

# Магнитная восприимчивость наноструктурного манганита $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученного методом механохимии

© Т.И. Арбузова, Б.А. Гижевский, Р.Г. Захаров\*, С.А. Петрова\*, Н.М. Чеботаев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

\* Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,  
620016 Екатеринбург, Россия

E-mail: gizhevskii@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 декабря 2007 г.)

Показано, что механохимический метод является относительно простым способом получения наноструктурных манганитов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с размерами кристаллитов  $D \geq 10$  nm. Увеличение времени обработки в планетарной мельнице с 1 до 13 h приводит к уменьшению размера  $D$  и увеличению микродеформаций. Температура Кюри наноструктурных манганитов при уменьшении  $D$  незначительно понижается, а магнитный фазовый переход размывается. Уменьшение объема элементарной ячейки и температурные зависимости обратной восприимчивости  $1/\chi(T)$  свидетельствуют об увеличении концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  при увеличении времени размола. Изменение магнитных свойств в наноструктурных порошках  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  объясняется конкуренцией ряда факторов: изменения состава, дефектности катионных подрешеток, размерного эффекта, уровня микродеформаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32943), программы ОФН РАН и Президиума УрО РАН „Новые материалы и структуры“.

PACS: 75.75.+a, 75.20.-g, 75.30.Et

## 1. Введение

Наноструктурные манганиты лантана  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (LMO) представляют интерес как для физики наночастиц, так и для практического применения. Фундаментальный интерес к манганитам лантана обусловлен сложным характером магнитных взаимодействий и сильной взаимосвязью магнитных, структурных и электронных свойств в этих соединениях [1]. В наноструктурных манганитах, полученных тем или иным способом, могут проявляться особенности малых частиц. Магнитные свойства весьма чувствительны к различным типам дефектов кристаллической решетки и изменениям химического состава. Изучение магнитных свойств полезно для понимания наноструктурного состояния материалов.

Практические приложения этого класса соединений связаны с перспективами их использования в качестве материалов с высоким магнитосопротивлением, электродов твердоотливных ячеек, катализаторов [1–3]. Переход к наноструктурному состоянию значительно усиливает эффективность многих практических приложений манганитов. Этими обстоятельствами и обусловлен повышенный интерес исследователей к наночастицам данного класса соединений и наноматериалам на их основе.

Магнитные свойства нанопорошков LMO исследовались в ряде работ [4–6]. Однако сведения о магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  наноструктурных образцов LMO в области температур выше комнатной практически отсутствуют. Между тем из этих данных может быть получена важная информация о валентности и концентрации магнитных ионов и их изменениях при переходе

в наноструктурное состояние. В литературе приводятся противоречивые данные о зависимости температуры Кюри  $T_C$  от размера зерна наноструктурного LMO. По данным работ [7,8],  $T_C$  возрастает с уменьшением зерна, в то же время в [9] сообщается о независимости  $T_C$  от размеров зерна. В работах [4,5,10] отмечается переход от ферромагнитного упорядочения к состоянию спинового стекла или к суперпарамагнетизму при изменении микроструктуры LMO от крупнозернистой к нанокристаллической. На формирование свойств наноматериалов оказывают влияние не только размер и форма частиц, но и микроструктурные особенности поверхности и ядра частиц, расстояния между частицами, а следовательно, их взаимодействия. Свойства наноматериалов, полученных разными способами, могут сильно различаться. Также возникает проблема разделения вкладов от размерных эффектов и высокой дефектности, нарушений состава, напряжений решетки, присутствующих в наноматериалах. В целом, по нашему мнению, вопрос о специфике магнетизма наноструктурного LMO в сравнении с крупнокристаллическими материалами и о связи структурных особенностей наноматериалов на основе манганитов с их магнитными свойствами остается открытым.

Важной задачей является развитие технических возможностей методов синтеза большого количества химически однородных наноматериалов. Большинство работ, посвященных наноструктурным манганитам, выполнено на образцах, полученных тем или иным химическим способом: золь-гель методом, соосаждением и др. [5,6]. Доступным способом приготовления наноматериалов, в том числе и оксидных, является размол предварительно

синтезированного соединения в высокоэнергетических мельницах. Обладая высокой производительностью, этот способ позволяет в зависимости от длительности размола получать порошки в широком интервале размеров зерна. В настоящей работе исследованы особенности кристаллической структуры и магнитная восприимчивость в широких диапазонах температур и магнитных полей порошков наноструктурного манганита лантана LMO с различными размерами кристаллитов, полученных путем размола крупнозернистого LMO в планетарной мельнице. Ранее нами получены методом ударно-волнового нагружения высокоплотные нанокерамики  $\text{CuO}$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и исследованы их структурные и физические свойства [11,12]. Настоящая работа продолжает исследования по получению наноматериалов на основе оксидов 3d-металлов посредством интенсивных внешних воздействий и исследованию особенностей их структурных и магнитных свойств.

## 2. Образцы, методика эксперимента

Исходный крупнозернистый порошок  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  был приготовлен по стандартной керамической технологии из оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  (марки „Лао-Люм“) и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Ч). Предварительный синтез осуществлялся при температуре 1573 К с промежуточным перетирированием. Окончательный отжиг проводился при температуре 973 К в вакууме  $10^{-2}$  mm Hg в течение 16 h. В результате был получен однофазный порошок манганита с кристаллической решеткой орторомбической модификации и с размером зерна 15–30  $\mu\text{m}$ . Для получения из исходного порошка наноструктурного материала использовалась планетарная мономельница FRITSCHE. Измельчение осуществлялось на воздухе без применения дополнительных сред. Для предотвращения внешних магнитных загрязнений, которые могут быть внесены во время размола, были использованы размольные стаканы и мелющие шары из двуокиси циркония. Время размола составляло от 1 до 13 h для различных партий порошка.

