

05 Влияние электронного облучения на парамагнитное состояние $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

© Т.И. Арбузова, С.В. Наумов

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: naumov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 15 мая 2012 г.)

Исследовано влияние точечных дефектов на магнитные свойства поликристалла и монокристалла $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Измерения магнитной восприимчивости χ_{dc} исходных и облученных электронами с максимальной дозой $F = 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ образцов проводились в температурной области $80 < T < 650 \text{ K}$. Локальные изменения углов и длин связей $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ приводят к немонотонной дозовой зависимости температуры Кюри T_C . При больших дозах электронного облучения $F \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ в монокристалле наблюдается повышение температуры перехода из ферромагнитного в поляронное состояние. В парамагнитной области вблизи T_C присутствуют ферромагнитно упорядоченные поляроны, а в области $T > 1.2T_C$ из-за локализации e_g -электронов образуются парамагнитные поляроны с повышенным магнитным моментом. Электронное облучение приводит к сохранению магнитных поляронов до более высоких температур $T > 2T_C$.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН.

1. Введение

Манганиты относятся к классу магнитных полупроводников, характерной чертой которых является сильная связь между решеточной, зарядовой и магнитной степенями свободы. Одной из особенностей манганитов является неоднородность магнитного состояния с пространственным разделением ферромагнитных и антиферромагнитных областей. Исходный LaMnO_3 является изолятором и орбитально упорядоченным антиферромагнетиком А-типа с температурой Нееля $T_N \approx 140 \text{ K}$ [1]. При замещении части ионов La^{3+} двухвалентными ионами $A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ или при отклонениях от стехиометрического состава появляются ионы Mn^{4+} . Ферромагнитные $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ взаимодействия приводят к изменению магнитного порядка. Составы $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ в области $0.1 < x < 0.5$ становятся ферромагнитными металлами при низких температурах. Вблизи температуры Кюри T_C наблюдается эффект колоссального магнитосопротивления (КМС). Температура Кюри сильно зависит от концентрации ионов Mn^{4+} и ионного радиуса замещающего элемента. Самую высокую $T_C \approx 360 \text{ K}$ имеют составы вблизи $\text{La}_{5/8}\text{Sr}_{3/8}\text{MnO}_3$. При переходе в парамагнитную область они сохраняют металлическую проводимость, поэтому влияние магнитного поля на электросопротивление довольно слабое [2]. Наибольший эффект КМС обнаруживают составы в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ вблизи $x = 0.3$. При переходе в парамагнитное состояние они имеют полупроводниковый характер проводимости, что указывает на локализацию e_g -электронов ионов Mn^{3+} . Вблизи T_C существуют металлические и непроводящие области. Фазовое разделение динамическое. Флуктуации имеют меньшую скорость по сравнению с критическими флуктуациями. Полагают, что образование поляронов играет ключевую роль для проявления эффекта КМС [3], поэтому основное внимание сосредоточено на явлениях

вблизи T_C . В этой области температур экспериментально обнаружены малые зарядово-упорядоченные кластеры с SE-типом магнитного упорядочения, в которых ферромагнитный порядок обусловлен двойным обменом [4]. В терминологии Даготто [3] эти кластеры являются коррелированными поляронами и начинают образовываться при $T^* > T_C$. В парамагнитной области наряду с коррелированными поляронами могут существовать неупорядоченные малые поляроны с повышенным магнитным моментом (некоррелированные поляроны), которые сохраняются до более высоких температур $T_{\text{pol}} > 350 \text{ K}$. Данные по магнитной восприимчивости в области высоких температур $T > 400 \text{ K}$ весьма малочисленны [5–7], поэтому остается открытым вопрос о том, при каких температурах начинают возникать некоррелированные магнитные поляроны, т. е. при каких значениях T однородное парамагнитное состояние переходит в неоднородное поляронное состояние.

Магнитные и транспортные свойства $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ определяются уровнем легирования x , размером А-катиона и числом вакансий в катионных подрешетках. Технологические особенности получения образцов могут привести к изменению химического состава, поэтому значения T_C и электросопротивления для состава $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ в литературе различаются [8–10]. Электронное облучение создает точечные дефекты (вакансии и междоузлия) без изменения химического состава. Локальные изменения углов кислородных октаэдров и конкурирующие напряжения активных связей $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ при малых дозах электронного облучения ($F \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) приводят к увеличению сопротивления, но слабо влияют на значения T_C тонких пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [11]. Протяженные дефекты, такие как межзеренные границы в поликристаллах, сильно влияют на транспортные свойства манганитов. В настоящей работе поставлена задача изучить влияние локальных

Таблица 1. Структурные данные для монокристалла и поликристалла $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$b/\sqrt{2}, \text{Å}$	$Pnma$
Монокристалл	5.454	7.731	5.487	57.861	5.467	$a < b\sqrt{2} < c$
Поликристалл	5.461	7.722	5.486	57.836	5.460	$a \approx b\sqrt{2} < c$

структурных искажений и межзеренных границ на величину T_C и поляронные состояния в парамагнитной области в $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$.

2. Образцы и условия эксперимента

Поликристаллический образец номинального состава $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ был получен методом твердофазного синтеза с промежуточными перетираниями. Образец прессовался, отжигался при температуре 1300°C в течение 24 h. Для того чтобы содержание кислорода в поликристалле и монокристалле было близким, поликристалл дополнительно отжигался на воздухе в течение 10 h при 850°C и закаливался. Монокристалл $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ вырезан из плотного кристаллического стержня, выращенного методом зонной плавки с радиационным нагревом аналогично процедуре, описанной в работе [12]. Обычно монокристаллы в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ вырастают неоднородными по составу из-за малого коэффициента распределения Ca в процессе роста [13,14]. Состав нашего монокристалла был определен методом рентгеновского микроанализа на сканирующем микроанализаторе JСХА-733. Распределение элементов La, Ca, Mn однородное. Усредненная концентрация катионов в монокристалле для La составляет 0.68 ± 0.02 , для Ca — 0.32 ± 0.02 , для Mn — 1 ± 0.02 . Структурный анализ проводился рентгенографическим методом при комнатной температуре. Образцы являются однофазными и имеют орторомбическую симметрию ($Pnma$) структуры перовскита. Структурные данные для поликристалла и монокристалла представлены в табл. 1. Большой объем элементарной ячейки в монокристалле по сравнению с поликристаллом связан с небольшим различием по составу, в частности с меньшим содержанием кальция и кислорода [14]. Облучение образцов электронами с энергией 5 MeV и дозами $F \leq 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ проводилось в проточном гелиевом криостате при температуре 320 K. Магнитная восприимчивость измерялась на магнитных весах с чувствительностью $10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$ в полях $H < 10 \text{ kOe}$ в температурной области $80 < T < 650 \text{ K}$. Вес образцов составлял 3–8 mg, что позволяло исключить неоднородность химического состава монокристалла.

