

# Особенности акустических и магнитных свойств манганитов лантана состава $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$

© Х.Г. Богданова, А.Р. Булатов, В.А. Голенищев-Кутузов, Л.В. Елохина\*, А.В. Капралов, А.В. Королев\*, Э.А. Нейфельд\*, М.М. Шакирзянов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук, 420029 Казань, E-mail: [acustica@dionis.kfti.knc.ru](mailto:acustica@dionis.kfti.knc.ru)

\* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 9 апреля 2002 г.)

Приведены результаты измерений акустических, магнитных и электрических свойств и данные рентгеновского микроанализа монокристаллического образца  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ . Для акустических исследований использовался импульсный акустический спектрометр с частотой заполнения импульсов 770 МГц. Обнаружены аномалии коэффициентов затухания и скорости звука вблизи 300, 200 К и температуры Кюри  $T_c = 283$  К, где существует эффект колоссального магнитосопротивления.

Подтверждено влияние поля на магнитную текстуру манганитов лантана при охлаждении ниже  $T_c$ , которое ранее наблюдалось на образцах другого состава. Кроме того, обнаружен участок аномального поведения магнитной восприимчивости для незакрепленного образца. Обнаружено значительное уменьшение сопротивления ниже  $T_c$ , имеющие гистерезисный характер в области 200–180 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-16440).

Интерес к изучению манганитов лантана связан, прежде всего, с обнаруженным в них эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС) при комнатной температуре [1]. Вскоре выяснилось, что КМС в этих веществах сосуществует с особенностями не только электрических и магнитных, но также структурных свойств. Это стимулировало их изучение различными экспериментальными методиками [1–4], в том числе и акустическими [5–9]. Наибольшее внимание было уделено манганитам состава  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $0.16 \leq x \leq 0.18$ ), которые обладают максимальными значениями КМС. Однако, несмотря на значительное количество исследований, до сих пор нет полной ясности о природе КМС и характере температурных аномалий электрических, магнитных и упругих характеристиках данных материалов. В частности, известные по литературе соотношения температур и композиций для магнитных и структурных переходов существенно различаются, что может найти объяснение как в методиках синтеза образцов, так и в использовании, как правило, измерений одной или двух характеристик этих материалов.

Как показали наши предварительные исследования, кристалл с  $x = 0.175$  обладает рядом акустических аномалий в окрестности температур 305, 290 и 220 К [9]. Нами усовершенствована методика акустических измерений на частотах 700–800 МГц, что позволило более точно идентифицировать ранее обнаруженные аномалии, а также изучить их поведение в приложенном магнитном поле.

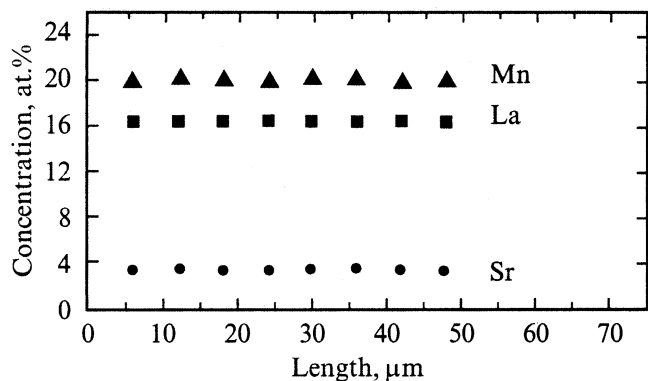
Прежде чем искать объяснение этим особенностям, следовало выяснить, не связаны ли они с какими-либо

аномалиями других (структурных, магнитных, электрических) свойств исследуемого образца по сравнению с литературными данными. С этой целью на нем были проведены рентгеновский спектральный микроанализ химического состава, а также магнитные и электрические измерения, результаты которых сравнивались с литературными данными, полученными на образцах манганитов того же состава.

