

05

## Особенности магнитной восприимчивости и магнитно-неоднородное состояние манганитов La—Sr системы

© В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.И. Каменев, В.К. Прокопенко,  
В.И. Михайлов, В.А. Хохлов, А.М. Кадомцева,  
Т.А. Линник, Н.В. Давыдейко, В.А. Турченко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ,  
Донецк, Украина  
E-mail: panch@mail.fti.ac.donetsk.ua  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Россия

Поступило в Редакцию 11 июля 2006 г.

Обнаружена аномалия магнитной восприимчивости в монокристаллических и поликристаллических образцах манганитов La—Sr системы. Осцилляции магнитной восприимчивости монокристалла в районе точки Кюри, которые наблюдаются и в парамагнитной области, соотнесены с существованием магнитных кластеров. Появление осцилляций восприимчивости в керамике связывается с магнитными образованиями, которые могут существовать как в зернах (на границе раздела ферро-антиферромагнитной фаз), так и в межзеренных границах.

PACS: 72.15.Gd, 72.60.+g, 75.30.Cr

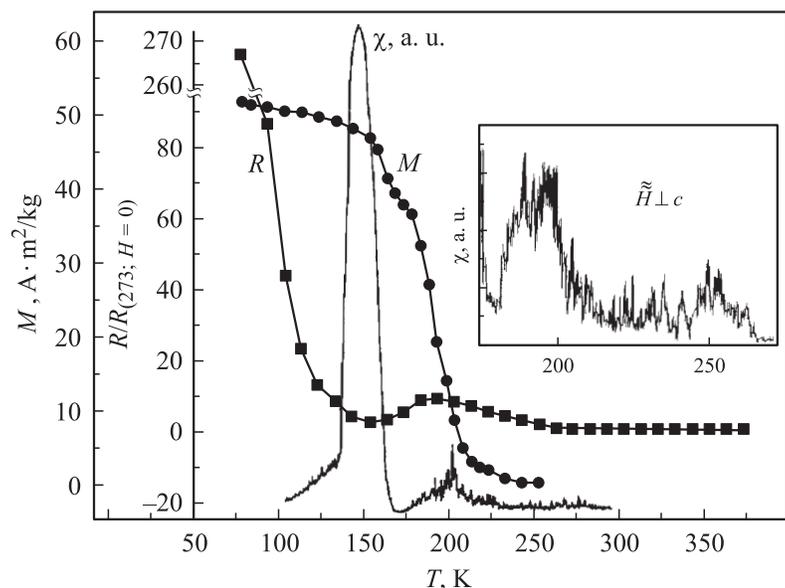
Редкоземельные манганиты со структурой перовскита типа  $R_{1-x}M_xMnO_3$  (где R — трехвалентные ионы La, Pr, Nd и других редкоземельных элементов, M — двухвалентные ионы Sr, Ca, Ba) являются предметом интенсивных исследований в связи с наблюдаемым в них колоссальным магниторезистивным эффектом (КМС) и возможностью его практического применения. Однако вопрос о природе этого эффекта до сих пор остается открытым. Эти системы демонстрируют богатые фазовые диаграммы с разнообразными типами структурного, магнитного, зарядового и орбитального упорядочения [1]. Для объяснения эффекта КМС привлекается механизм „двойного обмена“ и динамический эффект Яна—Теллера [2]. В последнее время

исследователи связывают явление КМС в манганитах с существованием в них магнитно-двухфазного состояния [3–6].

Целью данной работы является выяснение связи особенностей электропроводности и магнитной восприимчивости с существованием различных магнитных фаз в манганитах La–Sr системы.