Дифракционные исследования исходных и измельченных порошков проводились на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ1 в  $\text{CuK}\beta$ -излучении (монокроматор из пиролитического графита на отраженном пучке) в геометрии по Брэггу–Брентано. Съемки проводились в режимах пошагового сканирования с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.02, 0.04^\circ$  в зависимости от полуширины линии. В случае пошагового сканирования время экспозиции в каждой точке составляло от 50 до 200 s в зависимости от интенсивности отражения. В качестве внешнего стандарта использовался кремний:  $a = 0.54309(1)$  nm. Дифракционные данные обрабатывались методом полнопрофильного анализа по Ритвельду с использованием программного пакета FullProf [13]. Микроструктурные характеристики (усредненные по объему значения микронапряжений и размеров блоков когерентного рассеяния) рассчитывались в приближении Войта, т.е. в предполо-

жении, что как инструментальный, так и собственный профиль образца приближенно описываются сверткой функций Лоренца и Гаусса. Вместо точной функции Войта использовалась ТСН-функция псевдо-Войта [14].

Магнитная восприимчивость исходных и измельченных порошков LMO измерялась на магнитных весах Фарадея в области полей 0.03–13 kOe и в интервале температур  $77 < T < 600$  K, включающем в себя как магнитоупорядоченную фазу, так и парамагнитную область LMO. Чувствительность весов составляет  $10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/g. Градуировка производилась по соли Мора и марганцу. В зависимости от состава манганиты могут являться неоднородной системой и иметь широкую область фазового перехода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние. Максимальная температура Кюри  $T_C^{\text{max}}$  оценивалась из температурной зависимости магнитной восприимчивости в слабом постоянном магнитном поле  $H = 60$  Oe путем экстраполяции на ось  $T$  наиболее резкого уменьшения  $\chi(T)$ , а средняя температура Кюри  $T_C^{\text{mid}}$  образцов определялась по максимуму зависимости  $dM/dT$  от  $T$ , где  $M = \chi H$ . Парамагнитная температура Кюри  $\Theta$  определялась экстраполяцией обратной восприимчивости  $1/\chi$  на ось температур из высокотемпературной области, а эффективный магнитный момент находился из наклона зависимости  $1/\chi(T)$ .

## 3. Структурные исследования

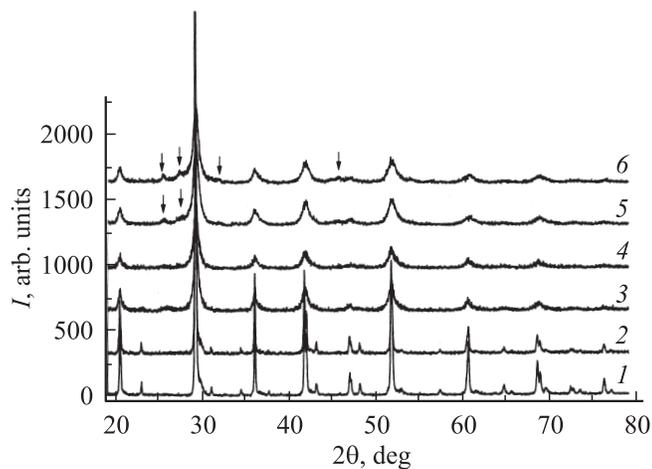
Интенсивные механические воздействия, которым подвергается материал в планетарной мельнице, приводят к измельчению порошка и образованию нанокристаллической структуры. При этом происходят изменения параметров решетки LMO и объема элементарной ячейки. Условия обработки и структурные характеристики исходного и измельченных порошков LMO приведены в табл. 1. По данным рентгенофазового анализа все полученные образцы сохраняют орторомбическую модификацию манганита лантана (пр. гр.  $Pnma$ ). После длительной механообработки (более 10 h) в порошках появляются следы второй фазы (рис. 1), которую авторы связывают с намолотом материала мельницы. Действительно, согласно данным фотоэлектронной спектроскопии, в поверхностных слоях образца после 13 h размола присутствует до 4% at. Zr. Средняя величина кристаллитов, которую мы связываем с размером областей когерентного рассеяния, быстро уменьшается при увеличении времени размола. При длительности размола 4 h и более кристаллиты имеют размеры менее 70 nm, такие материалы можно отнести к наноструктурным. Увеличение времени размола приводит к монотонному уменьшению объема элементарной ячейки  $V$ . Отметим резкое увеличение микродеформаций после 1 h размола при сравнительно крупных размерах кристаллитов. В дальнейшем с увеличением времени размола микродеформации имеют тенденцию к насыщению.