Ферромагнитная температура Кюри определялась по максимуму зависимости производной восприимчивости от температуры $d\chi/dT$, измеренной в слабых магнитных полях. Эффективный магнитный момент μ_{eff} определялся по наклону зависимости $1/\chi(T)$.

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости восприимчивости χ_{dc} в поле $H = 90 \text{ Oe}$ для исходных и облученных поликристалла и монокристалла $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. В исходных образцах наблюдается относительно размытый переход из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние. Такой переход может быть связан с неоднородным магнитным состоянием из-за присутствия вблизи T_C металлических и непроводящих областей [3] с неоднородным распределением катионных вакансий [15] либо с фазовым переходом первого рода [16]. В работе [17] наблюдалась магнитная неоднородность в высококачественном монокристалле $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, что связывалось с фазовым переходом первого рода. Известно, что магнитные свойства образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, полученных различными методами в разных атмосферах, могут различаться. В литературе имеется большой разброс значений

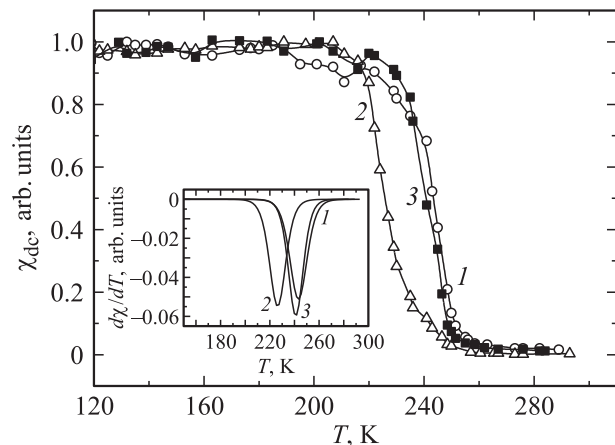


Рис. 1. Температурные зависимости восприимчивости χ_{dc} в поле $H = 90 \text{ Oe}$ для монокристалла $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. $F = 0$ (1), $5 \cdot 10^{18}$ (2), $9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (3). На вставке — зависимости $d\chi/dT$ от T при тех же дозах облучения.

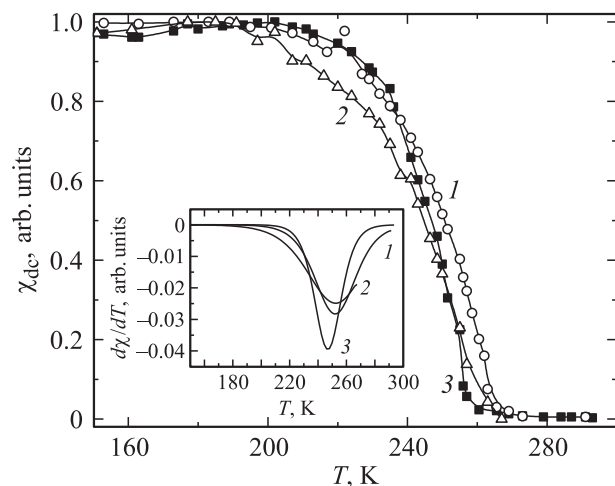


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для поликристалла $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$.

ферромагнитной температуры Кюри в поликристаллах $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ — от $T_C = 234$ К [9] до 267 К [5]. Монокристаллы этого состава имеют $T_C = 218$ [8] и 250 К [18]. В тонких пленках при $x = 0.30-0.33$ температура Кюри имеет значения $T_C = 250$ и 280 К [19,20]. В однородных ферромагнетиках температуру Кюри T_C обычно определяют по методу Белова–Аррота, в котором при T_C линейная зависимость $H/M = f(M^2)$ экстраполируется к нулю. Однако для магнитно-неоднородных систем, которые имеют широкий переход магнитный порядок–беспорядок, такой способ неприменим. Так, монокристалл $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ имеет $T_C = 230$ К и широкую переходную область 20–30 К [21]. Для таких систем температура Кюри обычно определяется с помощью магнитных измерений в слабых магнитных полях по максимуму производной $d\chi/dT$. Зависимости $d\chi/dT = f(T)$ для исследованных образцов приведены на вставках к рис. 1 и 2. Точность определения T_C составляет ± 1 К. В табл. 2 представлены магнитные характеристики исследованных образцов $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$.

Электронное облучение приводит к локальным структурным искажениям, что оказывает влияние на параметры сверхобмена и двойного обмена. Естественно было ожидать непрерывного уменьшения T_C и уширения переходной области при увеличении дозы облучения из-за внесенного структурного беспорядка. Облучение наших образцов малой дозой электронов $F = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ практически не влияет на значения T_C и парамагнитной восприимчивости $\chi(T)$, что может быть связано с малым количеством радиационных дефектов. В работе [11] при облучении пленок $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ электронами с малой дозой $F \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ также не наблюдалось заметных изменений T_C . При увеличении дозы $F = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ в монокристалле наблюдалось уменьшение T_C из-за локальных структурных неоднородностей при смещении ионов из их позиций. Однако при дальнейшем увеличении дозы $F = 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ температура Кюри монокристалла повысилась и приблизилась к значению T_C для исходного состояния. В поликристалле понижение T_C наблюдалось при более высоких дозах.