Монокристаллические образцы состава  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  выращены методом плавающей зоны с радиационным нагревом. Керамические образцы (поликристаллы)  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  при  $0 \leq x \leq 0.1$  получали по стандартной керамической технологии из смеси порошков оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  марки ЧДА. Синтезирующий отжиг проводили при  $900^\circ\text{C}$  (22 h), затем после тщательного перетирания и прессования в таблетки образцы спекали при температуре  $1170^\circ\text{C}$  (24 h) и дополнительно отжигали при температуре  $1500^\circ\text{C}$  (2 h). Параметры кристаллической решетки монокристалла  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  и направления кристаллографических осей определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (излучение  $\text{NiK}_\alpha$ ) по положению линии (600), (060), (008). Постоянные решетки составили:  $a = 0.55188$  nm;  $b = 0.55452$  nm;  $c = 0.77940$  nm. Согласно рентгеноструктурным данным, керамические образцы содержали перовскитоподобную ромбоэдрически искаженную  $R\bar{3}c$  фазу с параметрами решетки, которые в зависимости от  $x$ : 0; 0.02; 0.05; 0.1 — находились в пределах  $a = 0.55150$ – $0.55190$  nm,  $c = 0.13364$ – $0.13379$  nm (отжиг при  $1170^\circ\text{C}$ ) и  $a = 0.55110$ – $0.55150$  nm,  $c = 0.13368$ – $0.13364$  nm (отжиг при  $1500^\circ\text{C}$ ).

Измерение магнитных свойств проводили на вибрационном магнитометре и индуктивно-частотной установке, электропроводность определяли четырехзондовым методом. Магнитную восприимчивость измеряли модуляционным методом на индуктивно-частотной установке (рабочая частота автодина  $\sim 5$  MHz) при основной частоте модуляции 330 Hz, амплитуду модулирующего поля изменяли в пределах 80–800 A/m. Образцы помещались в выносную индуктивность автодина, которая находилась в температурной ячейке. Воздействие внешнего переменного магнитного поля (с частотой 330 Hz) приводит к изменению магнитного состояния образца, что является модулирующим сигналом для высокочастотной несущей автодина. Амплитуда этой модуляции пропорциональна магнитной восприимчивости исследуемого вещества ( $A \propto \chi$ ), поэтому ход кривой  $A = f(T)$  эквивалентен ходу температурной зависимости восприимчивости ( $\chi = f(T)$ ). В данной работе



**Рис. 1.** Температурная зависимость намагниченности  $M$ , относительного сопротивления  $R/R_{273K}$  и начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  (амплитуда модуляции 100 A/m, направление — параллельно плоскости  $a-b$  кристалла) монокристаллического образца состава  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_{0.3}$ . На вставке показаны осцилляции  $\chi$ , записанные при амплитуде модуляции 320 A/m.

исследованы восприимчивость  $\chi$ , удельная намагниченность  $M$  и сопротивление  $R$  монокристалла состава  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$  и поликристаллических (керамических) образцов  $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). Магниторезистивный эффект  $\Delta R/R_0$ , наблюдаемый в этих материалах, носит обычный характер и составляет для магнитного поля 400 kA/m: в монокристалле — 22% (магнитное поле параллельно измерительному току), в керамике в зависимости от  $x$  — 2.5–5% (отжиг 1170°C) и 5–13% (отжиг 1500°C). Соответствующие этим значениям  $\Delta R/R_0$  температуры магниторезистивных пиков  $T_p$  составили: для монокристалла — 180 K, для керамики — 355–273 K (отжиг 1170°C) и 353–263 K (отжиг 1500°C).

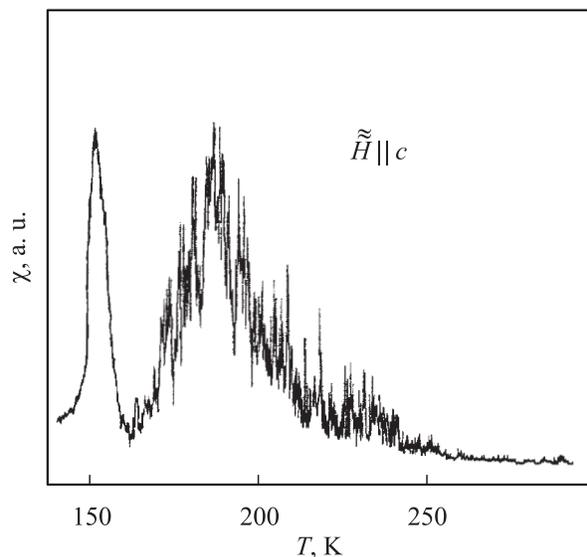
На рис. 1 приведены температурные зависимости  $M$  (измерена в магнитном поле 90 kA/m параллельно оси  $c$  кристалла),  $\chi$  (модули-