Рентгеновский микроанализ использовался как метод обнаружения неоднородностей с размерами от  $1 \mu\text{m}$  и более, присутствие которых могло бы стать причиной обнаруженных акустических аномалий. Полученный отрицательный результат означает, что их объяснение следует связывать со свойствами вещества манганитов, а не с индивидуальными особенностями исследуемого образца. Совпадение результатов электрических и магнитных измерений с литературными данными также свидетельствует о том, что по своим индивидуальным свойствам наш образец мало отличается от тех, которые исследовались другими авторами.

## 1. Данные рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов исследуемого образца

Монокристалл манганита лантана состава  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  выращен в МЭИ методом зонной плавки оптическим пучком в группе А.М. Балбашова. Согласно фазовой диаграмме [10], кристаллическая структура лантан-стронциевых манганитов слегка отли-



**Рис. 1.** Локальные значения концентраций La, Sr и Mn в at.%, полученные при сканировании поверхности образца электронным пучком.

чается от кубической. Ранее предполагалось, что ниже температуры  $T = 200$  К эти искажения соответствуют орторомбической симметрии, выше — ромбоэдрической. Имеются также данные (см., например, [10]), что обе фазы состоят из мелких двойников с различной ориентацией указанных искажений. Такое двойникование обеспечивает восстановление кубической симметрии для образца в целом, которая и проявляется при стандартном рентгеноструктурном анализе.

Рентгеноспектральный микроанализ химического состава по La, Sr и Mn проводился на микроанализаторе „Superprobe-733“ фирмы JEOL. Он позволяет фиксировать неоднородности химического состава, если их размеры превышают  $1 \mu m$ , что значительно меньше длины волны ультразвука ( $\lambda = 5 \mu m$ ) для частоты 770 МГц. Ни по одному из перечисленных элементов такие неоднородности выявить не удалось. На рис. 1 приведен пример концентрационных профилей, полученных при сканировании поверхности образца. Для повышения точности сканирование осуществлялось перемещением образца относительно электронного луча, возбуждающего характеристическое рентгеновское излучение. Таких сканов с различных участков поверхности получено несколько десятков, и никаких отклонений от зависимостей, представленных на рис. 1, ни разу не было обнаружено.

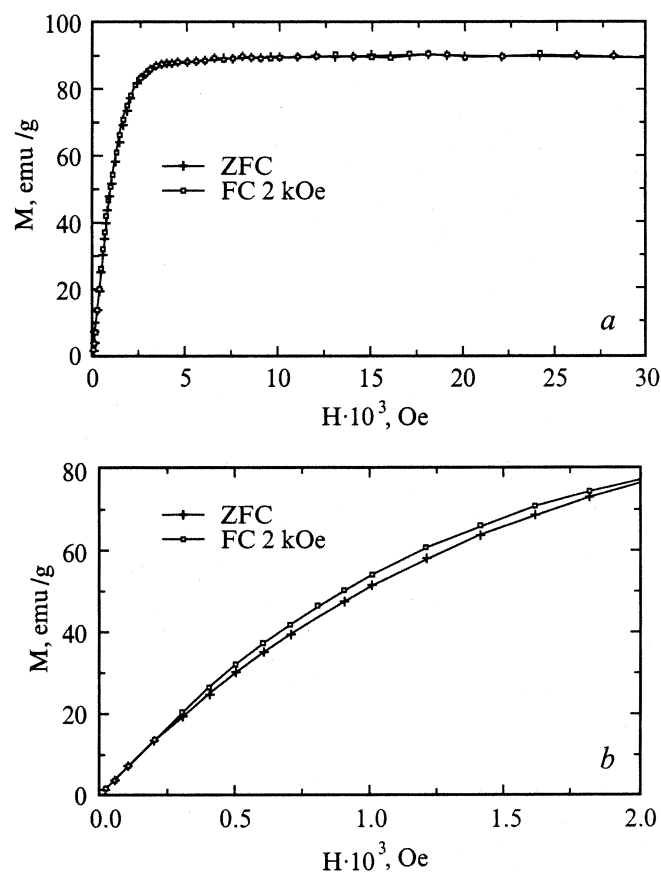
Полученные данные свидетельствуют о том, что исследуемый образец по отношению к ультразвуку с частотой 770 МГц должен вести себя как однородный кубический монокристалл.