Таблица 2. Магнитные характеристики монокристалла и поликристалла $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$

Образец	Параметр	$F, \text{ cm}^{-2}$		
		0	$5 \cdot 10^{18}$	$9 \cdot 10^{18}$
Монокристалл	$T_C, \text{ K}$	243	226	241
	$\Theta, \text{ K}$	295	> 300	> 307
	μ_{eff}, μ_B	4.58	4.69	4.66
		($T > 480 \text{ K}$)	($T > 480 \text{ K}$)	($T > 510 \text{ K}$)
	$T_{\text{pol}}, \text{ K}$	480	> 680	> 630
Поликристалл	$T_C, \text{ K}$	252	252	247
	$\Theta, \text{ K}$	327	332	328
	μ_{eff}, μ_B	4.60	4.70	4.82
		($T > 520 \text{ K}$)	($T > 500 \text{ K}$)	($T > 500 \text{ K}$)
	$T_{\text{pol}}, \text{ K}$	520	> 630	> 630

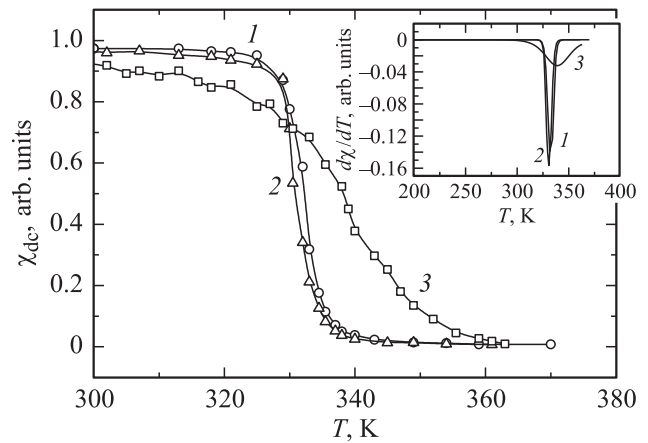


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для поликристалла $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$.

Отметим, что подобное немонокотное поведение T_C в зависимости от дозы электронного облучения мы наблюдали в поликристалле $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ (рис. 3). Температура Кюри исходного поликристалла $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ составила $T_C = 332$ К, при $F = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ $T_C = 331$ К, а при $F = 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ $T_C = 339$ К. По-видимому, это общая тенденция изменения температуры Кюри при увеличении дозы электронного облучения в $La_{1-x}A_xMnO_3$.

Измерения парамагнитной восприимчивости χ_{dc} при высоких температурах, когда $J < kT$, являются удобным методом определения концентрации магнитных ионов и их валентности. Согласно теории магнетизма, парамагнитная восприимчивость следует закону Кюри–Вейсса

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

где C — постоянная Кюри–Вейсса, N — число Авогадро, μ_B — магнетон Бора, k — постоянная Больцмана. Парамагнитная температура Кюри Θ определяется путем экстраполяции на ось T зависимости $1/\chi(T)$ из области высоких температур, где значения эффективного магнитного момента μ_{eff} близки к расчетной величине μ_{eff} для данного состава. Зная химический состав соединения, можно рассчитать теоретическое значение эффективного магнитного момента

$$\mu_{\text{eff}}^2 = x_1 g^2 S_1(S_1 + 1)\mu_B^2 + x_2 g^2 S_2(S_2 + 1)\mu_B^2. \quad (2)$$

Здесь x_1, x_2 и S_1, S_2 — концентрации и спины ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} соответственно. Фактор $g \approx 2.00$ в парамагнитной области не зависит от температуры [7,22]. Экспериментальное значение μ_{eff} в области температур $T_2 - T_1$ определялось по постоянной Кюри–Вейсса

$$C = \frac{M(T_2 - T_1)}{\chi_2^{-1} - \chi_1^{-1}}, \quad (3)$$

где M — молекулярный вес.

В $LaMnO_3$, содержащем только ионы Mn^{3+} ($S = 2$), эффективный магнитный момент должен

быть $\mu_{\text{eff}} = 4.90 \mu_B$. При легировании двухвалентными ионами часть ионов Mn^{3+} переходит в состояние Mn^{4+} ($S = 3/2$). Увеличение числа ионов Mn^{4+} должно приводить к уменьшению μ_{eff} . Например, для состава $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ $\mu_{\text{eff}} = 4.61 \mu_B$, а в $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ $\mu_{\text{eff}} = 4.58 \mu_B$.

Температурные зависимости обратной восприимчивости для исходных и облученных манганитов $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ представлены на рис. 4 и 5. Значения восприимчивости χ_{dc} в режиме нагрева и охлаждения совпадали, что указывает на сохранение химического состава и отсутствие структурных переходов. Измерения восприимчивости в магнитных полях $H = 2.65, 5.35$ и 8.9 kOe показали, что $\chi = M/H$ в области $T > 300 \text{ K}$ является не зависящей от приложенного поля функцией, характерной для парамагнитного состояния. В работах [6,10] также наблюдались линейные полевые зависимости намагниченности в области $T > 290 \text{ K}$ для поликристаллов $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Значения эффективного магнитного момента, близкие к расчетной величине для изолированного состояния магнитных ионов, имеют исходные образцы в области $T > 500 \text{ K}$ (рис. 4 и 5). При понижении температуры μ_{eff} увеличивается. Например, в исходном поликристалле $\mu_{\text{eff}} = 4.95 \mu_B$ в области $T = 430\text{--}490 \text{ K}$, а при температурах $310\text{--}380 \text{ K}$ $\mu_{\text{eff}} = 6.00 \mu_B$. Эффект диспропор-