**Таблица 1.** Условия механообработки и структурные характеристики образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученных механохимическим способом

Время обработки, h	Параметры кристаллической решетки			Объем $V$ , $\text{nm}^3$	Размер кристаллитов $\langle D \rangle$ , nm	Микродеформация $\langle \epsilon \rangle$ , %
	$a$ , nm	$b$ , nm	$c$ , nm			
0	0.5536	0.7792	0.5540	0.2390	> 1000	–
1	0.5538	0.7785	0.5529	0.2384	485.3	0.44
4	0.5539	0.7784	0.5524	0.2382	69.8	0.52
7	0.5535	0.7782	0.5511	0.2378	30.1	0.67
10	0.5535	0.7783	0.5508	0.2370	17.9	0.65
13	0.5532	0.7779	0.5492	0.2364	11.1	0.64
Отжиг на воздухе	0.5533	0.7793	0.5443	0.2347	> 1000	–

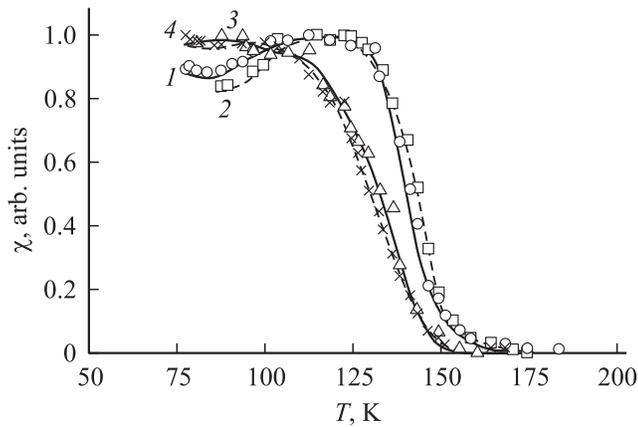
Литературные данные указывают, что уменьшение объема кристаллической ячейки в манганитах связано с увеличением степени окисления и ростом концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  (см., например, [15]). Поэтому мы полагаем, что длительный процесс перемешивания мелкодисперсного порошка на воздухе приводит к механостимулированному окислению при температурах, близких к комнатной (существенного повышения температуры при измельчении порошков в мельнице не отмечено). При этом происходит быстрое уменьшение параметра  $c$  и сравнительно слабые изменения параметров  $a$  и  $b$ . Именно таким образом изменяются параметры решетки при окислении LMO в работе [15]. Об окислении порошков LMO при размоле убедительно свидетельствуют данные магнитных измерений, приведенные далее. Это подтверждается также проведенным нами дополнительным опытом по окислению исходного порошка  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Порошок отжигался на воздухе при температуре 1173 K в течение 6 h с последующей закалкой.

Изменение массы образца показало, что произошло окисление с увеличением  $\delta$  на  $\sim 0.015$ . Параметры решетки и объем кристаллической ячейки окисленного образца представлены в табл. 1. Характер изменения этих величин при окислении и при размоле аналогичен. Увеличение интенсивности внешних механических воздействий может приводить к уменьшению степени окисления наноксидов, как это показано в [6] на примере оксида меди. В настоящей работе окисление LMO увеличивается по мере увеличения времени размола. Мы связываем это с тем, что процесс происходит на воздухе, а также с длительностью механообработки. Заметим, что рост степени окисления (увеличение концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$ ) в процессе приготовления порошков наноструктурного LMO может быть одной из причин увеличения  $T_C$ , наблюдаемого в работе [7]. На это указывает уменьшение объема кристаллической ячейки при уменьшении размера частиц. Помимо окисления в процессе размола интенсивные воздействия создают высокий уровень микронапряжений и могут приводить к возникновению различного рода точечных дефектов в кристаллической решетке.

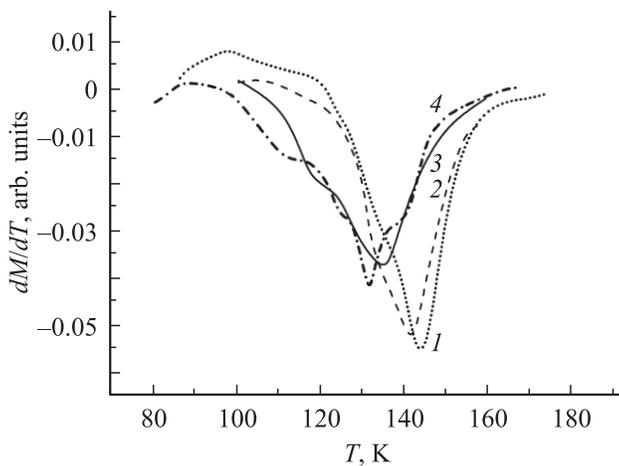
**Рис. 1.** Дифрактограммы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  до (1) и после механической обработки (2–6). Время обработки, h: 2 — 1, 3 — 4, 4 — 7, 5 — 10, 6 — 13. Стрелками показаны линии дополнительных фаз, образовавшихся в ходе размола.

#### 4. Магнитные свойства и изменения состава нанопорошков $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Уменьшение размера частиц до наномасштаба приводит к изменению магнитных свойств по сравнению с крупнозернистыми материалами [17]. Известно, что свойства сильно зависят от метода получения, конкретных технологических условий, химического состава, дефектности, внешних воздействий. Однако свойства нанокристаллических нелегированных манганитов изучены слабо. Стехиометрический  $\text{LaMnO}_3$  содержит только магнитные ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и является антиферромагнетиком А-типа с температурой Нееля  $T_N = 140$  K. Магнитные моменты упорядочены ферромагнитно в  $(ac)$ -плоскостях, которые образуют антиферромагнитную решетку вдоль оси  $b$ . В нестехиометрическом



**Рис. 2.** Температурные зависимости  $dc$ -восприимчивости в поле  $H = 60$  Ое для исходного (1) и наноструктурных образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  после размола в шаровой мельнице (2–4). Время размола, h: 2 — 1, 3 — 7, 4 — 13.