## 2. Результаты магнитных и электрических исследований

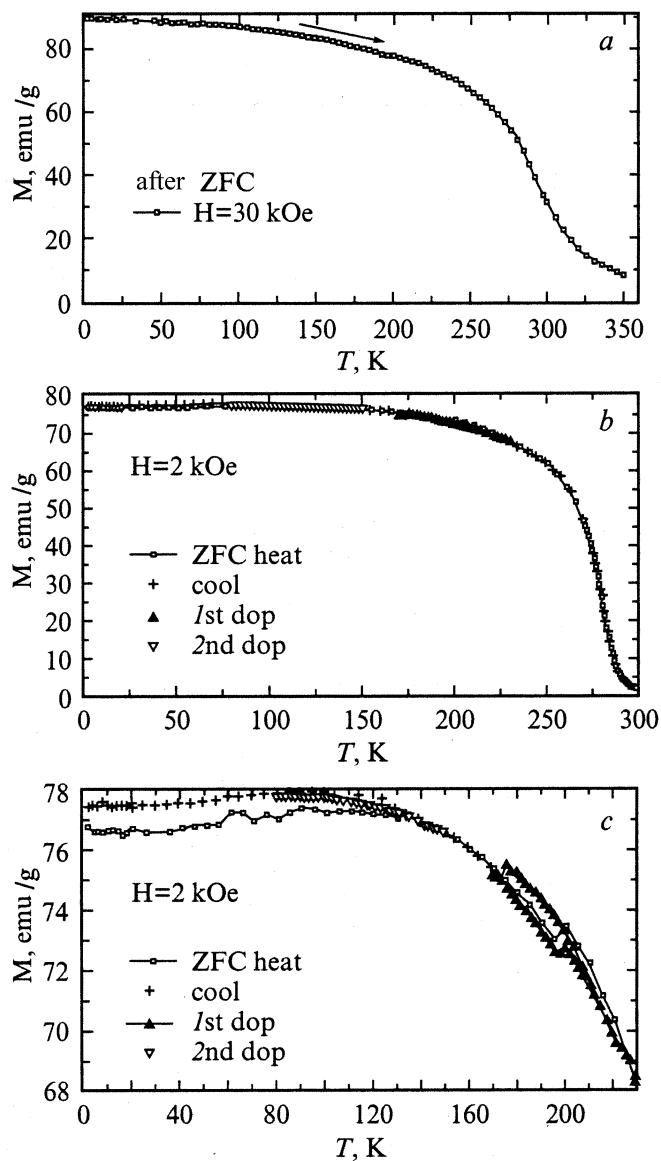
Магнитные исследования проводились на SQUID-магнитометре фирмы Quantum Design, позволяющем измерять магнитные моменты с точностью до 0.01.

Измерения проводились на незакрепленном образце  $La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3$  весом 6.06 mg. На рис. 2 представлены кривые намагничивания, снятые при  $T = 2$  К после охлаждения в нулевом магнитном поле и в поле  $H = 2$  kOe. В увеличенном масштабе они приведены на рис. 2, b. Их различие имеет следующие особенности: 1) скорость намагничивания максимальна в полях  $H \approx 1$  kOe; 2) намагниченность значительно превышает остаточную намагниченность, которая в масштабе рис. 2, b не видна; 3) характер намагничивания не сказывается на величине намагниченности насыщения  $M_S$  (в пределах погрешности  $M_S$  одинакова для обеих кривых); 4) это различие сохраняется при перемагничивании (гистерезис перемагничивания в масштабе рис. 2, b не проявляется).