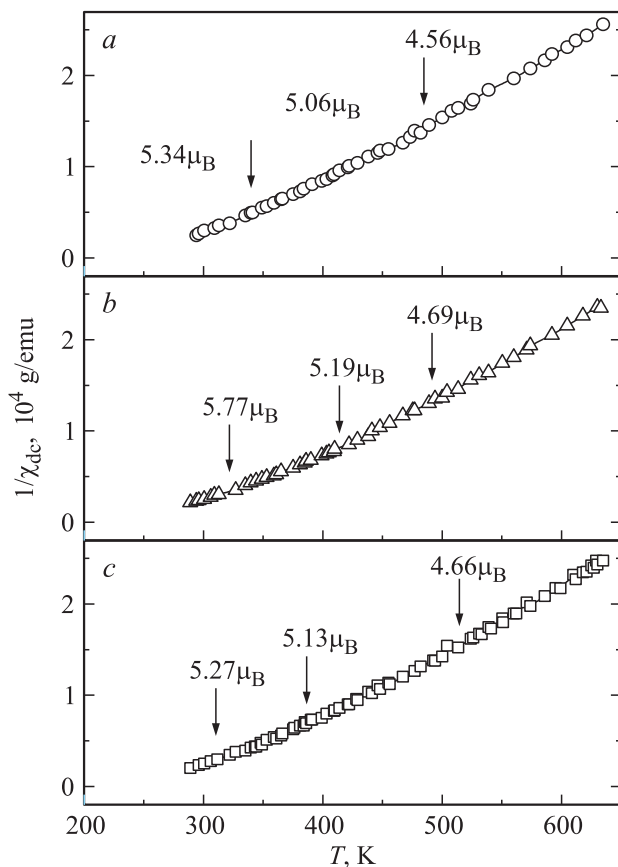


Рис. 4. Температурные зависимости обратной восприимчивости для монокристалла $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. $F = 0$ (a), $5 \cdot 10^{18}$ (b), $9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (c).

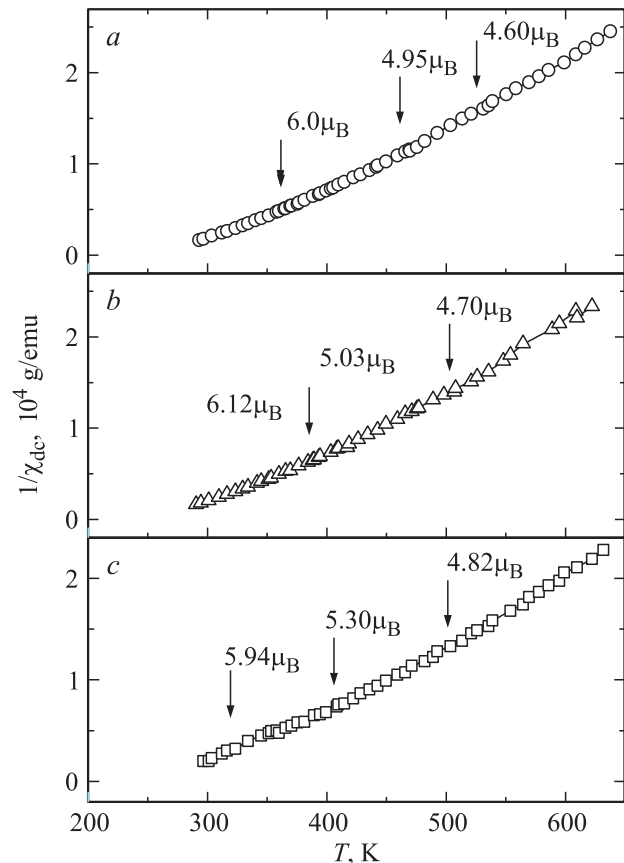


Рис. 5. То же, что на рис. 4, для поликристалла $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$.

ционирования $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$, который обычно наблюдается при снятии ян-теллеровских искажений в области высоких температур, для $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ должен давать увеличение всего $\Delta\mu_{\text{eff}} = 0.08 \mu_B$. Следовательно, высокие значения μ_{eff} нельзя объяснить эффектом диспропорционирования. Возможной причиной больших значений эффективного магнитного момента в области температур $T < 2T_C$ в исходных образцах являются ближний магнитный порядок и магнитные поляроны с повышенным магнитным моментом.

После облучения электронами характер зависимостей $\chi_{\text{dc}}^{-1}(T)$ не изменился (рис. 4 и 5). Однако увеличение дозы облучения привело к повышению эффективного магнитного момента μ_{eff} (табл. 2). Увеличение μ_{eff} в области $T > 2T_C$ от 4.60 до $4.82 \mu_B$ в поликристалле и от 4.58 до $4.66 \mu_B$ в монокристалле указывает на обменное взаимодействие между ионами Mn и сохранение магнитных поляронов до более высоких температур. Это может быть связано как с увеличением концентрации магнитных поляронов из-за радиационных точечных дефектов, так и с увеличением их магнитного момента за счет числа поляризованных спинов в поляроне. Проведенные исследования показали, что электронное облучение образцов $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ приводит к немонотонному изменению ферромагнитной температуры Кюри T_C . Увеличение дозы облучения способствует сохранению

магнитных поляронов с повышенным значением μ_{eff} в парамагнитной области до более высоких температур.