рующее поле амплитудой 100 А/м направлено параллельно плоскости  $a-b$  кристалла с точностью несколько градусов) и  $R$  для монокристалла  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ . Видно, что пики восприимчивости  $\chi$ , наблюдаемые в области температур 150 и 200 К, совпадают соответственно с минимумом и максимумом резистивности  $R$ , а на зависимости  $M(T)$  наблюдаются скачок намагниченности в области температуры 150 К и резкий спад намагниченности в области  $T_C \approx 208$  К. Согласно фазовой диаграмме системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [1] для  $x = 0.125$  при температурах  $T < 140$  К, образец находится в состоянии ферромагнитного изолятора FM/I, где наблюдается орбитальное и зарядовое упорядочение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [1,7]. При этом, как видно из рис. 1,  $\chi$  — минимальна, а  $R$  и  $M$  — велики. Пик восприимчивости при  $T \approx 150$  К соответствует магнитному переходу FM/I  $\leftrightarrow$  CA/I (ферромагнитное изолирующее — скошенное антиферромагнитное состояние) и структурному фазовому переходу в пределах орторомбической фазы  $O'' \leftrightarrow O'$  [1,7]. Отметим, что в области  $O'$  фазовой диаграммы наблюдаются большие ян-теллеровские деформации октаэдров  $\text{MnO}_6$ , а в областях  $O''$  и  $O$  — малые [7]. Так как примененная нами методика фактически фиксирует колебания ферромагнитного момента в образце при воздействии переменного магнитного поля, то максимум  $\chi(T)$  свидетельствует о минимальном значении поля магнитной анизотропии в этом диапазоне температур. Очевидно, что в области FM/I „источником“ поля магнитной анизотропии является орбитальное упорядочение, а в области парамагнитного изолятора PM/I — ян-теллеровские искажения. Широкий по температуре и большой по амплитуде пик восприимчивости, по-видимому, соответствует минимуму орбитального упорядочения и минимуму ян-теллеровских искажений и, следовательно, минимуму поля магнитной анизотропии. При этом, как видно из рис. 1, намагниченность  $M$  остается все еще большой и только небольшое скачкообразное уменьшение  $M$  может говорить, скорее, о скошенной ферромагнитной, чем о скошенной антиферромагнитной фазе [1]. В то же время резкое падение сопротивления и минимальное значение  $R$  свидетельствуют о появлении большого числа носителей, что также является следствием делокализации носителей и соответствует разрушению орбитального и зарядового упорядочения [1,7].

Второй пик  $\chi(T)$  („высокотемпературный“) связан с переходом в парамагнитное изоляторное состояние ( $T_C \approx 208$  К). Видно, что в области  $T_C$  наблюдаются осцилляции восприимчивости, которые с увеличением температуры уменьшаются, но наблюдаются до температуры 270 К, где,