Различие кривых  $M(T)$  для образцов, охлажденных в поле  $H = 2$  kOe и при  $H = 0$ , означает, что во втором случае возникает магнитная текстура, которая в силу свойства 3) обусловлена разбросом осей легкого намагничивания, а не температур  $T_c$ . Приложение поля  $H = 2$  kOe при температуре  $T > T_0$  блокирует (по-видимому, полностью) образование такой текстуры. Далее будет показано, что температура  $T_0 = 140$  К.



**Рис. 2.** Кривая намагничивания незакрепленного монокристаллического образца  $La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3$  при температуре  $T = 2$  К. b — ее участок в поле  $H \approx 2$  kOe в увеличенном масштабе.



**Рис. 3.** Температурные зависимости намагниченности исследуемого образца в магнитном поле  $H = 30$  (a), 2 kOe (b), кривая  $M(T)$  в поле  $H = 2$  kOe в увеличенном масштабе (c).

По величине  $M_S$  (рис. 2, a) вычислен средний магнитный момент, приходящийся на один атом Mn,

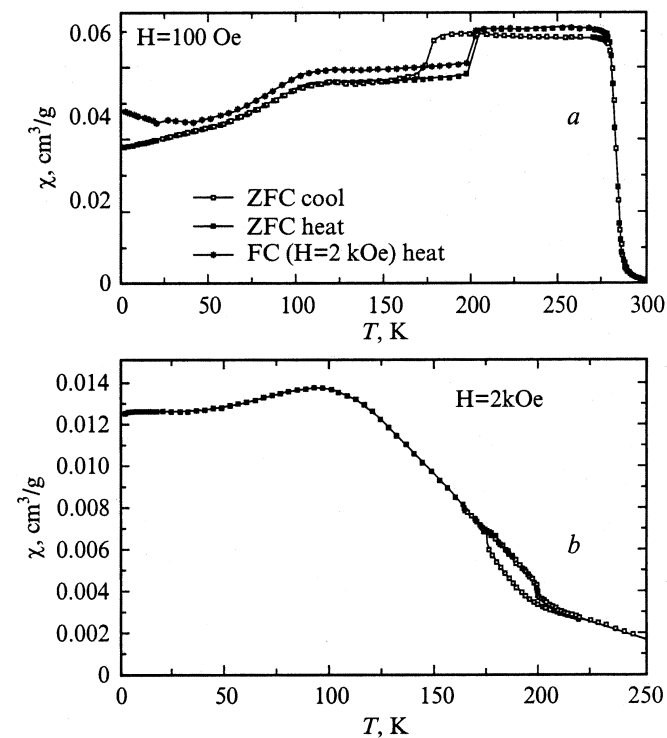
$$\mu_{Mn} = (3.80 \pm 0.04)\mu_B, \quad (1)$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора. Это значение в пределах погрешности согласуется с величиной  $\mu_{Mn} = 3.825\mu_B$ , полученной из соображений, что 82.5% атомов Mn с валентностью 3+ должны иметь  $\mu_{Mn} = 4\mu_B$ , а для остальных 17.5% с валентностью 4+ величина  $\mu_{Mn} = 3\mu_B$ . Полученное согласие свидетельствует об очень высоком качестве образца (отсутствии магнитных примесей, отклонений от стехиометрии по кислороду и др.).

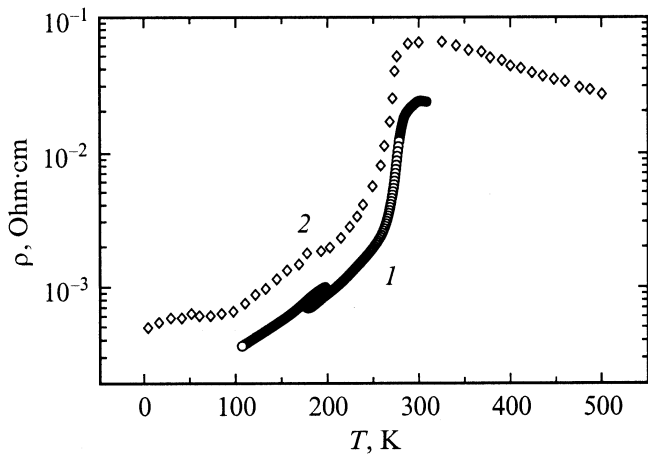
Температурные зависимости намагниченности  $M(H, T)$ , снятые при  $H = 30$  и 2 kOe, представлены на