4. Обсуждение результатов

Электронное облучение не изменяет химический состав и соответственно концентрацию ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , но создает локальные решеточные искажения. В облученных манганитах можно ожидать уменьшения T_C за счет изменения углов и длин связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, влияющих на величину ферромагнитных взаимодействий в двойном обмене и сверхобмене. Однако мы наблюдали немонотонное изменение T_C в зависимости от дозы облучения. В настоящее время имеется одна работа по влиянию электронного [11] и ряд работ по влиянию ионного [19,20,23] облучения на физические свойства легированных манганитов. Электронное облучение дозами $F \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ приводило к увеличению сопротивления, усилению магнитосопротивления и его смещению в область низких температур. Ионное облучение кислородом эпитаксиальных пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ привело к уменьшению $T_C = 250$ до 225 K при дозе 10^{13} cm^{-2} и до 170 K при дозе 10^{14} cm^{-2} [19]. При ионной имплантации Ag^+ дозами менее 10^5 cm^{-2} в тонких пленках $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ максимум магнитосопротивления сдвигался в сторону низких температур на 130 K [20]. Авторы предполагают уменьшение T_C от 280 до 150 K . В этих работах температура Кюри оценивалась по максимуму dp/dT . Наши образцы имеют такую же тенденцию изменения T_C при малых дозах облучения. Однако при увеличении дозы электронного облучения обнаружено повышение температуры Кюри и ее приближение к T_C необлученных образцов. После облучения дозой $F = 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ усредненные параметры решетки не изменились. Это показывает, что локальные изменения связей более важны, чем средняя величина. Радиационные дефекты в виде междоузлий и вакансий могут вызвать значительные искажения углов и длин связи $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. В зависимости от радиуса междоузельных ионов изменяются углы обменных связей. В стехиометрическом LaMnO_3 угол связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ составляет 161.49° [24]. В $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ для междоузельного кислорода угол составляет 141° , для междоузельного La^{3+} — 146.35° , а для Ca — 155.12° [19]. Уменьшение угла связи должно приводить к уменьшению T_C . Можно предположить, что при $F = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ уменьшение T_C в основном связано со смещением ионов кислорода, которые имеют малую массу, большой ионный радиус и участвуют в обменных связях между ближайшими магнитными ионами. Увеличение T_C при $F = 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ может быть связано со смещением ионов La и Ca в тетрапозициях, участвующих в обменных связях $\text{Mn}-\text{O}-\text{La}(\text{Ca})-\text{O}-\text{Mn}$ с более удаленными соседями. Известно, что вакансии по лантану в $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ приводят к увеличению T_C [25]. Причиной увеличения температуры Кюри в облученных образцах

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ может быть также образование разупорядоченной фазы с ближним магнитным порядком и несоизмеримыми корреляциями (SMR) [26]. Это состояние является стабильным из-за конкуренции ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий в модели Рудермана–Киттеля–Касуя–Йосиды, которая приводит к фрустрации упорядоченных ферромагнитных и антиферромагнитной фаз. SMR-фаза может иметь более высокую температуру перехода в парамагнитное состояние по сравнению с упорядоченными фазами.

Как отмечалось выше, данные по магнитной восприимчивости легированных манганитов в области высоких температур $T > 350 \text{ K}$ представлены только в работах [5–7]. Озеров с соавторами [6] показали, что в поликристалле $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($T_C = 270 \text{ K}$) ниже 600 K наблюдается отклонение от закона Кюри–Вейсса. Из экспериментальной температурной зависимости $H/M = f(T)$ в поле $H = 10 \text{ kOe}$ видно, что эффективный магнитный момент увеличивается при $T \sim 500$ и $\sim 400 \text{ K}$. Такое поведение $1/\chi(T)$ согласуется с нашими данными. В работе [5] приведена зависимость $1/\chi(T)$ в поле $H = 8 \text{ kOe}$ в области температур $300-1000 \text{ K}$ для поликристалла $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Закон Кюри–Вейсса с расчетным значением μ_{eff} для независимых спинов ионов Mn выполняется выше температуры структурного орто–тетра-перехода $T_{O-T} \approx 750 \text{ K}$. При понижении температуры μ_{eff} увеличивается и при $T = 290 \text{ K}$ достигает значения $\mu_{\text{eff}} = 11 \mu_B$.

Анализ поведения восприимчивости наших исходных образцов $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ в парамагнитной области показал, что при высоких температурах $T > 2T_C$ магнитные моменты ионов Mn находятся в изолированном состоянии. В области температур ($T_C < T < 2T_C$) кроме изолированных ионов Mn присутствуют спиновые комплексы, магнитный момент которых с понижением T увеличивается. При этом восприимчивость не зависит от величины приложенного поля, и отсутствует спонтанный магнитный момент, что указывает на парамагнитное состояние спиновых поляронов. При дальнейшем понижении температуры $T < 1.2T_C$ эффективный магнитный момент увеличивается непрерывно. Более низкие значения T_C и Θ в монокристалле по сравнению с поликристаллом $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ связаны с различием химического состава из-за технологических особенностей получения образцов, в частности с меньшим содержанием кальция и кислорода. На основании полученных данных можно заключить, что при T_C происходит переход от ферромагнитного упорядочения к поляронному состоянию, а при $T \approx 2T_C$ — из поляронного в парамагнитное состояние [27].

Для объяснения спиновых комплексов с повышенным магнитным моментом в области высоких температур во всех моделях рассматриваются электронные и структурные корреляции ограниченной длины. Выше температуры Кюри могут присутствовать коррелированные и некоррелированные магнитные поляроны [3,4,28]. Некоррелированные малые поляроны образуются вблизи дефектов во всех кристаллических структурах манганитов и сохраняются до высоких температур T_{pol} .

Они представляют собой парамагнитные комплексы с большим значением μ_{eff} . Коррелированные поляроны с ферромагнитным упорядочением присутствуют только в орторомбической фазе в узкой температурной области $T_C < T < T^*$. Орбитальные корреляции играют важную роль в манганитах. В легированных $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ существуют области SE-типа, которые состоят из ферромагнитных цепочек $3d$ -спинов, связанных антиферромагнитно в перпендикулярном направлении. Делокализованные e_g -электроны ионов Mn^{3+} могут двигаться вдоль этих цепочек, не перескакивая на соседние цепочки. Ванг и Фримен [29] рассмотрели возможность образования спиновых поляронов в парамагнитной области в модели двойного обмена. Выигрыш в свободной энергии для неоднородного парамагнитного состояния по сравнению с однородным состоянием возникает тогда, когда локализованные спиновые поляроны не перекрываются. При их перекрытии происходит переход из полупроводникового неоднородного парамагнитного состояния в проводящее однородное ферромагнитное состояние. Для системы, состоящей из ферромагнитных поляронов и свободных спинов, восприимчивость выше T_C следует зависимости

$$\chi \sim T^{-3/5}(T - T_C)^{-1}. \quad (4)$$

Фактор $T^{-3/5}$ возникает из-за температурной зависимости размера спиновых поляронов R^3

$$\frac{R^3}{a^3} = \left(\frac{2t}{4\pi(\lg 2)k_B T} \right)^{3/5}, \quad (5)$$

где $t = \hbar^2 \pi^2 / 2ma^2$, m — масса электрона, a — параметр решетки.