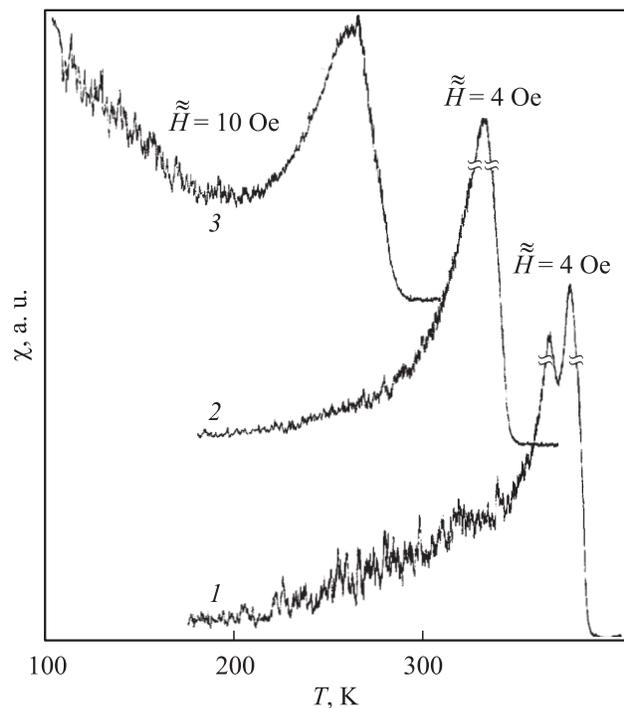
как следует из фазовой диаграммы, имеет место структурный фазовый переход  $O' \rightarrow O$ . На вставке рис. 1 показан участок зависимости  $\chi(T)$ , записанный при амплитуде модуляции 320 А/м, что позволило более отчетливо наблюдать упомянутые осцилляции. Отметим удивительное и важное обстоятельство: осцилляции  $\chi(T)$  наблюдаются в парамагнитной области далеко за точкой Кюри ( $\Delta T \approx 60$  К). Мы связываем эти осцилляции с ферромагнитными кластерами, которые наблюдаются и в районе  $T_C$ , и в парамагнитной области фазовой диаграммы. Амплитуда и характер осцилляций говорят о том, что ферромагнитные кластеры обладают довольно большим магнитным моментом и их колебания независимы (не синхронизированы). Кроме того, видно, что при приближении к  $T_C$  из области высоких температур амплитуда этих осцилляций и их огибающая возрастают, а это значит, что количество кластеров и их суммарный магнитный момент увеличиваются. Видимо, и в районе  $T_C$  наблюдается магнитно-неоднородное состояние и сосуществуют области ферромагнитного металлического и парамагнитного изоляторного состояний. С увеличением температуры происходит рост объемной доли неферромагнитной фазы, что приводит к росту сопротивления, и на пике зависимости  $R(T)$  происходит смена металлического типа проводимости (превалирует спин-поляризованный дрейф носителей) на полупроводниковый (превалирует активационный тип проводимости). Температура пика резистивности  $T_{ms}$  соответствует порогу перколяции, когда отдельные магнитные кластеры объединяются и образуют непрерывные пути для протекания носителей тока (ФМ-матрицу) при понижении температуры и „развал“ ФМ-матрицы на отдельные ФМ-кластеры при повышении температуры [3]. Отметим, что магнитная неоднородность может создаваться и различной степенью ФМ упорядочения (с различной степенью коллинеарности магнитных моментов).

Изменение направления модулирующего поля на перпендикулярное (т.е., приблизительно параллельно оси  $c$  кристалла) практически не изменило характера зависимости  $\chi(T)$  исследуемого монокристалла. На рис. 2 для нового направления модулирующего поля приведена зависимость  $\chi(T)$ , полученная при той же амплитуде поля, что и на вставке рис. 1 (320 А/м). Видно, что в области  $T_C$  также наблюдаются осцилляции восприимчивости, которые с увеличением температуры уменьшаются, но также наблюдаются до температуры  $\approx 270$  К. Однако амплитуда большого низкотемпературного пика уменьшилась на порядок. Такое поведение  $\chi(T)$  можно объяснить, если предположить, что



**Рис. 2.** Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  монокристаллического образца состава  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  для направления модулирующего поля, перпендикулярного представленному на рис. 1 (амплитуда модуляции 320 А/м, направление — параллельно оси  $c$  кристалла).

вектор спонтанного ферромагнитного момента имеет одно или несколько выделенных направлений по отношению к кристаллографическим осям кристалла; и в первом случае направление модулирующего поля было таким, что его взаимодействие с магнитным моментом было большим, а во втором — малым. Прецизионные измерения показали, что минимальная амплитуда низкотемпературного пика  $\chi(T)$  наблюдается при направлении модулирующего поля под углом  $30^\circ$  к оси  $c$  кристалла. Таким образом, можно сделать вывод о том, что спонтанный ферромагнитный момент в данном монокристалле направлен под углом  $30^\circ$  к оси  $c$ . В то же время, как показывают наши измерения (см. рис. 2 и вставку на рис. 1), в районе  $T_C$  осцилляции  $\chi(T)$  имеют практически одинаковую амплитуду для обоих направлений модулирующего поля, что подтверждает нашу точку зрения о случайном распределении в пространстве магнитных моментов кластеров, существующих далеко по температуре в парамагнитной области кристалла.