**Рис. 3.** Температурные зависимости  $dM/dT$  в поле  $H = 60$  Ое для исходного (1) и наноструктурных образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  после размола в шаровой мельнице (2–4). Время размола, h: 2 — 1, 3 — 7, 4 — 13.

$\text{LaMnO}_{3+\delta}$  при избытке кислорода межузельные ионы  $\text{O}^{2-}$  менее вероятны, чем катионные вакансии. Введение катионных вакансий приводит к появлению ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Магнитный порядок определяется суммой вкладов от сверхобмена между ионами  $\text{Mn}$  [18] и двойного  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ -обмена [1]. Эти взаимодействия зависят от расстояния и угла связи между близкими магнитными ионами. При больших концентрациях ионов  $\text{Mn}^{4+}$  ( $> 25$  at.%) ян-теллеровские искажения уменьшаются и симметрия решетки изменяется от орторомбической до ромбоэдрической [1]. Присутствие ионов  $\text{Mn}^{4+}$  может быть связано как с вакансиями в La-подрешетке, так и с вакансиями в Mn-подрешетке.

На рис. 2 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости в слабом постоянном магнитном поле  $H = 60$  Ое для нанопорошков с разным

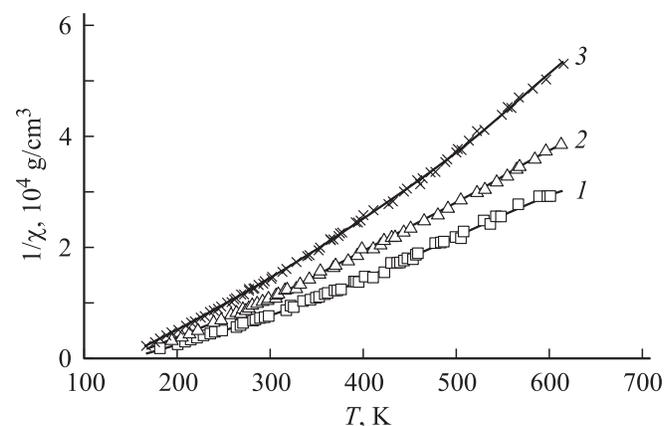
размером кристаллитов (табл. 1). Для сравнения приведена аналогичная зависимость  $\chi(T)$  для исходного крупнозернистого образца  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Исходный образец имеет довольно резкое падение восприимчивости в области  $T = 130-150$  К. Небольшой максимум вблизи  $T = 115$  К указывает на то, что кроме ферромагнитной присутствует антиферромагнитная фаза [19]. Такой вид зависимости  $\chi(T)$  в слабом магнитном поле характерен для поликристаллов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с небольшим избытком кислорода. Зависимости  $\chi(T)$  в слабом поле для исходного образца и после обработки в планетарной мельнице в течение 1 h ( $D \approx 500$  nm) практически совпадают. Значительное уменьшение размера частиц  $D$  после 7 и 13 h размола приводит к заметному понижению  $T_C$ . Уширение фазового перехода указывает на неоднородное магнитное состояние, что может быть связано с высокой концентрацией дефектов и их неоднородным распределением. Уменьшение  $T_C$  и уширение магнитного фазового перехода в наноструктурных образцах наиболее наглядно проявляются в температурных зависимостях  $dM/dT$ , представленных на рис. 3.

Измерения магнитной восприимчивости при высоких температурах дают важную информацию о магнитном порядке в области  $T < T_C$ , концентрации магнитных ионов и их магнитном моменте. В парамагнитной области ( $T \gg T_C$ ), где магнитные ионы являются изолированными, восприимчивость следует закону Кюри–Вейсса [20]

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

где  $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$  — эффективный магнитный момент,  $\Theta$  — парамагнитная температура Кюри.

На рис. 4 представлены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости в области  $T > T_C$  для порошков  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с разным размером кристаллов. Из рисунка видно, что восприимчивость и эффективный магнитный момент уменьшаются при уменьшении размера частиц. Наши измерения большого числа поликристаллов и монокристаллов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$



**Рис. 4.** Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости в поле  $H = 5.3$  кОе для наноструктурных образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  после размола в шаровой мельнице. Время размола, h: 1 — 1, 2 — 7, 3 — 13.

**Таблица 2.** Магнитные характеристики крупнозернистого и наноструктурных образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 

Номер образца	Время механо-обработки, h	Размер кристаллитов, nm	$T_C^{\max}$ , К	$T_C^{\text{mid}}$ , К	$\Theta$ , К	$\mu_{\text{eff}}$ , $\mu_B$
1	0	> 1000	152	144	222	4.94
2	1	485.3	152	142	240	4.70
3	7	30.1	148	135	195	4.56
4	13	11.1	148	132	222	3.74
5	Отжиг на воздухе	> 1000	152	146.5	250	4.74

показали, что закон Кюри–Вейсса начинает выполняться при  $T > 450$  К. В области  $T < 450$  К эффективный магнитный момент намного выше теоретической величины. Большие значения  $\mu_{\text{eff}}$  в этой области температур объясняются ближним магнитным порядком за счет образования магнитных поляронов с повышенным магнитным моментом вблизи дефектов [21,22]. В табл. 2 приведены магнитные характеристики наноструктурных образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Теория молекулярного поля учитывает взаимодействия только между ближайшими соседями и дает соотношение  $T_C = \Theta$ . Учет более далеких взаимодействий приводит к отношению  $\Theta/T_C > 1$ . Парамагнитная температура Кюри  $\Theta$  определяется спином магнитных ионов и параметрами обменных взаимодействий:

$$\Theta = 2/3S(S+1)[z(J/k) + y(K/k)]. \quad (2)$$

Здесь  $z$  и  $y$  — число ближайших и следующих за ближайшими соседями,  $J$  и  $K$  — обменные параметры для ближайших и следующих за ближайшими соседями соответственно.