Увеличение размера спинового полярона должно приводить к увеличению его магнитного момента. В работах [8,30] температуру T^* характеризуют как температуру Гриффитса. Однако поляронное состояние легированных манганитов фундаментально отличается от фазы Гриффитса из-за конкуренции ферро- и антиферромагнитных взаимодействий.

В парамагнитной полупроводниковой области спины ориентированы случайно и флуктуации определяются температурой kT . В модели случайных прыжков ожидается, что при образовании спиновых поляронов электронные состояния локализованы. Варма [31] рассмотрел образование поляронов в манганитах, содержащих ионы Mn^{4+} ($S_1 = 2$) и Mn^{3+} ($S_2 = 3/2$). Спин такого полярона

$$S_P = S_1 + P S_2, \quad (6)$$

где $0 \leq R \leq 6$ — число поляризованных спинов ионов Mn^{3+} , между которыми электрон может свободно перемещаться, чтобы понизить кинетическую энергию. При комнатной температуре размер спинового полярона охватывает только ближайшие к Mn^{4+} ионы Mn^{3+} . В отличие от поляронной модели Ванга–Фримена восприимчивость в парамагнитной области следует закону Кюри

$$\chi = N\mu_{\text{eff}}^2 / 3k(T - T_C) \quad (7)$$

с эффективным магнитным моментом

$$\mu_{\text{eff}}^2 = [x(S_1 + S_2 P)(S_1 + S_2 P + 1) + (1 - x - P x)S_2(S_2 + 1)]g^2\mu_B^2. \quad (8)$$

Здесь x — концентрация ионов Mn^{4+} или Ca^{2+} .

Согласно формуле (8), в стехиометрическом $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ при минимальном числе поляризованных ионов Mn^{3+} эффективный магнитный момент должен быть $\mu_{\text{eff}} = 5.1\mu_B$, что близко к экспериментальным значениям μ_{eff} в области $T \approx 500$ К. При понижении температуры μ_{eff} увеличивается за счет увеличения числа поляризованных спинов. При поляризации всех шести ближайших ионов Mn^{3+} эффективный магнитный момент должен быть $\mu_{\text{eff}} = 15.06\mu_B$. В работе [5] для керамического образца $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ в области $T = 300\text{--}420$ К наблюдали $\mu_{\text{eff}} = 10.88\mu_B$. В наших монокристалле и поликристалле в этой области температур $\mu_{\text{eff}} = 5.34$ и $6.0\mu_B$ соответственно. Более низкие по сравнению с максимальными расчетными значения μ_{eff} могут быть связаны с меньшим числом поляризованных спинов ($P < 6$) и меньшей по сравнению с x концентрацией спиновых поляронов.

Для выяснения возможности реализации поляронных моделей Варма и Ванга–Фримена в $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ в парамагнитной области мы провели расчеты зависимостей $1/\chi(T)$. На вставках к рис. 6 и 7 представлены температурные зависимости парамагнитной восприимчивости исходных образцов согласно законам Кюри $\chi = C/(T - T_C)$ и Кюри–Вейсса $\chi = C/(T - \Theta)$ с экспериментальными значениями $T_C = 215$ К, $\Theta = 321$ К и $\mu_{\text{eff}} = 4.60\mu_B$ для поликристалла и $T_C = 243$ К, $\Theta = 295$ К и $\mu_{\text{eff}} = 4.56\mu_B$ для монокристалла. Обе зависимости имеют одинаковый наклон, однако значе-

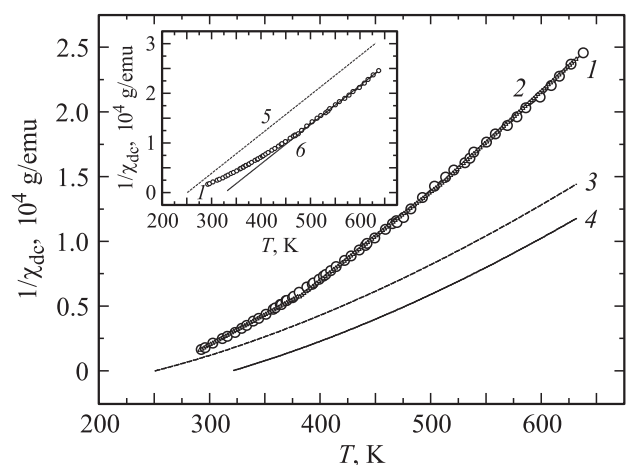


Рис. 6. Температурные зависимости обратной восприимчивости для поликристалла $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($F = 0$). 1 — экспериментальные данные, 2 — расчет по модели Варма $\chi \sim (T - \Theta)^{-1}$, 3 — расчет по модели Ванга–Фримена $\chi \sim T^{-3/5}(T - T_C)^{-1}$, 4 — расчет по модели Ванга–Фримена $\chi \sim T^{-3/5}(T - \Theta)^{-1}$. На вставке: 5 — $1/\chi_{\text{dc}}(T)$ по закону Кюри, 6 — $1/\chi_{\text{dc}}(T)$ по закону Кюри–Вейсса.

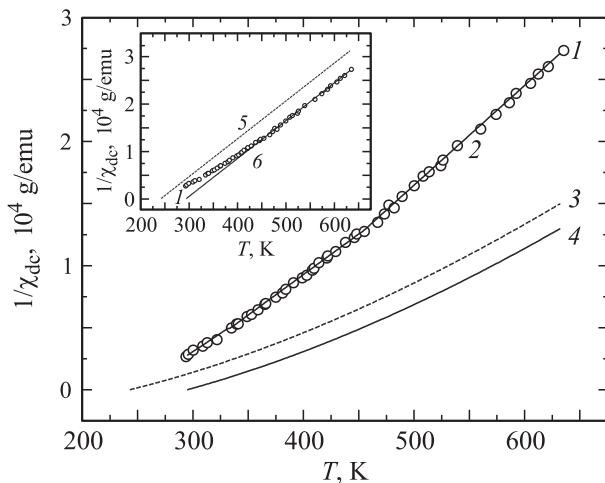


Рис. 7. То же, что на рис. 6, для монокристалла $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ($F = 0$).