рис. 3. Поскольку поле насыщения для исследуемого образца превышает 5 kOe (рис. 2, a), низкополевая кривая  $M(H, T)$  (рис. 3, b) соответствует неоднородно намагниченному состоянию. Ниже температуры  $T = 140$  K она расщеплена, как показано на рис. 3, b и c в более крупном масштабе. Ее верхний участок (крестики) соответствует  $M(H, T)$  образца, охлажденного в поле  $H = 2$  kOe (рис. 3, c). Нижний участок (квадраты) — в поле  $H = 0$ , т.е. указанное расщепление обусловлено магнитной текстурой за счет разброса осей легкого намагничивания, о которой говорилось выше. Движение по нижнему участку кривой  $M(H, T)$  (квадраты) обратимо при смене нагрева на охлаждение, если нагрев осуществлялся до температур  $T < 140$  K. При нагреве выше 140 K происходит переключение на верхнюю кривую (крестики). Это означает, что температура  $T_0 = 140$  K и есть температура, выше которой поле  $H = 2$  kOe блокирует образование магнитной текстуры.

На низкополевой ( $H = 2$  kOe) зависимости  $M(H, T)$  имеется еще участок с гистерезисом в интервале температур  $175 < T < 215$  K. Согласно фазовой диаграмме [10], он соответствует сосуществованию фаз с орторомбической и ромбоэдрической структурами. Его подавление магнитным полем  $H = 30$  kOe (рис. 3, a) означает, что эти фазы различаются константами магнитной анизотропии, а не намагниченностями насыщения и температурами  $T_c$ .



**Рис. 4.** Зависимость действительной части магнитной восприимчивости от температуры в магнитных полях  $H = 0.1$  (a) и 2 kOe (b).



**Рис. 5.** Температурная зависимость электросопротивления исследуемого образца  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ . 1 — наши данные, 2 — данные из [2].

Приложение переменного магнитного поля на частоте 80 Hz с амплитудой 4 Oe позволило измерить магнитную восприимчивость  $\chi = \partial M / \partial H$  исследуемого образца при различных значениях постоянного магнитного поля  $H$ . На рис. 4, *a* приведена температурная зависимость  $\chi(H, T)$  при  $H = 100$  Oe. Видно различие в поведении  $\chi(T)$  образцов, охлажденных в нулевом поле и при  $H = 2$  kOe, а также температурный гистерезис, соответствующий переходу между орторомбической и ромбоэдрической фазами. В магнитном поле  $H = 2$  kOe (рис. 4, *b*) различие в  $\chi(T)$  для образцов, охлажденных в нулевом поле и поле  $H = 2$  kOe, уже не видно, но температурный гистерезис еще сохранился. Наиболее существенной особенностью этой кривой следует считать падение  $\chi(T)$  с ростом  $T$  на участке от 100 до 250 K. Такое поведение  $\chi(T)$  для ферромагнетика считается аномальным, так как при намагничивании вдоль легкого направления  $\chi(T)$  должно расти, а вдоль трудного направления — не зависеть от  $T$ . Для выяснения природы обнаруженной аномалии требуются дополнительные исследования.

