sim 22$  мм. Ранее нами исследован наноструктурный манганит  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученный методом механохимии [12]. Магнитная восприимчивость  $\chi$  измерялась на магнитных весах Фарадея в области полей 0.03–10 кОе и в интервале температур  $77 < T < 600$  К, включающем в себя как магнитоупорядоченную фазу, так и парамагнитную область. Чувствительность весов составляла  $10^{-8}$  см<sup>3</sup>/г. Температура Кюри  $T_c$  оценивалась из температурной зависимости магнитной восприимчивости в слабом постоянном поле путем экстраполяции на ось  $T$  наиболее резкого уменьшения  $\chi(T)$ . Парамагнитная температура Кюри  $\theta$  определялась экстраполяцией высокотемпературной обратной восприимчивости  $1/\chi(T)$ , а эффективный магнитный момент — по наклону зависимости  $1/\chi(T)$ .

Нейтронографические исследования кристаллографической структуры выполнены при комнатной температуре с использованием мультidetекторного нейтронного дифрактометра Д-7а, расположенного на горизонтальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный) в угловом интервале 9–130° с шагом 0.05° и угловым разрешением  $\Delta d/d = 0.02\%$  (длина волны  $\lambda = 1.5325$  Å).

В парамагнитной области манганиты имеют полупроводниковый характер проводимости, поэтому большое магнитосопротивление выше  $T_c$  нельзя объяснить механизмом двойного обмена. В работах [6,13] высказано предположение, что эффект КМС связан с наномасштабными коррелированными поляронами, которые образуются только в орторомбической фазе. В связи с этим представляют интерес исследования в температурной области  $T \gg 2T_c$ , тогда как в большинстве работ ограничиваются интервалом температур, расположенным в области до 300 К.

## 2. Структурные исследования

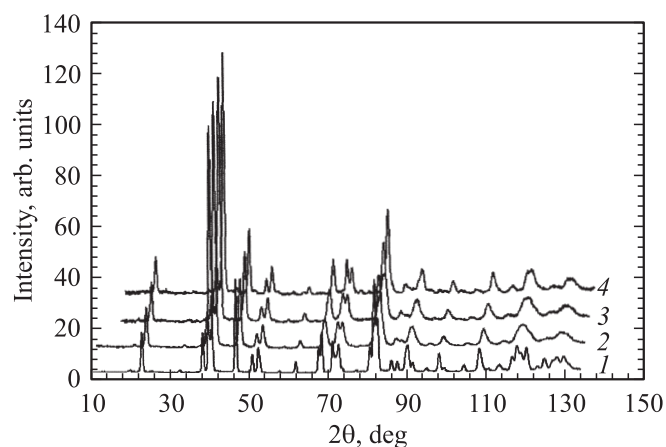
На рис. 1 представлены нейтронограммы исходного крупнозернистого поликристалла и нанокерамики  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Все нейтронограммы нормированы на 10 000 в максимуме. Анализ законов погасаний рефлексов показал принадлежность исходного поликристалла к пространственной группе  $R\bar{3}c$ . Уточнение

**Таблица 1.** Координаты атомов, изотропные параметры  $B_{\text{iso}}$  и числа заполнения позиций  $N$  (в процентах к полной занятости) в поликристалле  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Атом	Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^{-2}$	$N, \%$
La	6a	0.0	0.0	0.25	0.94(1)	94.6(1)
Mn	6b	0.0	0.0	0.0	0.472(1)	93.3(1)
O	18e	0.44718(7)	0.0	0.25	1.28(1)	100

структурных параметров с использованием метода Ритвельда дало хорошую сходимость расчета с экспериментом. Однако на нейтронограмме наблюдались небольшие дифракционные пики, которые не описывались ромбоэдрическим типом решетки. Эти рефлексы можно отнести к орторомбической пространственной группе  $Pnma$ . В  $\text{LaMnO}_3$  при отклонениях от стехиометрии могут реализовываться различные типы кристаллической решетки [14]. Анализ нейтронограммы для поликристалла выполнялся в двухфазной модели: основная орторомбическая фаза и небольшая примесь орторомбической фазы. Следует отметить, что обнаружено заполнение кислородных позиций более 100%. Это нереальная ситуация, поэтому мы предположили наличие вакансий в катионных подрешетках La и Mn, что согласуется с литературными данными. Уточненные координаты атомов и тепловые параметры приведены в табл. 1. Химическую формулу исходного поликристалла с учетом заполнения позиций можно представить в виде  $\text{La}_{0.946}\text{Mn}_{0.933}\text{O}_3$ .

Для нанокерамических образцов, вырезанных на разном расстоянии от поверхности шара, наблюдали изменения соотношений интенсивностей и ширин рефлексов, особенно в больших углах рассеяния. По мере продвижения от поверхности к центру шара возникают дополнительные рефлексы, которые относятся к орторомбической симметрии решетки. На рис. 2 приведен фрагмент



**Рис. 1.** Нейтронограммы исходного поликристалла  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  и образцов, подвергнутых воздействию сходящихся ударных волн и вырезанных на разном расстоянии от поверхности шара. 1 — поликристалл, 2 — 0–5 мм, 3 — 10–15 мм, 4 — 15–20 мм.