ния парамагнитной температуры Кюри Θ выше значений T_C из-за вклада ферромагнитных взаимодействий с более удаленными ионами Mn. При высоких температурах восприимчивость хорошо описывается законом Кюри–Вейсса, поэтому в поляронной модели Варма мы использовали экспериментальные значения Θ и μ_{eff} . Эффективный магнитный момент повышается по мере увеличения числа поляризованных ионов, ближайших к Mn^{4+} . В поликристалле $\mu_{\text{eff}} = 4.95 \mu_B$ в области $T = 400\text{--}510$ К, $\mu_{\text{eff}} = 6.0 \mu_B$ в области $T = 330\text{--}400$ К, а в монокристалле $\mu_{\text{eff}} = 5.06 \mu_B$ в области $T = 340\text{--}450$ К, $\mu_{\text{eff}} = 5.34 \mu_B$ в области $T = 290\text{--}335$ К. Из рис. 6 и 7 видно, что в температурном интервале $300 < T < 500$ К экспериментальные зависимости $1/\chi(T)$ хорошо описываются моделью Варма. В области $1.2T_C < T < 2T_C$ присутствуют изолированные ионы Mn и парамагнитные поляроны Варма с повышенным магнитным моментом, т.е. парамагнитное состояние является неоднородным. При дальнейшем повышении температуры парамагнитное состояние становится однородным. В облученных образцах парамагнитная восприимчивость также хорошо описывается моделью Варма в области $T = 300\text{--}650$ К.

В случае образования коррелированных поляронов ситуация более сложная, так как в работе [29] выражение для восприимчивости не представлено в аналитическом виде. При этом отмечается, что если размер полярона не изменяется при повышении T , то восприимчивость следует закону Кюри–Вейсса. Мы полагаем, что при образовании поляронов Ванга–Фримена восприимчивость имеет вид

$$\chi = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2(T)}{3k(T - T_C)} \quad \text{или} \quad \chi = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2(T)}{3k(T - \Theta)}. \quad (9)$$

При этом в модели двойного обмена $\mu_{\text{eff}}^2(T) \sim T^{-3/5}$. Мы провели оценки минимальных значений восприим-

чивости, используя формулу (9) и экспериментальные значения T_C , Θ и μ_{eff} из области температур $T > 500$ К для изолированных ионов Mn. Основной вклад в восприимчивость вносят спиновые поляроны. Их магнитный момент должен быть существенно больше магнитного момента изолированных ионов и увеличиваться при понижении температуры, поэтому истинные значения $\chi(T)$ при наличии коррелированных поляронов должны быть больше по сравнению с зависимостями 3 и 4 на рис. 6 и 7. Учитывая, что выражение (4) выполняется вблизи T_C и для реализации поляронов в модели двойного обмена необходимо сосуществование проводящих и непроводящих областей, можно заключить, что в наших образцах коррелированные поляроны Ванга–Фримена в температурной области $T = 300\text{--}600$ К отсутствуют.

Следует отметить, что эффект КМС наблюдается также в легированных халькогенидах европия и халькогенидных хромовых шпинелях. Образование спиновых поляронов в парамагнитной области является характерной чертой классических магнитных полупроводников [32]. При переносе носителей заряда образуются ферроны Нагаева [33] (аналог коррелированных поляронов Ванга–Фримена), а при локализации примесного электрона образуются гигантские спиновые молекулы Касуя и Яназе [34,35] (аналог некоррелированных поляронов Варма).

Таким образом, в исходных образцах $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ переход из однородного парамагнитного состояния в неоднородное парамагнитное состояние происходит при $T \approx 500$ К. При понижении температуры в области $1.2T_C < T < 2T_C$ вблизи ионов Mn^{4+} образуются парамагнитные поляроны Варма с повышенным магнитным моментом. При дальнейшем понижении температуры $T_C < T < 1.2T_C$ в областях с SE-типом магнитного упорядочения могут возникнуть ферромагнитно упорядоченные кластеры за счет двойного обмена по модели Ванга–Фримена. Парамагнитное состояние вблизи T_C аналогично ближайшему магнитному порядку. При T_C происходит переход из ферромагнитного состояния в поляронное.

Локальные нарушения структурного порядка при увеличении дозы электронного облучения способствуют увеличению эффективного магнитного момента поляронов и их сохранению до более высоких температур $T > 650$ К. Немонотонное изменение температуры Кюри при увеличении дозы электронного облучения может быть связано с конкуренцией влияния структурного беспорядка, приводящего к уменьшению T_C , и локальных усилений ферромагнитных сверхобменных взаимодействий при смещении ионов из их позиций. Следует отметить, что в поликристалле ферромагнитная температура Кюри при увеличении дозы облучения изменяется существенно меньше, чем в монокристалле. По-видимому, межзеренные границы в поликристалле являются каналом релаксации радиационных дефектов и снятия локальных упругих напряжений. В результате эффективная доза облучения в поликристалле меньше, чем в монокристалле.

5. Заключение

Обнаружено повышение температуры перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние в монокристалле $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ при большой дозе электронного облучения. Немонотонная дозовая зависимость температуры Кюри в облученных электронами монокристалле и поликристалле $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ связана с локальными структурными изменениями и конкуренцией факторов, влияющих на параметры обменных взаимодействий. Меньшее влияние радиационных точечных дефектов на температуру перехода из магнитоупорядоченной фазы в парамагнитное состояние в поликристалле по сравнению с монокристаллом может быть связано с наличием межзеренных границ.

В парамагнитной области вблизи T_C могут присутствовать ферромагнитные и парамагнитные поляроны, а также изолированные ионы Mn. В области $1.2T_C < T < 2T_C$ из-за локализации e_g -электронов образуются только магнитные поляроны Варма с повышенным магнитным моментом.