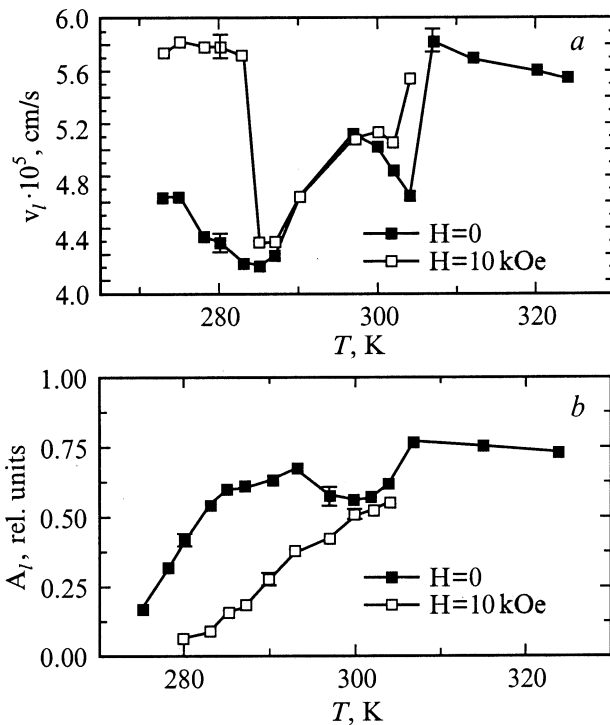
Кривые  $\chi(T)$  обычно используются для определения температуры Кюри  $T_c$  по положению максимумов. На исследуемом образце такие максимумы формируются при  $H > 0.5$  kOe. В более слабых полях этому препятствует доменная структура. Экстраполяция положений этих максимумов на нулевое поле дала значение  $T_c = 282$  K, что соответствует фазовой диаграмме, приведенной в [10].

Электросопротивление и магнитосопротивление относятся к наиболее подробно изученным свойствам манганитов лантана, в том числе и исследуемого нами состава  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  [2]. Мы решили измерить электросопротивление нашего образца  $\rho(T)$ , чтобы убедиться, что у него нет существенных отличий в электрических свойствах от образцов, исследовавшихся другими авторами. На рис. 5 приведены кривые  $\rho(T)$  в температурном

интервале от 100 до 300 K. На нашей кривой хорошо виден участок температурного гистерезиса в области перехода между орторомбической и ромбоэдрической фазами, присутствующий на кривых  $M(T)$  (рис. 3, *c*) и  $\chi(T)$  (рис. 4).

### 3. Результаты акустических исследований

Были выполнены измерения скорости и амплитуды продольных и поперечных ультразвуковых волн в образце манганита лантана  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ , имеющего вид прямоугольного параллелепипеда размером  $4.85 \times 8.2 \times 7.9$  mm, торцы которого были плоскопараллельны с точностью до нескольких угловых секунд. Грани образца перпендикулярны осям [100], [010], [001] с точностью до  $0.5^\circ$ . Ультразвуковые волны в виде коротких импульсов ( $\tau \sim 0.5 \mu\text{s}$ ) распространялись вдоль оси [100] образца. Использование стабилизации температуры с точностью до 0.5 K и уменьшение температурного шага в диапазоне 350–150 K позволило обнаружить ряд дополнительных изменений в акустических параметрах  $v$  и  $A$  ( $v$  — скорость,  $A$  — амплитуда ультразвуковой волны) по сравнению с данными, приведенными в [9]. Измерения скорости и затухания проводились во внешнем поле  $H = 0$  и 10 kOe и выполнялись по времени прихода на детектор и интенсивности первого импульса, прошедшего через систему пьезопреобразователь-