**Рис. 3.** Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  керамических образцов состава  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  при различных  $x$ : 0 (1); 0.05 (2); 0.1 (3).

Существование ФМ-кластеров выше точки Кюри подтверждается экспериментами по рассеянию нейтронов и измерению магнитной восприимчивости. В работах [1,8] наблюдали аномалии  $\chi(T)$  в парамагнитной области: отклонение экспериментальной кривой  $1/\chi$  от закона Кюри–Вейсса, что связывается с существованием ФМ-кластеров.

Аналогичные осцилляции  $\chi$  наблюдались нами на керамике состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  при  $0 \leq x \leq 0.1$  после отжига  $1500^\circ\text{C}$  в течение 2 h (рис. 3). Следует отметить, что после первоначального спекания этих же образцов при  $1170^\circ\text{C}$  в течение 24 h на зависимостях  $\chi(T)$  никаких осцилляций не наблюдалось. Как видно из рис. 3, последовательное замещение ионов Mn ионами Fe приводит к снижению точки

Кюри от 366 К ( $x = 0$ ) до 336 К ( $x = 0.05$ ) и 293 К ( $x = 0.1$ ), что, естественно, связано с нарушением обменных взаимодействий ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  при частичном замещении их ионами Fe. Появление осцилляций  $\chi$  мы связываем с появлением магнитных образований (кластеров), которые могут существовать на межфазных границах ферромагнитной–антиферромагнитной фаз как внутри зерен, так и на межзеренных границах. Отметим, что в работах [9,10] обнаружены существование размерно-распределенных кластеров при частичном замещении ионов Mn ионами Fe и наличие конкуренции между ферромагнитным и антиферромагнитным характером взаимодействия в кластерах.

1. Температурные зависимости сопротивления монокристаллического образца состава  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$  имеют два экстремума, совпадающие по температуре с пиками магнитной восприимчивости. Низкотемпературный пик  $\chi(T)$  для монокристалла La–Sr системы связан с разрушением орбитального и зарядового упорядочения и увеличением числа носителей (соответствует минимуму  $R(T)$ ), в то время как высокотемпературный пик соответствует исчезновению обменных взаимодействий и разрушению самопроизвольной намагниченности (точка Кюри).

2. Осцилляции  $\chi(T)$  монокристалла в области высокотемпературного пика ( $T_C$ ), которые наблюдаются и в парамагнитной области фазовой диаграммы, обусловлены, по-видимому, существованием магнитных кластеров.

3. Осцилляции  $\chi(T)$  в керамических образцах связываются с магнитными образованиями, которые могут существовать на межфазных границах (ферро-антиферромагнитная фазы) внутри зерен и/или на межзеренных границах.

## Список литературы

- [1] *Paraskevopoulos M., Mayr F., Hemberger J., Loidl A., Heichele R., Maurer D., Muller V., Mukhin A.A., Balbashov M.A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 3993.
- [2] *Millis A.J., Shraiman B.I., Mueller R.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 175.
- [3] *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 833.
- [4] *Демин Р.В., Королева Л.И.* // ФГТ. 2004. Т. 46. В. 6. С. 1051.

- [5] Сухоруков Ю.П., Лошкарева Н.Н., Ганишина Е.А., Кауль А.Р., Горбенко О.Ю., Мостовщиков Е.В., Телегин А.В., Виноградов А.Н., Родин И.К. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 7. С. 1203.
- [6] Горбенко О.Ю., Демин Р.В., Кауль А.Р., Королева Л.И., Шимчак Р., Шимчак Г., Барон М. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 7. С. 1217.
- [7] Nojiri H., Kaneko K., Motokawa M., Hirota K., Endoh Y., Takahashi K. // Phys. Rev. B 1999. V. 60. N 6. P. 4142.
- [8] De Teresa J.M., Ibarra M.R., Algarabel P.A., Ritter C., Marquina C., Blasco J., Garcia J., de Moral A., Arnold Z. // Nature. 1997. V. 386. P. 256.
- [9] Pissas M., Kallias G., Devlin E., Simopolous A., Niarches D. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 5770.
- [10] Jian-Wang Cai, Cong Wang, Bao-Shen, Jian-Gao Zhao, Barandiaran J.M. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 1727.