По соотношению между  $T_C$  и  $\Theta$  можно судить о характере (ферромагнитном или антиферромагнитном) обменных взаимодействий. Температурный интервал между  $T_C$  и  $\Theta$  характеризует область сохранения ближнего магнитного порядка. Вид зависимостей  $1/\chi(T)$ , положительные значения  $T_C$  и  $\Theta$  и соотношение  $\Theta/T_C > 1$  указывают на преобладание ферромагнитных взаимодействий в наноструктурных образцах  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . В работе [23] были рассмотрены особенности обменного взаимодействия в классе соединений  $AB_2O_4$  со структурой шпинели. Авторы учитывали шесть ближайших пар ( $B-O-B$ ) и 30 более удаленных соседей и обратили внимание на большие различия величины  $\theta$  для похожих соединений с малым различием параметров решетки. На основе расчетных и экспериментальных данных делается вывод, что большие значения  $\Theta/T_C$  в ферромагнетиках связаны с разрушением ферромагнитного порядка антиферромагнитными взаимодействиями следующих за ближайшими соседями. Немонотонное изменение отношения  $\Theta/T_C$  при уменьшении размера частиц в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (табл. 2), по-видимому, связано с изменением обменных

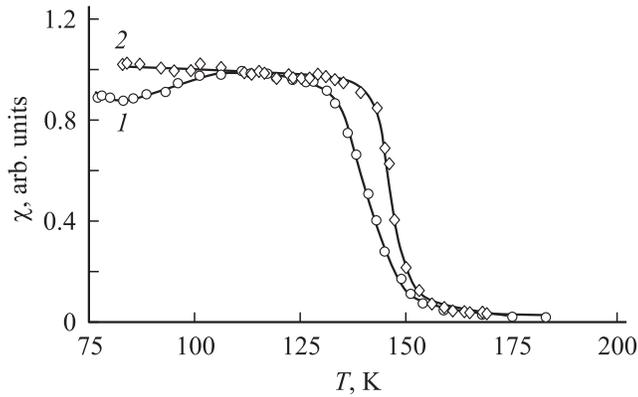
параметров вследствие искажений решетки в процессе размола. Изменения обменных параметров из-за изменения углов связи могут быть больше, чем из-за изменения расстояния между ионами [23]. В наших образцах причиной немонотонного изменения  $\Theta$  могут быть микродеформации и изменения структурных параметров, связанные с изменением состава и размера кристаллитов.

Наблюдаемое уменьшение эффективного магнитного момента при увеличении времени размола может быть связано как с ростом числа ионов  $\text{Mn}^{4+}$  с меньшим спином по сравнению с  $\text{Mn}^{3+}$ , так и с уменьшением числа магнитных ионов. Из экспериментальных значений  $\mu_{\text{eff}}$  можно оценить концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$

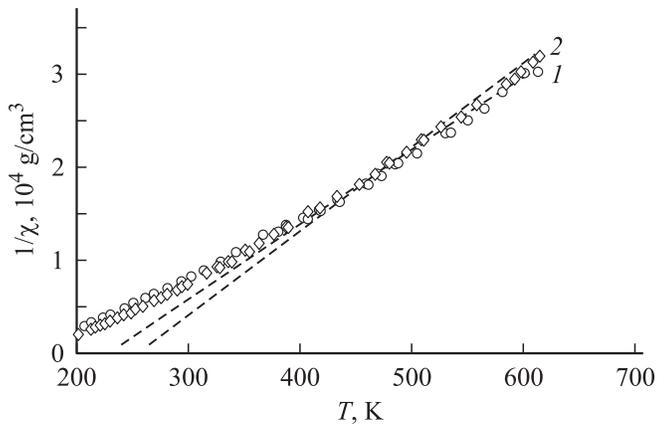
$$\mu_{\text{eff}}^2 = (1-x)g^2S_1(S_1+1)\mu_B^2 + xg^2S_2(S_2+1)\mu_B^2, \quad (3)$$