Облученные электронами монокристалл и поликристалл $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ имеют одинаковую тенденцию изменения парамагнитных свойств. Увеличение числа точечных радиационных дефектов способствует сохранению области неоднородного парамагнитного состояния до более высоких температур $T > 650$ К.

Авторы благодарны С.В. Данилову и В.Л. Арбузову за эксперименты по облучению образцов, а Л.В. Елохиной за определение состава монокристалла.

Список литературы

- [1] Д. Гудинаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 325 с.
- [2] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **51**, 14 103 (1995).
- [3] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [4] V. Kiryukhin. *New J. Phys.* **6**, 155 (2004).
- [5] V.S. Amaral, J.P. Araújo, Yu.G. Pogorelov, J.B. Sousa, P.B. Tavares, J.M. Vieira, J.M.B. Lopes dos Santos, A.A.C.S. Lourenço, P.A. Algarabel. *J. Appl. Phys.* **83**, 7154 (1998).
- [6] S.B. Oseroff, M. Torikachvili, J. Singley, S. Ali, S.-W. Cheong, S. Schultz. *Phys. Rev. B* **53**, 6521 (1996).
- [7] M.T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro, F. Prado, G. Ibañez, C.A. Ramos, A. Butera, B. Alascio, X. Obradors, S. Piñol, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, M.A. López-Quintela, J. Rivas, Y. Tokura, S.B. Oseroff. *Phys. Rev. B* **58**, 3233 (1998).
- [8] M.B. Salamon, S.H. Chun. *Phys. Rev. B* **68**, 014411 (2003).
- [9] J.H. Wang, H.Y. Chen, J.H. Wu, Z.X. Liu, T.Y. Chen, D.S. Dai. *Solid State Commun.* **108**, 701 (1998).
- [10] D. Kim, B. Revaz, B.L. Zink, F. Hellman, J.J. Rhyne, J.F. Mitchell. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 227 202 (2002).
- [11] B.I. Belevtsev, V.B. Krasovitsky, V.V. Bobkov, D.G. Naugle, K.D.D. Rathnayaka, A. Parasiris. *Eur. Phys. J. B* **15**, 461 (2000).
- [12] A.M. Balbashov, S.G. Karabashev, Ya.M. Mukovskiy, S.A. Zverkov. *J. Cryst. Growth* **167**, 365 (1996).
- [13] N.G. Bebenin, R.I. Zainullina, V.V. Ustinov. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 963 (2010).
- [14] B. Dabrowski, R. Dybziński, Z. Bukowski, O. Chmaissem, J.D. Jorgensen. *J. Solid State Chem.* **146**, 448 (1999).
- [15] M. Pissas, I. Margiolaki, G. Papavassiliou, D. Stamopoulos, D. Argyriou. *Phys. Rev. B* **72**, 064 425 (2005).
- [16] V.S. Amaral, J.P. Araújo, Yu.G. Pogorelov, P.B. Tavares, J.B. Sousa, J.M. Vieira. *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 655 (2002).
- [17] M. Fèath, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J.A. Mydosh. *Science* **285**, 1540 (1999).
- [18] Ю.П. Сухоруков, А.В. Телегин, А.Б. Грановский, Е.А. Ганшина, С.В. Наумов, Н.В. Костромитина, Л.В. Елохина, Х. Гонзалес. *ЖЭТФ* **138**, 402 (2010).
- [19] S.B. Ogale, K. Ghosh, J.Y. Gu, R. Shreekala, S.R. Shinde, M. Downes, M. Rajeswari, R.P. Sharma, R.L. Greene, T. Venkatesan, R. Ramesh, R. Bathe, S.I. Patil, R. Ravikumar, S.K. Arora, G.K. Mehta. *J. Appl. Phys.* **84**, 6255 (1998).
- [20] C.H. Chen, V. Talyansky, C. Kwon, M. Rajeswari, R.P. Sharma, R. Ramesh, T. Venkatesan, J. Melngailis, Z. Zhang, W.K. Chu. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3089 (1996).
- [21] N. Bebenin, R.I. Zainullina, N.S. Bannikova, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii. *Phys. Rev. B* **78**, 064 415 (2008).
- [22] И.В. Яцык, Р.М. Еремина, М.М. Шакирзянов, Я.М. Муковский, Х.-А. Круг фон Нидда, А. Loidl. Письма в *ЖЭТФ* **87**, 517 (2008).
- [23] M.L. Wilson, J.M. Byers, P.C. Dorsey, J.S. Horwitz, D.B. Chrisey, M.S. Osofsky. *J. Appl. Phys.* **81**, 4971 (1997).
- [24] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, A. Muñoz. *Solid State Commun.* **102**, 7 (1997).
- [25] N.N. Loshkareva, N.I. Solin, Yu.P. Sukhorukov, N.I. Lobachevskaya, E.V. Panfilova. *Physica B* **293**, 390 (2001).
- [26] R.S. Fishman, F. Popescu, G. Alvarez, T. Maier, J. Moreno. *Phys. Rev. B* **73**, 140 405(R) (2006).
- [27] J.A. Souza, J.J. Neumeier, Y.-K. Yu. *Phys. Rev. B* **78**, 014 436 (2008).
- [28] E. Dagotto. *New J. Phys.* **7**, 67 (2005).
- [29] X. Wang, A.J. Freeman. *J. Magn. Magn. Mater.* **171**, 103 (1997).
- [30] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo, E. Dagotto. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 277 202 (2001).
- [31] C.M. Varma. *Phys. Rev. B* **54**, 7328 (1996).
- [32] З. Метфессель, Д. Маттис. *Магнитные полупроводники*. Мир, М. (1972). 405 с.
- [33] Э.Л. Нагаев. *Физика магнитных полупроводников*. Наука, М. (1979). 431 с.
- [34] T. Kasuya, A. Yanase. *Rev. Mod. Phys.* **40**, 684 (1968).
- [35] А.А. Самохвалов, Т.И. Арбузова, М.И. Симонова, Л.Д. Фальковская. *ФТТ* **15**, 3690 (1973).