Таблица 2. Структурные характеристики нагруженной керамики  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (образцы № 1–4)

Параметр	Поликристалл	Расстояние от поверхности нагруженного шара, nm		
		0–5	10–15	15–20
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
$R\bar{3}c$				
Концентрация, %	97.1(6)	65(3)	52	30(3)
$a$ , Å	5.52502(8)	5.5264(5)	5.5300(9)	5.512(1)
$c$ , Å	13.3298(2)	13.321(2)	13.328(2)	13.412(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	352.39(1)	352.33(6)	352.97(9)	353.3(1)
$c/a$	2.413	2.410	2.410	2.433
La–O, Å	2.7565(3)	2.7566(6)	2.7585(3)	2.755(3)
Mn–O, Å	1.9655(3)	1.966(2)	1.968(4)	1.958(4)
Угол Mn–O–Mn, °	162.922(2)	162.64(2)	162.54(3)	167.07(8)
$Pnma$				
Концентрация, %	2.91	35(3)	48	70(4)
$a$ , Å		5.5004(9)	5.4976(9)	5.5086(9)
$b$ , Å		7.751(2)	7.763(1)	7.787(1)
$c$ , Å		5.543(1)	5.544(1)	5.5338(8)
$V$ , Å <sup>3</sup>		236.34(8)	236.61(9)	237.38(6)
$(c - a)/(c + a)$		0.0039	0.0042	0.0023
La–O, Å		2.7647(8)	2.7663(7)	2.773(8)
Mn–O, Å		1.974(3)	1.975(2)	1.986(2)
Угол Mn–O1–Mn, °		157.32(6)	157.89(6)	159.0(2)
Угол Mn–O2–Mn, °		164.0(3)	163.2(2)	157.25(5)

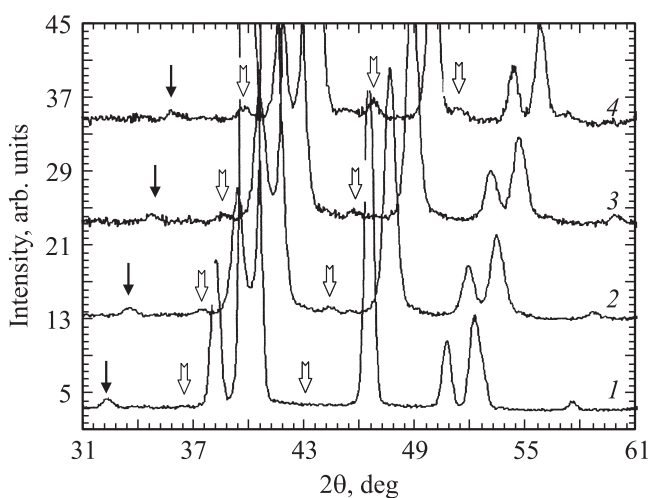


Рис. 2. Фрагмент нейтронограмм керамики  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , показанных на рис. 1. Одинарные стрелки — рефлексы фазы  $R\bar{3}c$ , двойные —  $Pnma$ .

нейтронограмм для поликристалла и нанокерамических образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Интенсивность рефлексов от орторомбической фазы (двойные стрелки) увеличивается, а интенсивность рефлексов от ромбоэдрической фазы уменьшается. Это свидетельствует об увеличении содержания орторомбической фазы в центральной части шара. При анализе в рамках двухфазной модели мы

предположили равными ширину и форму линий в  $R\bar{3}c$ - и  $Pnma$ -фазах и одинаковыми изотропные тепловые факторы атомов кислорода в орторомбической фазе. В табл. 2 приведены уточненные структурные параметры для двух фаз в нанокерамике  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Исходный поликристалл содержит всего 2.91%  $Pnma$ -фазы, а в образце из центральной части шара содержание этой фазы увеличилось до 70%. Объем элементарной ячейки для керамики увеличивается по направлению к центру шара.

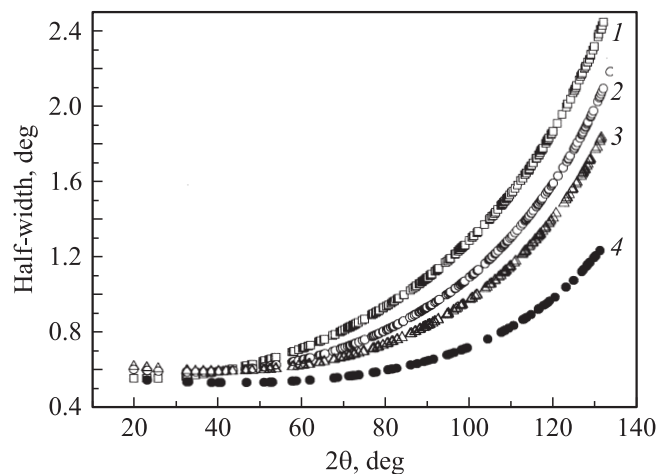
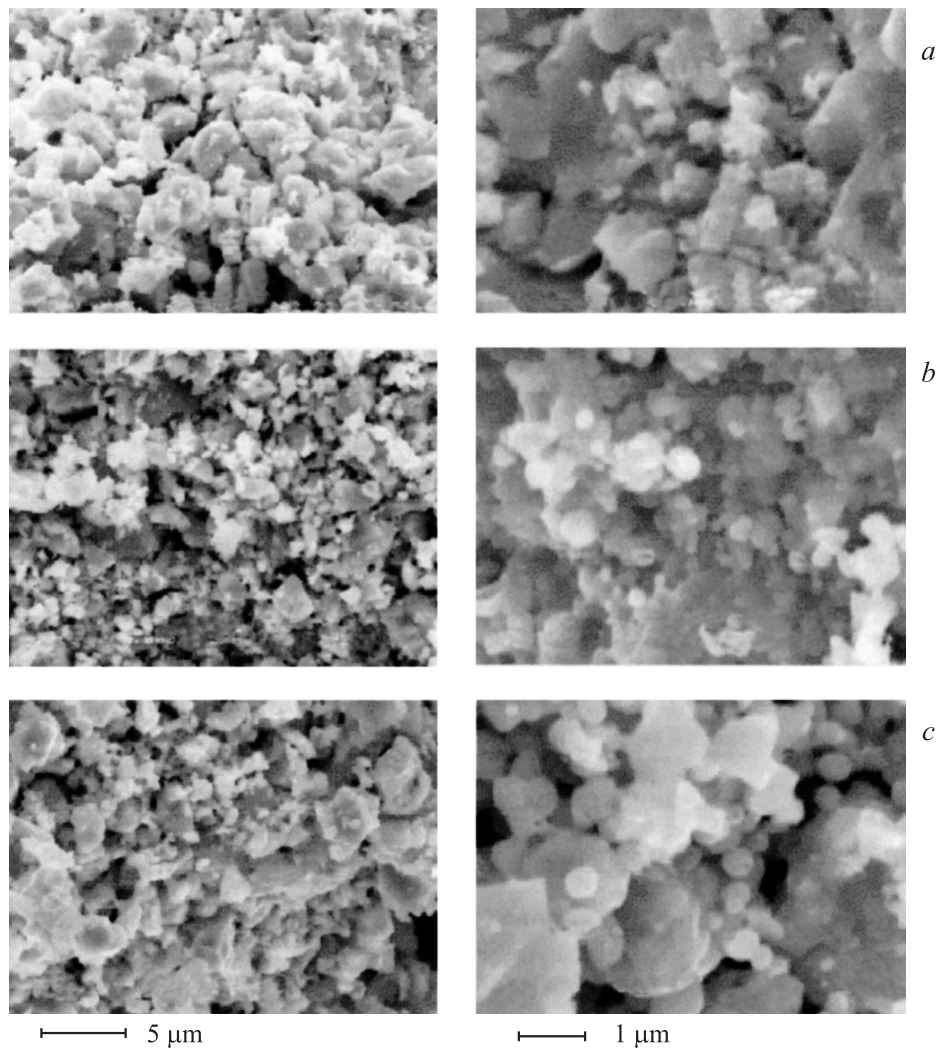