где  $S_1 = 2(\text{Mn}^{3+})$ ,  $S_2 = 3/2(\text{Mn}^{4+})$ ,  $x$  — концентрация ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Обычно при небольшом избытке кислорода число вакансий в лантановой и марганцовой подрешетках одинаково [24]. Полагая, что состав наноструктурных образцов № 1–3 (табл. 2) описывается формулой  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ , мы оценили концентрацию ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . В образце № 2 присутствует 15 at.% ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Химическая формула этого образца может быть представлена в виде  $\text{La}_{0.975}(\text{Mn}_{0.85}^{3+}\text{Mn}_{0.15}^{4+})_{0.975}\text{O}_3$ . Образец № 3, подвергнутый более длительной механообработке, содержит большее число ионов  $\text{Mn}^{4+}$  (25.5 at.%), и его химический состав можно записать в виде  $\text{La}_{0.959}(\text{Mn}_{0.745}^{3+}\text{Mn}_{0.255}^{4+})_{0.959}\text{O}_3$ . Важную роль для значений  $\mu_{\text{eff}}$  и  $T_C$  играет не только концентрация  $\text{Mn}^{4+}$ , но и соотношение вакансий в катионных подрешетках La/Mn. В работах [25,26] показано, что наиболее резкий магнитный переход и высокие значения  $T_C = 250$  К имеют составы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с соотношением La/Mn = 0.9. При увеличении этого соотношения температура Кюри  $T_C$  понижается, а температурная область перехода в магнитоупорядоченное состояние расширяется. Наши образцы имеют относительно низкие  $T_C < 160$  К и широкий фазовый переход. Можно предположить, что в образцах № 1–3 число вакансий в Mn-подрешетке равно числу вакансий в La-подрешетке (La/Mn = 1). Подтверждением этого могут служить сохранение ферромагнитного порядка в области температур  $T \leq 150$  К, высокие значения парамагнитной температуры Кюри  $\Theta$ , разумные оценки концентраций ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , при которых должна сохраняться орторомбическая симметрия решетки [27].

В наших наноструктурных образцах  $T_C$  уменьшается при увеличении содержания  $\text{Mn}^{4+}$  аналогично данным для поликристаллов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  ( $\delta < 0.26$ ) [28]. При более высоких концентрациях  $\text{Mn}^{4+}$  образцы обнаруживают свойства спин-стеклового состояния. Уменьшение  $T_C$  при увеличении времени обработки может быть частично связано с конкурирующим эффектом катионных вакансий. La-вакансии усиливают двойной обмен  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  и способствуют сохранению ферромагнитного порядка. Mn-вакансии приводят к разбавлению магнитной



**Рис. 5.** Температурные зависимости  $dc$ -восприимчивости в поле  $H = 60$  Ое для исходного (1) и дополнительно отожженного (2) образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .



**Рис. 6.** Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости в поле  $H = 5.3$  кОе для исходного (1) и дополнительно отожженного (2) образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .

системы и вносят значительный беспорядок в решетку [28]. Следует отметить, что образец № 4 после 13 h обработки имеет малое значение  $\mu_{\text{eff}}$  и наиболее низкую температуру Кюри. Поскольку  $\mu_{\text{eff}}$  в далекой парамагнитной области определяется числом магнитных ионов и их спином, малое значение  $\mu_{\text{eff}}$  можно объяснить большим дефицитом в марганцевой подрешетке ( $\text{La}/\text{Mn} > 1$ ) и присутствием посторонних фаз, обнаруженных рентгенографическим методом. При большом избытке кислорода химический состав манганитов описывается формулой  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$  ( $x > y$ ). Например, поликристаллы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с  $\delta = 0.15$  имеют химический состав  $\text{La}_{0.971}\text{Mn}_{0.931}\text{O}_3$ , а с  $\delta = 0.26$  —  $\text{La}_{0.971}\text{Mn}_{0.872}\text{O}_3$  [28], т. е. число вакансий в Mn-подрешетке значительно превосходит число вакансий в La-подрешетке.

Для выяснения роли окисления в процессе размола была измерена магнитная восприимчивость исходного образца, дополнительно отожженного на воздухе с целью увеличения содержания кислорода. На рис. 5 и 6 представлены температурные зависимости  $\chi(T)$  в поле

$H = 60$  Ое и  $1/\chi(T)$  при  $H = 5.3$  кОе для исходного поликристалла  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  до и после дополнительного отжига. Увеличение содержания кислорода на 0.015 приводит к небольшому повышению  $T_C$  и более резкому фазовому переходу. Это качественно согласуется с данными работ [21,29], полученными на поликристаллах. Авторы [29] обнаружили повышение  $T_C$  от 118 до 170 К при увеличении концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  от 9 до 21%. Увеличение числа  $\text{Mn}^{4+}$  ионов при отжиге подтверждается данными температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости (рис. 6, табл. 2). После отжига эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}} = 4.74 \mu_B$  уменьшился, что соответствует 12% ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Повышение  $\Theta$  от 222 до 250 К после отжига указывает на усиление ферромагнитных  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$ -взаимодействий (сверхобмена при локализации носителей заряда или двойного обмена при их делокализации).

Как видно, процесс окисления при размоле на воздухе является существенным фактором, влияющим на магнитные свойства наноструктурных порошков  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Температура Кюри  $T_C$  определяется конкуренцией разнонаправленных вкладов. При небольшом отклонении состава от стехиометрии увеличение числа ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и вакансий в La-подрешетке способствует сохранению ферромагнитного порядка и увеличению  $T_C$ . Однако при дальнейшем увеличении содержания кислорода ферромагнитный вклад пар  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  компенсируется магнитным беспорядком за счет уменьшения числа магнитных ионов Mn, что проявляется в уменьшении  $T_C$ . При больших значениях  $\delta = 0.26$  магнитная система может упорядочиваться ферромагнитно в малых слабо связанных кластерах, а при понижении  $T$  переходить в фазу кластерного стекла [28].