**Рис. 6.** Температурные зависимости скорости (*a*) и амплитуды (*b*) продольных акустических импульсов.

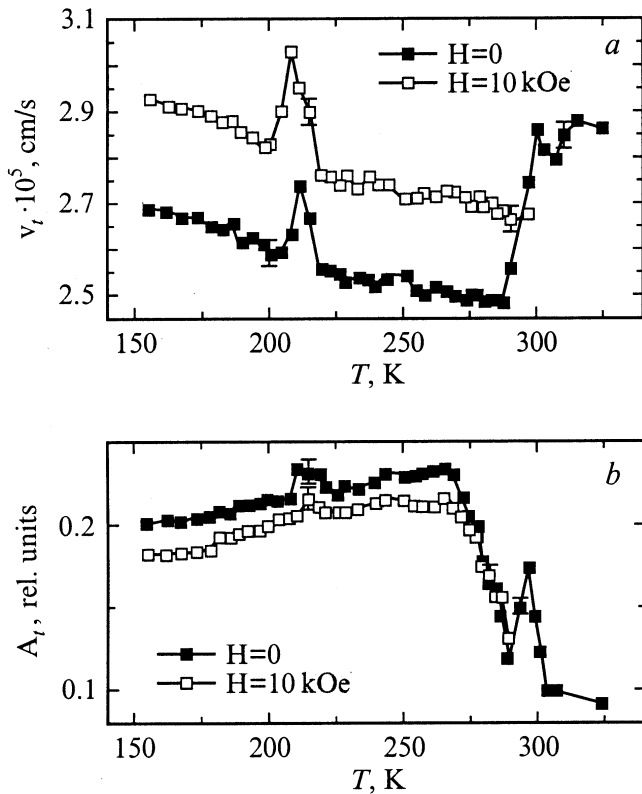


Рис. 7. Температурные зависимости скорости (а) и амплитуды (б) поперечных акустических импульсов.

образец-пьезопреобразователь. Как следует из характера кривых (рис. 6, 7), отображающих температурные зависимости скорости продольных  $v_l$  и поперечных  $v_t$  волн, их величины начинают возрастать в интервале 320–308 К. В интервале 305–297 К наблюдался первый минимум в значении  $v_l$  и  $v_t$ . Значения амплитуд  $A_l$  и  $A_t$  в этом диапазоне соответствуют изменениям в скорости: с увеличением скорости возрастают амплитуды, и наоборот. Приложение магнитного поля ( $H = 10$  kOe) практически не влияло на значения скорости и амплитуды акустических импульсов.

Второй минимум в скоростях  $v_l$  и  $v_t$  наблюдался в интервале температур 297–275 К с центром вблизи 283 К. Приложение магнитного поля в этом интервале приводило к увеличению акустической жесткости образца. Одновременно, начиная с 310 К, импульс продольной волны начал разделяться на два. Первый из них с амплитудой  $A_l$  соответствовал продольной волне, а второй ( $A_t$ ) — поперечной волне. С понижением температуры до 270 К значение  $A_t$  возрастало, а значение  $A_l$  — падало. Приложение магнитного поля приводило к значительному уменьшению  $A_l$  и несколько увеличивало  $A_t$ .

При дальнейшем уменьшении температуры до 220 К наблюдалось плавное возрастание скорости и амплитуды поперечной волны. Аномалии в значениях  $v_t$  и  $A_t$  установлены также в области температур 220–200 К.

Влияние магнитного поля на скорость и затухание в интервалах 305–297 К и 220–190 К было небольшим. Следует отметить, что изменения в скорости и затухании в интервалах 305–297 К и 220–190 К имели гистерезисный температурный характер. В то же время в интервале 295–275 К гистерезис в значениях  $v_l$  и  $v_t$  не наблюдался.

Совместный анализ температурных акустических аномалий, результатов магнитных и электрических измерений позволил сделать однозначный вывод о том, что в окрестностях температур 305 и 210 К в образце с  $x = 0.175$  происходит структурный фазовый переход первого рода. Принадлежность этих переходов к фазовому переходу первого рода подтверждается температурным гистерезисом в скоростях и затухании ультразвуковых волн (305 и 210 К) и намагниченности ( $175 \leq T \leq 215$  К). Именно эти температурные области структурных фазовых переходов проявляются как пиковые значения КМС [2]. Различие в характере переходов состоит в том, что первый из них (305 К) возникает выше  $T_c$  в парамагнитной фазе, а второй (210 К) — в ферромагнитной фазе.