Рис. 3. Угловые зависимости полуширины рефлексов орторомбической фазы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . 1–4 — то же, что и на рис. 1.



**Рис. 4.** Микроструктура керамики  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  из различных частей нагруженного шара. *a* — поверхность (0–5 мм), *b* — 3–7 мм от поверхности, *c* — центр (15–20 мм).

Дифракционные линии обычно уширяются при увеличении упругих напряжений и при уменьшении размера частиц (областей когерентного рассеяния). На рис. 3 представлены угловые зависимости полуширины рефлексов орторомбической фазы в нагруженных образцах  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Угловые зависимости полуширины рефлексов от ромбоэдрической фазы качественно подобны. Исходный поликристалл  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученный обычным керамическим методом, имеет большой размер частиц (более  $1\ \mu\text{m}$ ) и слабые упругие напряжения, что проявляется в малой величине полуширины дифракционных линий. В нагруженной керамике наибольшую ширину линий имеют образцы из поверхностных слоев шара. По мере продвижения от поверхности к центру шара полуширина линий в больших углах уменьшается. Учитывая тот факт, что поликристалл и нанокерамика из поверхностных слоев шара имеют близкие значения параметров решетки, можно предположить, что уширение рефлексов связано с увеличением микрона-

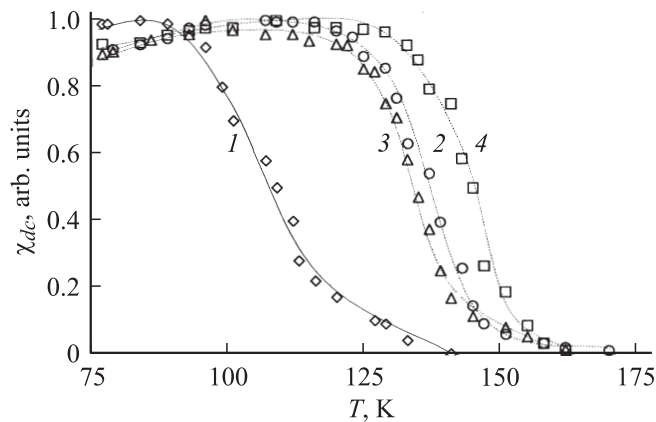
пряжений кристаллической решетки и с уменьшением размера кристаллитов. Упругие напряжения увеличиваются от центра ( $\varepsilon = 0.48\%$ ) к поверхности шара ( $\varepsilon = 0.71\%$ ). Уменьшение микродеформаций в центральной части шара можно объяснить релаксационными процессами в условиях высоких остаточных температур после ударно-волнового нагружения. Микроструктура керамики  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  из разных частей шара, полученная методом сканирующей электронной микроскопии, представлена на рис. 4. Центральная часть содержала смесь крупных частиц круглой формы размером  $d \approx 2.0\ \mu\text{m}$  и мелких частиц размером  $d \approx 500\ \text{nm}$ . Вблизи поверхности шара также имелась смесь (по 50%) крупных частиц с  $d = 1.6\ \mu\text{m}$  и мелких частиц размером  $d \approx 130\ \text{nm}$  с острыми краями. Наибольшее число малых частиц с размером  $d = 200\ \text{nm}$  обнаружено в области 3–6  $\mu\text{m}$  от поверхности. По-видимому, крупные частицы состоят из более мелких кристаллитов. Оценки размеров областей когерентного рассеяния методом Вильямсона–Холла

для образцов из той же серии показали, что образуется достаточно тонкая микроструктура с размером кристаллитов  $d < 100$  нм, что позволяет отнести исследованные образцы к наноструктурным материалам.