Изменение химического состава нанопорошков  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  не является единственной причиной уменьшения  $T_C$ . Известно, что уменьшение размера малых частиц и увеличение упругих напряжений (микрореформаций) способствуют нарушению ферромагнитного порядка и уменьшению  $T_C$  за счет потери 3D-периодичности и наличия точечных дефектов в поверхностных слоях наночастиц. Рассмотрим влияние размерного эффекта на магнитные свойства нанопорошков  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .

## 5. Эффекты малых магнитных частиц

Полная энергия магнитных материалов состоит из обменной энергии, энергии анизотропии, магнитоупругой и магнитостатической энергий. Изменение этих вкладов может заметно изменить основное магнитное состояние наночастиц [17]. Особенностью наноструктурных материалов является большая протяженность границ раздела и специфическое строение межзеренных границ [30]. Любые нарушения однородности (например, границы раздела, дефекты) увеличивают внутреннюю энергию. Полная константа анизотропии для ансамбля малых

частиц определяется выражением

$$K = K^V + 2K^S/D, \quad (4)$$

где  $K^V$  — константа объемной анизотропии,  $K^S$  — константа поверхностной анизотропии,  $D$  — размер наночастиц.

Уменьшение размера частиц приводит к увеличению поверхностной анизотропии. Интенсивность связи между объемом и поверхностью частицы чувствительна к поверхностной морфологии. Напряжения ядро–поверхность усиливают магнитоупругую связь, которая также вносит вклад в анизотропию. Увеличение обменной энергии способствует сохранению магнитного порядка и смещению  $T_C$  в область более высоких температур. Увеличение энергии анизотропии и магнитоупругой энергии приводит к разупорядочению спинов, уменьшению  $T_C$  и даже переходу в состояние типа спинового стекла. Магнитные свойства наноматериалов определяются конкуренцией этих противоположных тенденций.

В наноструктурных манганитах слабо изучено влияние размерного эффекта на  $T_C$ , особенно в легированных  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  [26,31]. При этом наблюдается разная тенденция изменения  $T_C$  по сравнению с крупнозернистыми образцами. Так, для полученных золь-гель методом составов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  с размером частиц  $D = 60\text{--}500$  nm ферромагнитная температура Кюри остается неизменной [9]. В  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  с ромбоэдрической структурой и  $D = 8\text{--}21$  nm, полученных в шаровой мельнице, температура перехода в парамагнитное состояние для всех  $D$  одинакова [32]. В работе [33] наблюдали уменьшение  $T_C$  при уменьшении размера частиц в образцах  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , полученных золь-гель методом. Об увеличении  $T_C$  на 50 K в нанокристаллическом образце  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  с размером  $D = 30$  nm сообщалось в работе [7]. Увеличение  $T_C$  объяснялось усилением ферромагнитных взаимодействий за счет уменьшения объема элементарной ячейки. Во всех работах изменение  $T_C$  в наноструктурных манганитах связывают с изменением двойного обмена за счет изменения объема решетки и концентрации ионов Mn. Влияние поверхностной анизотропии и упругих напряжений не рассматривается.

В нашем случае температура Кюри  $T_C$  образца № 2 практически не изменилась из-за компенсации обменной энергии другими вкладами в полную энергию. Этот образец имеет довольно большой размер кристаллитов  $D \approx 500$  nm, поэтому размерный эффект малых магнитных частиц не должен проявляться. Присутствие 15 at.% ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и уменьшение параметров решетки должны приводить к усилению ферромагнитных взаимодействий и смещению  $T_C$  в сторону больших температур. Однако искажения решетки из-за напряжений, созданных в процессе получения наноструктурных порошков, увеличивают энергию анизотропии, что приводит к фрустрации обменных связей и разупорядочению спинов. Образец № 3

имеет размер кристаллитов  $D = 30$  nm, при котором возможно проявление размерного эффекта. Уменьшение  $T_C$  объясняется тем, что усиление ферромагнитных взаимодействий за счет роста концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  до 25 at.% полностью компенсируется разупорядочением большого числа поверхностных спинов из-за более низкой координации ионов в поверхностных слоях, наличия разного рода дефектов и микродеформаций. Конкуренция этих факторов продолжает сказываться и в образце № 4, для которого  $T_C$  почти не изменилась по сравнению с образцом № 3.

Широкий фазовый переход свидетельствует о неоднородном магнитном состоянии образцов с малым размером частиц. Неоднородное магнитное состояние в наноструктурных манганитах может быть связано с неоднородным распределением точечных дефектов (вакансий в катионных подрешетках) и структурных дефектов в зернограничной фазе, что приводит к локальным изменениям расстояний и углов обменной связи. Наноструктурные материалы можно рассматривать как двухфазную систему, состоящую из фазы зерна и зернограничной фазы [30]. В результате фрустраций обменных связей вблизи поверхностных дефектов и слабой связи между частицами дальний магнитный порядок в зернограничной фазе нарушается при более низких температурах, чем в ядре. Начало падения магнитной восприимчивости можно рассматривать как температуру магнитного разупорядочения зернограничной фазы, а температуру резкого уменьшения  $\chi$  — как температуру Кюри ядра наночастиц.

