

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 La_2O_3 , SrCO_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 марки ЧДА. Синтезирующий отжиг проводили при 900°C (22 h), затем после тщательного перетирания и прессования в таблетки образцы спекали при температуре 1170°C (24 h) и дополнительно отжигали при температуре 1500°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 NiK_α) 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°C) и $a = 0.55110$ – 0.55150 nm, $c = 0.13368$ – 0.13364 nm (отжиг при 1500°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 ~ 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

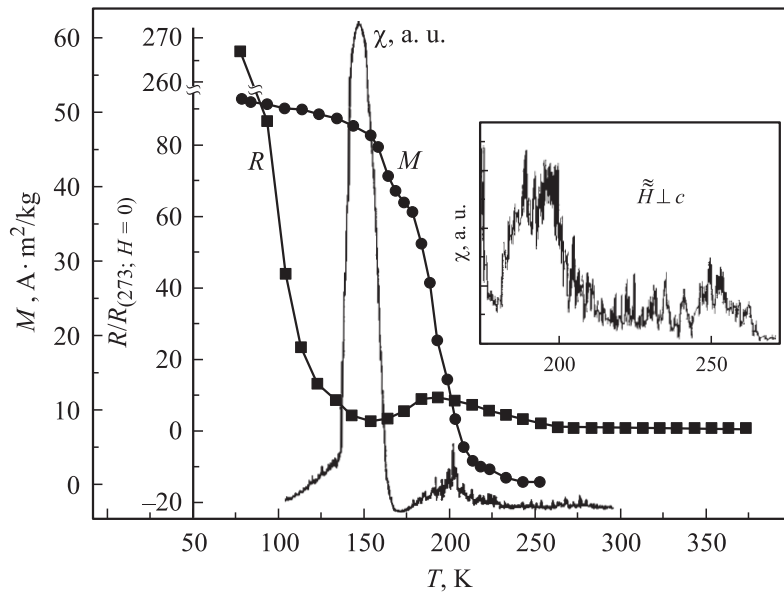


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности M , относительного сопротивления R/R_{273K} и начальной магнитной восприимчивости χ (амплитуда модуляции 100 A/m, направление — параллельно плоскости $a-b$ кристалла) монокристаллического образца состава $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_{0.3}$. На вставке показаны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

исследованы восприимчивость χ , 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), χ (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 χ , 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 Mn^{3+} и Mn^{4+} [1,7]. При этом, как видно из рис. 1, χ — 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 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 ≈ 270 К. Однако амплитуда большого низкотемпературного пика уменьшилась на порядок. Такое поведение $\chi(T)$ можно объяснить, если предположить, что

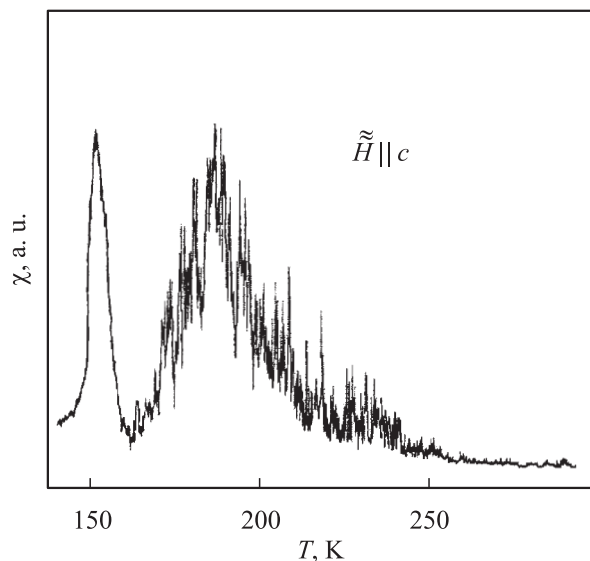


Рис. 2. Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости χ монокристаллического образца состава $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ для направления модулирующего поля, перпендикулярного представленному на рис. 1 (амплитуда модуляции 320 А/м, направление — параллельно оси c кристалла).

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° к оси c кристалла. Таким образом, можно сделать вывод о том, что спонтанный ферромагнитный момент в данном монокристалле направлен под углом 30° 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.

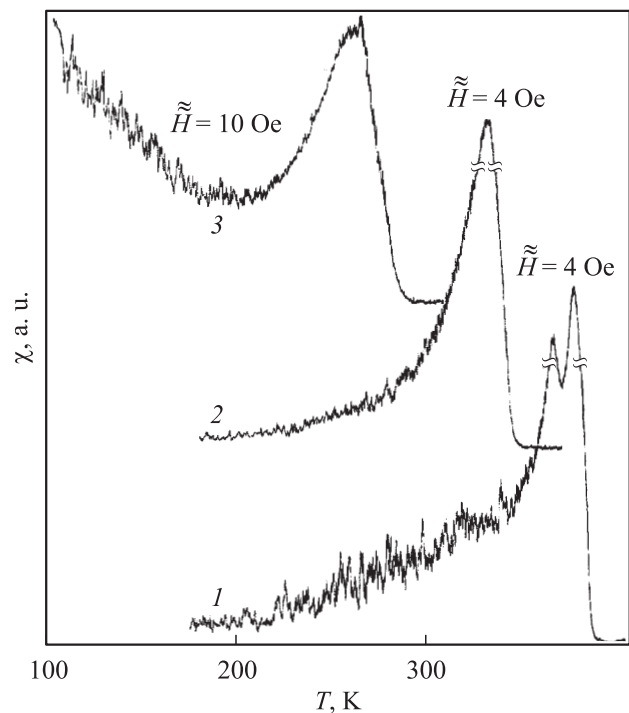


Рис. 3. Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости χ керамических образцов состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при различных x : 0 (1); 0.05 (2); 0.1 (3).

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 χ 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°C в течение 2 h (рис. 3). Следует отметить, что после первоначального спекания этих же образцов при 1170°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 χ 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.