В большинстве исследований именно переход вблизи 220 К относят к структурному переходу из ромбоэдрической к орторомбической симметрии. Однако наши результаты показывают, что и вблизи 305 К происходят какие-то значительные изменения в структуре. Скорее всего, они связаны с температурной близостью к магнитному переходу ( $T_c = 283$  К). В любом случае требуется дополнительное изучение с привлечением других экспериментальных методов.

Возникновение ферромагнитного упорядочения ниже  $T_c$  является причиной трансформации продольной акустической моды в магнитоупругую моду. Резкое затухание продольной моды ниже  $T_c$  находит объяснение в магнотонно-фононном механизме поглощения [11], по которому затухание только для продольных волн пропорционально квадрату частоты. Различие во влиянии магнитного поля на продольную и магнитоупругую моды позволило сделать вывод о том, что их преобразование происходит на передней грани образца, а не во всем объеме, что вполне согласуется с предложенным ранее механизмом трансформации акустических волн в ферромагнетиках [12].

Таким образом, выполненные комплексные исследования подтверждают модель [13], по которой выше  $T_c$  существует сильное электрон-решеточное взаимодействие за счет орбитального упорядочения  $3d$  электронов ионов  $Mn^{3+}$ . Именно за счет этого взаимодействия происходит уменьшение скорости и амплитуды акустических волн. Ниже  $T_c$  электрон-решеточное взаимодействие подавляется упорядоченной системой спинов. Это спин-решеточное взаимодействие является причиной аномального затухания и смягчения акустических мод вблизи  $T_c$ .

## Список литературы

- [1] R.M. Kusters, D.A. Singleton, D.A. Keen, R. McGreeve, W. Hayes. *Physica* **155**, 362 (1989).
- [2] A. Urushibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, Gt. Kido, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **51**, 20, 14 103 (1995).
- [3] B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dubzinski, P.W. Klamut, J.E. Siewenie, O. Chmaissem, J. Shaffer, C.W. Kimball, J.D. Jorgensen, S. Short. *Phys. Rev. B* **60**, 10, 7006 (1999).
- [4] Н.Н. Лошкарева, Р.П. Сухорунов, Э.А. Нейфельд, В.Е. Архипов, А.В. Королев, Я.М. Муковский, Д.А. Шулятев. *ЖЭТФ* **117**, 2, 440 (2000).
- [5] Ю.П. Гайдуков, Н.П. Данилова, А.А. Мухин, А.М. Балбашов. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 2, 141 (1998).
- [6] T.W. Darling, A. Migliori, E.G. Moshopoulon, A. Trugman, J.J. Neumeier, J.L. Sarrao, A.R. Bishop, J.D. Thomson. *Phys. Rev. B* **57**, 9, 5093 (1998).
- [7] H. Fujishiro, M. Ikebe, Y. Konno, T. Fukase. *J. Phys. Soc. Japan* **66**, 12, 3703 (1997).
- [8] Ch. Zhu, R. Zheng. *Phys. Rev. B* **59**, 17, 11 169 (1999).
- [9] X.Г. Богданова, А.Р. Булатов, В.А. Голенищев-Кутузов, М.М. Шакирзянов. *ФТТ* **43**, 1512 (2001).
- [10] M. Parashevorolos, F. Magz, J. Hunberger, A. Loid, R. Heichele, D. Maurer, V. Muller, A.A. Murkin, A.M. Balbashov. *J. Phys. Cond. Matter* **12**, 3993 (2000).
- [11] Дж. Таккер, В Ремптон. *Гиперзвук в физике твердого тела*. Мир, М. (1975).
- [12] Е.А. Туров, А.А. Луговой. *ЖЭТФ* **50**, 903 (1980).
- [13] J.D. Lee, B.I. Min. *Phys. Rev. B* **55**, 18, 12 454 (1997).