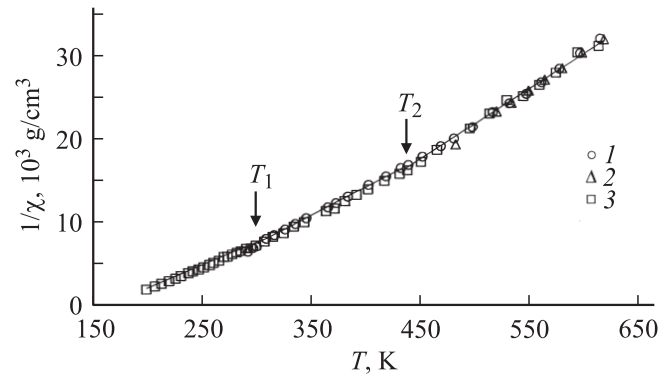
### 3. Магнитные свойства нанокерамики $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Все исследованные образцы обладают ферромагнитным моментом. На рис. 5 представлены температурные зависимости приведенной магнитной восприимчивости  $\chi_{dc}$  в постоянном поле  $H = 60$  Ое для нанокерамических образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  из разных глубин нагруженного шара. Для сравнения приведена зависимость  $\chi_{dc}(T)$  для исходного поликристалла. Самое высокое значение температуры Кюри  $T_c$  имеет образец из центральной части шара. По мере продвижения к поверхности шара  $T_c$  уменьшается. Самое низкое значение  $T_c$  и широкий фазовый переход из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние имеет исходный поликристалл ( $R$ -фаза). Широкий фазовый переход указывает на неоднородное магнитное состояние. Для магнитных измерений использовались малые образцы массой  $m = 2-4$  мг, поэтому размытый фазовый переход связан, по-видимому, не с химической неоднородностью образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , а с внутренней электронной неоднородностью, характерной для манганитов. Известно, что наномасштабные электронные и структурные неоднородности в манганитах могут привести к разделению магнитных фаз, т.е. к сосуществованию антиферромагнитных и ферромагнитных областей [15].

Измерения восприимчивости в области температур, значительно превышающих  $T_c$ , представляют интерес по ряду причин. В далекой парамагнитной области ( $T > 2T_c$ ) для изолированных магнитных ионов должен



**Рис. 5.** Температурные зависимости  $dc$ -восприимчивости исходного поликристалла  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (1) и образцов, вырезанных на расстоянии 0–5 (2), 3–7 (3), 15–20 мм (4) от поверхности шара, в поле  $H = 60$  Ое.



**Рис. 6.** Температурные зависимости обратной восприимчивости для нанокерамики  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  из центра нагруженного шара в различных магнитных полях.  $H$ , кОе: 1 — 2.65, 2 — 5.35, 3 — 8.9.  $T_1$  — температура перехода в неоднородное парамагнитное состояние,  $T_2$  — температура перехода в однородное парамагнитное состояние.

выполняться закон Кюри–Вейсса

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

где  $\mu_{\text{eff}}^2 = g^2 S(S + 1)\mu_B^2$ ,  $\theta$  — парамагнитная температура Кюри.

Из экспериментальных значений  $\mu_{\text{eff}}$  можно оценить концентрацию магнитных ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ( $S = 2$ ) и  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ) в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , определяющих магнитный порядок. По характеру поведения зависимости  $1/\chi(T)$  в температурном интервале  $T_c < T < 2T_c$  можно судить о типе магнитного упорядочения и области сохранения ближнего магнитного порядка. На рис. 6 представлена температурная зависимость обратной восприимчивости в полях 2.65, 5.35 и 8.9 кОе для образца из центральной части шара, содержащего 70% фазы  $Pnma$  и 30% фазы  $R\bar{3}c$ . Видно, что в области  $T > 300$  К восприимчивость не зависит от поля. Закон Кюри–Вейсса с  $\mu_{\text{eff}} = 4.80 \mu_B$  и  $\theta = 246$  К начинает выполняться только при  $T > 440$  К, значительно превышающих  $2T_c$ . Положительное значение  $\theta > T_c$  указывает на ферромагнитные  $\text{Mn}^{3+}$ – $\text{Mn}^{4+}$ -взаимодействия, которые преобладают над антиферромагнитным сверхобменом. Из значения

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

была определена концентрация  $x$  ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Полученное значение 12%  $\text{Mn}^{4+}$  хорошо согласуется с нейтронографическими данными. При небольших отклонениях от стехиометрического состава обычно присутствуют вакансии в катионных подрешетках в равном количестве [7]. В этом случае состав данного образца можно представить в виде  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  или  $\text{LaMnO}_{3.06}$ .

В области  $290 < T < 440$  К эффективный магнитный момент увеличивается до  $5.40 \mu_B$ , а в области  $220-290$  К — до  $\mu_{\text{eff}} = 6.04 \mu_B$ . Полученные величины  $\mu_{\text{eff}}$  значительно выше теоретического значения

Таблица 3. Магнитные характеристики нагруженной керамики  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (образцы № 1–4)

Параметр	Поликристалл	Расстояние от поверхности нагруженного шара, nm		
		0–5	5–10	15–20
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Кристаллическая структура	2.9% $Pnma$ + 97.1% $R\bar{3}c$	35% $Pnma$ + 65% $R\bar{3}c$	48% $Pnma$ + 52% $R\bar{3}c$	70% $Pnma$ + 30% $R\bar{3}c$
$T_c$ , К	127	144	142	150
$\Theta$ , К	260	246	234	246
$\mu_{\text{eff}}$ , $\mu_B$	4.50	4.70	4.68	4.80
$T_1 - T_2$ , К	< 480	290–440	300–420	300–440
$\mu_{\text{eff pol}}$ , $\mu_B$	5.41	5.12	5.32	5.40
Концентрация $\text{Mn}^{4+}$ , %*	41.7	21	23	12
Концентрация $\text{Mn}^{4+}$ , %**	39	18.6	–	12

Примечание.  $\mu_{\text{eff}}$  — эффективный магнитный момент в однородном парамагнитном состоянии ( $T > T_2$ ),  $\mu_{\text{eff pol}}$  — эффективный магнитный момент в неоднородном парамагнитном состоянии ( $T_1 < T < T_2$ ).

\* По данным магнитных измерений.

\*\* По данным нейтронографических измерений.