В заключение следует отметить, что особенности магнитных свойств наноструктурных манганитов с орторомбической симметрией решетки, полученных методом механохимии, определяются конкуренцией ряда факторов. При переходе в наноструктурное состояние нужно учитывать изменение степени окисления, высокую дефектность магнитной подрешетки, искажения кристаллической решетки, связанные с микродеформациями и точечными дефектами, изменения расстояний и углов между магнитными ионами, размерный эффект малых частиц. Увеличение концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и уменьшение объема кристаллической ячейки в  $\text{LaMnO}_3$  усиливают ферромагнитный обмен. Потеря 3D-структурной периодичности в поверхностных слоях наночастиц, увеличение числа поверхностных ионов Mn по отношению к общему числу ионов марганца, увеличение энергии анизотропии и дальнедействующих упругих напряжений приводят к изменению основного магнитного состояния и разупорядочению поверхностных спинов. Размерные эффекты, в частности уменьшение  $T_C$  и размытие магнитного перехода, проявляются явным образом при величинах частиц  $\leq 30$  nm. Важной задачей является разделение всех вкладов, определяющих магнитные свойства наноструктурных манганитов, что требует дальнейших исследований. Использование высокоэнергетических мельниц является относительно

простым способом получения наноструктурных манганитов. Этот способ позволяет сохранить ферромагнитное упорядочение исходного материала при довольно высоких температурах без дополнительных термообработок.

Авторы выражают благодарность Т.И. Филинковой, С.В. Наумову и Н.В. Костромитиной за помощь в приготовлении образцов, А.В. Фетисову за проведение рентгеновских фотоэлектронных измерений.

## Список литературы

- [1] E. Dagotto. Nanoscale phase-separation and colossal magnetoresistance. Springer-Verlag, Berlin (2002). 453 p.
- [2] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda. *Solid State Ionics* **22**, 241 (1987).
- [3] P.E. Marti, A. Baiker. *Catalys. Lett.* **26**, 71 (1994).
- [4] E. Rosenberg, G. Jung, M. Auslender, G. Gorodetsky, I. Felner, E. Sominski, A. Gedanken, Ya.M. Mukovskii. *J. Appl. Phys.* **99**, 08Q305 (2006).
- [5] L. Malavasi, M.C. Mozzati, S. Polizzi, C.B. Azzoni, G. Flor. *Chem. Mater.* **15**, 5036 (2003).
- [6] V. Krivoruchko, T. Konstantinova, A. Mazur, A. Prokhorov, V. Varyukin. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e122 (2005).
- [7] K.S. Shankar, S. Kar, G.N. Subbanna, A.K. Raychaudhuri. *Solid State Commun.* **129**, 479 (2004).
- [8] Yu.A. Koksharov, V.N. Nikiforov, V.D. Kuznetsov, G.B. Kholmotov. *Microelectronic Eng.* **81**, 371 (2005).
- [9] J. Rivas, L.E. Hueso, A. Fondado, F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quintela. *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 57 (2000).
- [10] F. Chen, H.F. Liu, K.F. Wang, H. Yu, S. Dong, X.Y. Chen, X.P. Jiang, Z.F. Ren, J.-M. Liu. *J. Phys.: Cond. Mater* **17**, L 467 (2005).
- [11] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, Е.А. Козлов. *ФТТ* **47**, 1309 (2005).
- [12] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, Е.А. Козлов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, Б.А. Гижевский, Ю.Г. Чукалкин, В.И. Воронин. *ЖЭТФ* **129**, 1056 (2006).
- [13] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [14] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings. *J. Appl. Cryst.* **20**, 79 (1987).
- [15] 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).
- [16] Б.А. Гижевский, В.Р. Галахов, Д.А. Зацепин, Л.В. Елохина, Т.А. Бельх, Е.А. Козлов, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, М. Нойманн. *ФТТ* **44**, 1318 (2002).
- [17] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. B* **59**, 6321 (1999).
- [18] Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 325 с.
- [19] M. Hennion, F. Moussa, G. Giotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. Lett.* **81** 1957 (1998).
- [20] Дж. Смарт. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968). 371 с.
- [21] S. de Brion, F. Ciorcas, G. Chouteau, P. Lejay, P. Radaelli, C. Chaillout. *Phys. Rev. B* **59**, 1304 (1999).
- [22] X. Vang, F. Freeman. *J. Magn. Magn. Mater.* **171**, 103 (1997).
- [23] P.K. Baltzer, P.J. Wojtowicz. *Phys. Rev.* **151**, 367 (1966).
- [24] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin. *Phys. Rev. B* **55**, 14 987 (1997).
- [25] N.N. Loshkareva, N.I. Solin, Yu.P. Sukhorukov, N.I. Lobachevskaya, E.V. Panfilova. *Physica B* **293**, 390 (2001).
- [26] G. Dezanneau, M. Audier, H. Vincent, C. Meneghini, E. Djurado. *Phys. Rev. B* **69**, 014 412 (2004).
- [27] J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, A. Munoz. *Solid State Commun.* **102**, 7 (1997).
- [28] L. Ghivelder, I. Abrego Castillo, M.A. Gusmao, J.A. Alonso, L.F. Cohen. *Phys. Rev. B* **60**, 12 184 (1999).
- [29] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, V.N. Stamov, Yu.P. Stepanov, V.S. Zakhavalinskii. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 2313 (2003).
- [30] А.И. Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1998). 199 с.
- [31] G. Dezanneau, A. Sin, H. Roussel, H. Vincent, M. Audier. *Solid State Commun.* **121**, 133 (2002).
- [32] S. Roy, I. Dubenko, D.D. Ederh, N. Ali. *J. Appl. Phys.* **96**, 1202 (2004).
- [33] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2291 (1996).