для  $\text{Mn}^{3+}$   $\mu_{\text{eff}} = 4.91 \mu_B$ . Близкие к нашим значения  $\mu_{\text{eff}}$  в температурном интервале  $1.2T_c < T < 2.5T_c$  были получены для порошковых образцов  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  [16]. Состав  $\text{La}_{0.97}\text{MnO}_3$  (структура  $Pnma$ ) с  $T_c = 118$  К содержал 9% ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и имел  $\mu_{\text{eff}} = 6.0 \mu_B$ , в составе  $\text{La}_{0.93}\text{MnO}_3$  (структура  $R\bar{3}c$ ) с  $T_c = 170$  К находился 21% ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , а величина  $\mu_{\text{eff}} = 5.8 \mu_B$ . Большие значения  $\mu_{\text{eff}}$  и независимость восприимчивости от величины внешнего магнитного поля в области  $300 < T < 440$  К свидетельствуют о существовании парамагнитных спиновых поляронов с повышенным магнитным моментом по сравнению с изолированными ионами Mn. Выше 440 К эти поляроны распадаются и манганиты переходят в однородное парамагнитное состояние. Магнитные характеристики исследованных образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  представлены в табл. 3.

При продвижении к поверхности шара изменяется состав керамики  $\text{LaMnO}_3$ , а именно увеличивается концентрация ионов  $\text{Mn}^{4+}$  по отношению к общему числу Mn-ионов. Об этом свидетельствует уменьшение  $\mu_{\text{eff}}$  в парамагнитной области  $T > 440$  К (табл. 3). Оценки концентрации  $\text{Mn}^{4+}$  из магнитных измерений дали следующие значения. Нанокерамика вблизи поверхности шара (образец № 2) содержит 21% ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , а исходный поликристалл — 41.7% ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Эти данные хорошо согласуются с концентрациями  $\text{Mn}^{4+}$ , полученными из нейтронографических измерений: в образце № 2 — 18.6%  $\text{Mn}^{4+}$ , а в образце № 1 — 39% ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Небольшие различия в значениях  $x$  могут быть связаны с вакансиями в La-подрешетке, которые не влияют на величину магнитного момента Mn-ионов. Наблюдаемое изменение числа  $\text{Mn}^{4+}$  соответствует структурным изменениям. В  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  при малом содержании  $\text{Mn}^{4+}$  реализуется орторомбическая структура, а при большой концентрации  $\text{Mn}^{4+}$  — ромбоэдрическая [17,18].

На рис. 7 приведена температурная зависимость обратной восприимчивости для образца из поверхност-

ных слоев нагруженного шара. Отличительной чертой этого образца является скачок восприимчивости вблизи  $T = 440$  К. Подобное поведение  $1/\chi(T)$  наблюдали в нестехиометрических составах  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.07$ ), которое связывали с температурой исчезновения ян-теллеровских (JT) искажений кристаллической решетки  $T_{JT}$  [19–21]. В стехиометрическом  $\text{LaMnO}_3$  нарушение кооперативного JT-орбитального упорядочения и переход от орторомбической к ромбоэдрической симметрии происходит вблизи  $T_{JT} = 750$  К. При увеличении содержания ионов  $\text{Mn}^{4+}$   $T_{JT}$  смещается в область более низких температур [21]. В образце № 4 (рис. 6) мы не видим скачка восприимчивости, поскольку  $T_{JT}$  выше 600 К, а в исходном поликристалле (рис. 8) из-за большой концентрации  $\text{Mn}^{4+}$   $T_{JT}$  ниже 180 К. В стехиометрическом  $\text{LaMnO}_3$  восприимчивость следует закону Кюри–Вейсса выше и ниже  $T_{JT}$  вплоть до  $T_N$  с одинаковым магнитным моментом, но разными значениями  $\theta$  [19,20]. Постоянство  $\mu_{\text{eff}}$  указывает на то, что число магнитных ионов и их

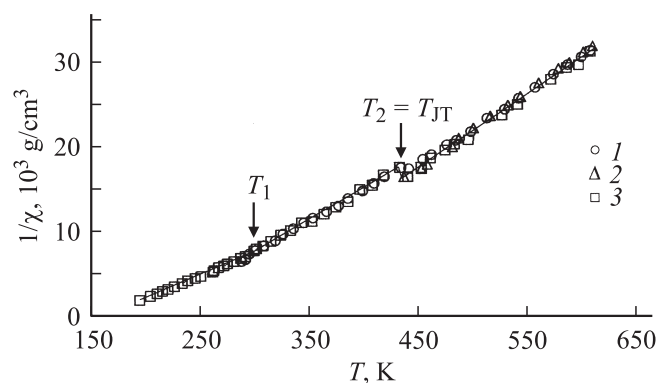
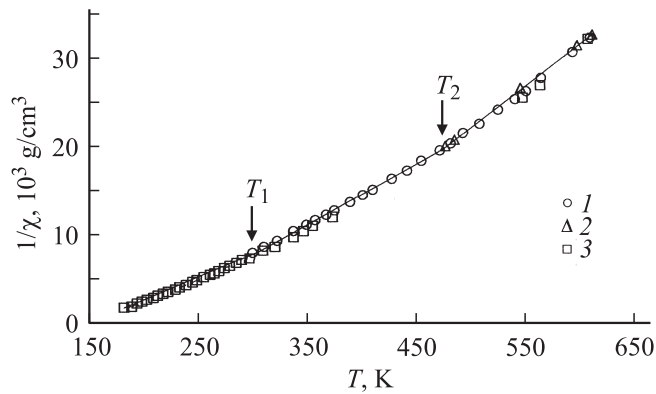


Рис. 7. Температурные зависимости обратной восприимчивости для нанокерамики  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  вблизи поверхности нагруженного шара в различных магнитных полях. Обозначения те же, что на рис. 6.  $T_{JT}$  — температура перехода Яна–Теллера.



**Рис. 8.** Температурные зависимости обратной восприимчивости для исходного поликристалла в различных магнитных полях. Обозначения те же, что на рис. 6.

валентность не изменяются. Увеличение  $\theta$  выше  $T_{JT}$  связано с изменением обменных взаимодействий из-за изменения структурных параметров. В нестехиометрических составах  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , содержащих ионы  $\text{Mn}^{4+}$ , более высокие по сравнению с теоретическими значениями эффективного магнитного момента свидетельствуют о неоднородном парамагнитном состоянии и локальных обменных связях в области  $T < 440$  К. Качественно подобную каритну поведения  $1/\chi(T)$  мы наблюдали в монокристалле  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ . На основании магнитных измерений можно заключить, что независимо от концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{LaMnO}_3$  закон Кюри–Вейсса начинает выполняться при температурах  $T > 440$  К. В области  $300 < T < 440$  К присутствуют парамагнитные поляроны с повышенным магнитным моментом за счет локализации носителей заряда вблизи дефектов и обменного взаимодействия ионов  $\text{Mn}^{4+}$  с ближайшими  $\text{Mn}^{3+}$ -соседями.

#### 4. Обсуждение результатов

В манганитах температура Кюри  $T_c$  определяется конкуренцией ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий, обусловленных сверхобменом  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  и двойным обменом  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ . Эти обменные механизмы зависят от структурных параметров, в частности от расстояний и углов связи  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ . В настоящее время открытым вопросом в манганитах является влияние на величину  $T_c$  фактора толерантности

$$t = \frac{d_{\text{La-O}}}{\sqrt{2}(d_{\text{Mn-O}})}, \quad (3)$$

характеризующего искажения перовскитной кубической решетки [6]. В идеальной кубической структуре фактор  $t = 1$ , а угол связи  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  равен  $180^\circ$ . В  $\text{LaMnO}_3$  при замещении части ионов  $\text{La}^{3+}$  двухвалентными Ca, Ba, Sr или РЗ-ионами Y, Pr с меньшими по сравнению с La ионными радиусами в зависимости  $T_c$  от

фактора толерантности наблюдается максимум в области  $t = 0.93$  [22]. Максимальную температуру Кюри  $T_c = 360$  К имеют образцы  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  с концентрацией 30% ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Увеличение  $t$  при сохранении числа  $\text{Mn}^{4+}$  приводит к небольшому уменьшению  $T_c$ . Так,  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  имеет более высокое значение  $t = 0.945$ , но меньшую величину  $T_c = 320$  К. При уменьшении  $t < 0.93$  наблюдается резкое падение  $T_c$  до 40 К. Нелегированные образцы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  имеют более низкие значения  $T_c$  при таком же содержании  $\text{Mn}^{4+}$  [23]. Зависимость  $T_c$  от  $\delta$  качественно подобна зависимости  $T_c$  от  $t$  для легированных манганитов, но максимум  $T_c$  сдвинут в область меньших концентраций  $\text{Mn}^{4+}$  от 30 до 20%. Уменьшение  $T_c$  от 168 К и даже переход в спин-стекловое состояние наблюдали в  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$  при увеличении фактора толерантности от  $t = 0.951$  до 0.975 и увеличении числа ионов  $\text{Mn}^{4+}$  от 23 до 62%, соответствующих катионным вакансиям  $x \leq 0.049$ ,  $y \leq 0.109$  [23]. Наши образцы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  имеют более узкую область концентраций  $\text{Mn}^{4+}$  (12–40%). Вблизи 20% ионов  $\text{Mn}^{4+}$  отсутствует максимум  $T_c$ . Температура Кюри монотонно уменьшается с ростом  $\delta$ . Фактор  $t$ , полученный из усредненных расстояний  $\text{La}-\text{O}$  и  $\text{Mn}-\text{O}$ , при увеличении  $\delta$  в ортофазе  $Pnma$  увеличивается от 0.987 до 0.990, а в фазе  $R\bar{3}c$  уменьшается от 0.995 до 0.991 (табл. 2). Эти изменения довольно незначительны. Уменьшение температуры Кюри указывает на отсутствие связи между  $T_c$  и  $t$  в нагруженной керамике. Близость фактора толерантности к единице свидетельствует о слабых интегральных изменениях решетки, однако возможны локальные искажения решетки вблизи катионных вакансий в объеме и на поверхности малых частиц из-за микронапряжений, созданных внешним воздействием ударных волн.

В механизмах двойного обмена и сверхобмена уменьшение расстояний  $\text{Mn}-\text{O}$ , приближение угла  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  к  $180^\circ$  и увеличение числа пар  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  должны приводить к усилению ферромагнитных обменных взаимодействий и соответственно к повышению  $T_c$ . При движении от центра к поверхности шара расстояние  $\text{Mn}-\text{O}$  в  $R\bar{3}c$ -фазе увеличивается от 1.958 до 1.966 Å, а в  $Pnma$ -фазе уменьшается от 1.986 до 1.974 Å. Угол связи  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  в  $R\bar{3}c$ -фазе уменьшается от  $167.07$  до  $162.92^\circ$ . В  $Pnma$ -фазе угол двух связей уменьшается от  $159.0$  до  $157.32^\circ$ , а угол четырех связей увеличивается от  $157.25$  до  $164.9^\circ$ . Однозначной связи между структурными параметрами и  $T_c$  не прослеживается.

Понижение  $T_c$  при увеличении числа  $\text{Mn}^{4+}$  свидетельствует о существенном влиянии на обменные параметры конкурирующих факторов. Одним из таких факторов, компенсирующих ферромагнитный вклад  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ -пар, являются вакансии в Mn-подрешетке. В  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  при больших  $\delta$  отношение  $\text{La}/\text{Mn} > 1$ , т.е. число вакансий в Mn-подрешетке превышает число вакансий в La-подрешетке. Вакансии в Mn-подрешетке приводят к уменьшению общего числа магнитных

ионов (аналог магнитного разбавления) и ослаблению обменных взаимодействий [23–25]. Не только концентрация магнитных ионов, но и соотношение вакансий в катионных подрешетках играет важную роль для значений  $T_c$  в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . В работах [26,27] показано, что наиболее резкий магнитный переход и высокие  $T_c = 250$  К имеют составы с отношением  $\text{La}/\text{Mn} = 0.9$ . При увеличении этого отношения температура Кюри понижается, а переход в магнитоупорядоченное состояние расширяется по температуре. Наши образцы имеют относительно низкие значения  $T_c$  и широкий фазовый переход, поэтому можно предположить, что отношение  $\text{La}/\text{Mn} \geq 1$ . В исходном поликристалле отношение  $\text{La}/\text{Mn} = 1.014$ .

Другими факторами, приводящими к уменьшению  $T_c$  в наших образцах, могут быть размерный эффект малых частиц и упругие напряжения. Особенности наноструктурных материалов являются большая протяженность границ раздела и специфическое строение межзеренных границ [28]. В поверхностных слоях малых частиц всегда присутствуют точечные дефекты и дислокации из-за потери 3D-структурной периодичности. Любые нарушения однородности увеличивают внутреннюю энергию. Полная энергия магнитных материалов состоит из обменной энергии, энергии анизотропии, магнитоупругой и магнитоэлектронной энергий. Согласно теории магнитных свойств наночастиц, изменение этих вкладов может изменить основное магнитное состояние [10]. Увеличение обменной энергии за счет пар  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  должно способствовать сохранению ферромагнитного порядка. Однако увеличение объемной и поверхностной анизотропий  $K = K^v + 2K^s/d$  ( $d$  — размер наночастиц), а также магнитоупругой энергии может привести к разупорядочению спинов не только на поверхности, но и в ядре наночастиц, к уменьшению  $T_c$  и даже переходу в состояние типа спинового стекла. Понижение  $T_c$  при уменьшении размера частиц наблюдали в нанопорошках  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$  [25] и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [3], полученных золь-гель-методом. Как отмечалось выше, при движении от центра к поверхности шара размер кристаллитов в наших образцах уменьшается, а микродеформации увеличиваются. Такую же тенденцию уменьшения  $T_c$  при увеличении содержания кислорода, при уменьшении размера частиц  $d \leq 11$  нм и при увеличении микродеформаций  $\varepsilon > 0.64\%$  мы наблюдали в нанопорошках  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с орторомбической симметрией решетки, полученных методом размолла в шаровой мельнице [12]. Можно предположить, что уменьшение  $T_c$  в нанокристаллическом манганите в основном вызвано уменьшением числа магнитных ионов и эффектами малых магнитных частиц.

Характерной чертой легированных магнитных полупроводников является сохранение локальных спиновых корреляций вблизи дефектов в области температур, значительно превышающих  $T_c$  [29,30]. В манганитах со смешанной валентностью ионов Mn неоднородное

парамагнитное состояние энергетически выгоднее однородного состояния благодаря ферромагнитному упорядочению ближайших к дефекту ионов  $\text{Mn}^{3+}$  [31,32]. В работе [31] в рамках модели двойного обмена рассмотрено образование спиновых поляронов с повышенным эффективным моментом вблизи  $\text{Mn}^{4+}$  в непроводящей парамагнитной области. Показано, что средний размер полярона увеличивается при понижении  $T$ , магнитная восприимчивость  $\chi \sim T^{-3/5}(T - T_c)^{-1}$  отклоняется от закона Кюри–Вейсса, а температура Кюри  $T_c$  повышается при увеличении концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Когда спиновые поляроны начинают перекрываться, манганиты переходят в ферромагнитное проводящее состояние. В наших образцах не наблюдается повышение  $T_c$  при увеличении числа  $\text{Mn}^{4+}$ . В области  $T > 440$  К спины ионов Mn случайно ориентированы, на что указывает выполнение закона Кюри–Вейсса. При понижении температуры, когда обменный параметр  $J > kT > t$  ( $t$  — интеграл электронного переноса) образуются локализованные спиновые поляроны. Эффективный магнитный момент таких поляронов больше соответствующих усредненных моментов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  и описывается выражением [32]

$$\mu_{\text{эф}}^2 = [x(S_1 + S_2P)(S_1 + S_2P + 1) + (1 - x - Px)S_2(S_2 + 1)]g^2\mu_B^2, \quad (4)$$

где  $x$  — концентрация  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $S_1 = 3/2(\text{Mn}^{4+})$ ,  $S_2 = 2(\text{Mn}^{3+})$ ,  $0 \leq P \leq 6$  — число поляризованных ионов  $\text{Mn}^{3+}$ .

Согласно этой формуле, в образце № 1 в области  $300 < T < 440$  К вблизи  $\text{Mn}^{4+}$  поляризованы два ближайших иона  $\text{Mn}^{3+}$ , находящиеся на расстоянии  $3.8935 \text{ \AA}$ , остальные четыре иона из первой координационной сферы удалены на расстояние  $3.9041 \text{ \AA}$  и являются изолированными ионами. Размер полярона соответствует двум параметрам кристаллической решетки. Постоянство значений  $\mu_{\text{эф}}$  в этой области температур указывает на неизменность размера спиновых поляронов. При дальнейшем уменьшении  $T < 300$  К наблюдается непрерывное увеличение  $\mu_{\text{эф}}$ . Такое поведение  $\chi(T)$  может быть связано с увеличением числа поляризованных спинов и соответственно с увеличением размера спиновых поляронов. Образованию спиновых поляронов способствуют А- и СЕ-типы антиферромагнитного порядка (ферромагнитно упорядоченные плоскости или цепочки). Температура  $T \approx 450$  К является характерной как для нестехиометрических, так и для слабо легированных  $\text{LaMnO}_3$ . В  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  с псевдокубической структурой при такой же концентрации пар  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ , как в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , закон Кюри–Вейсса начинает выполняться при более низких  $T < 2T_c$ . Образованию спиновых поляронов в них препятствует G-тип антиферромагнитного порядка, когда все спины магнитных ионов антипараллельны.



## 5. Заключение

Методом ударно-волнового нагружения получена нанокерамика  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с разным содержанием ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . В нагруженном шаре при движении от центра к поверхности размер малых частиц уменьшается, а упругие напряжения увеличиваются. Температура Кюри при увеличении концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  уменьшается. Ферромагнитный вклад пар  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  компенсируется уменьшением общего числа магнитных ионов за счет вакансий в Mn-подрешетке и эффектами малых частиц. Уменьшение размера частиц и дальнедействующие упругие напряжения способствуют разупорядочению магнитных моментов при более низких температурах. Выше  $T_c$  существуют температурные области неоднородного и однородного парамагнитных состояний. Неоднородное парамагнитное состояние ( $T_c < T < 440$  К) представляет собой смесь изолированных и поляризованных вблизи дефектов магнитных ионов. Образование магнитных поляронов с повышенным эффективным моментом обусловлено выигрышем в полной энергии при параллельной ориентации спинов. В области  $300 < T < 440$  К размер поляронов не изменяется и составляет  $\sim 10$  Å. При понижении  $T < 300$  К размер магнитных поляронов и их магнитный момент увеличивается. Лантановый манганит переходит в ферромагнитное состояние, когда магнитные поляроны начинают перекрываться. Однородное парамагнитное состояние независимо от концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и симметрии решетки наблюдается в области  $T > 440$  К, когда  $kT > J$ .

## Список литературы

- [1] J. Rivas, L.E. Hueso, A. Fondado, F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quintela. *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 57 (2000).
- [2] R.W. Li, H. Xiong, J.-R. Sun, Q.-A. Li, Z.-H. Wang, J. Zhang, B.-G. Shen. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 141 (2001).
- [3] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2291 (1996).
- [4] K.S. Shankar, S. Kar, G.N. Subbanna, A.K. Raychaudhuri. *Solid State Commun.* **129**, 479 (2004).
- [5] Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 325 с.
- [6] E. Dagotto. *New J. Phys.* **7**, 67 (2005).
- [7] Q. Huang, A. Sautoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.L. Greene. *Phys. Rev. B* **55**, 14987 (1997).
- [8] J.A.M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E.H.P. Cordfunke, W.L. Ijdo, D.J.W. Ijdo. *J. Solid State Chem.* **114**, 516 (1995).
- [9] P.A. Joy, C.R. Sanker, S.K. Date. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 4985 (2002).
- [10] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. B* **59**, 6321 (1999).
- [11] Б.А. Гижевский, В.Д. Журавлев, Р.Г. Захаров, М.И. Зиниград, Е.А. Козлов, Л.И. Леонтьев, С.В. Наумов, С.А. Петрова, В.П. Пилюгин, А.Я. Фишман, Н.М. Чеботаев. *ДАН* **4**, 489 (2005).
- [12] Т.И. Арбузова, Б.А. Гижевский, Р.Г. Захаров, С.А. Петрова, Н.М. Чеботаев. *ФТТ* **50**, 8, 1430 (2008).
- [13] V. Kiryukhin. *New J. Phys.* **6**, 155 (2004).

- [14] A.K. Bogush, V.I. Pavlov, L.V. Balyko. *Cryst. Res. Technol.* **18**, 589 (1983).
- [15] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [16] S. de Brion, F. Ciorcas, G. Chouteau, P. Lejay, P. Radaelly, C. Chaillout. *Phys. Rev. B* **59**, 1304 (1999).
- [17] P.A. Joy, C.R. Sanker, S.K. Date. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, L663 (2002).
- [18] B.C. Hauback, H. Fjellvag, N. Sakai. *J. Solid State Chem.* **124**, 43 (1996).
- [19] M.T. Cause, G. Alejandro, R. Zysler, F. Prado, A. Canriro, M. Tovar. *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 506 (1999).
- [20] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **60**, R15002 (1999).
- [21] M. Tovar, G. Alejandro, A. Butera, A. Canriro, M.T. Cause, F. Prado, R.D. Sanchez. *Phys. Rev. B* **60**, 10199 (1999).
- [22] H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- [23] P.S.I.P.N. de Silva, F.M. Richards, L.F. Cohen, J.A. Alohso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, K.A. Thomas, J.L. Mac Manus-Driscoll. *J. Appl. Phys.* **83**, 394 (1998).
- [24] L. Ghivelder, I.A. Castillo, M.A. Gusmao, J.A. Alonso. *Phys. Rev. B* **60**, 12184 (1999).
- [25] G. Dezanneau, A. Sun, H. Roussel, H. Vincent, M. Audier. *Solid State Commun.* **121**, 133 (2002).
- [26] N.N. Loshkareva, N.I. Solin, Yu.P. Sukhorukov, N.I. Lobachevskaya, E.V. Panfilova. *Physica B* **293**, 390 (2001).
- [27] G. Dezanneau, M. Audier, H. Vincent, C. Meneghini, E. Djurado. *Phys. Rev. B* **69**, 014412 (2004).
- [28] А.И. Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1998). 199 с.
- [29] З. Метфессель, Д. Маттис. Магнитные полупроводники. Мир, М. (1972). 405 с.
- [30] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979). 431 с.
- [31] X. Wang, A.F. Freeman. *J. Magn. Magn. Mater.* **171**, 103 (1997).
- [32] C.M. Varma. *Phys. Rev. B* **54**, 7328 (1996).