

Влияние дефицита кислорода на магнитные, электрические, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

© Л.И. Королева, Д.М. Заширинский, Т.М. Хапаева, Л.И. Гурский*, Н.А. Каланда**, В.М. Трухан*, Р. Шимчак***, Б. Крзуманска***

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

* Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220072 Минск, Белоруссия

** Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников
Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

*** Институт физики Польской академии наук,
02668 Варшава, Польша

E-mail: koroleva@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2008 г.
В окончательной редакции 21 апреля 2008 г.)

Изучено влияние дефицита кислорода на магнитные и электрические свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$; $\delta = 0, 0.13, 0.2$). В составах с $x = 0$ и $\delta = 0.13, 0.2$ температурная зависимость намагниченности $M(T)$ подчиняется функции Ланжевена с моментом суперпарамагнитных кластеров μ , равным $77 \mu_B$ ($\delta = 0.13$) и $86 \mu_B$ ($\delta = 0.2$) при температурах $25 \leq T \leq 250$ К, за исключением небольшой T -области около 132 К, в которой имеется максимум, характерный для антиферромагнетика LaMnO_3 . У этих составов и у легированных Sr с $\delta \neq 0$ наблюдалось различие между намагниченностями образца, охлажденного в слабом магнитном поле и без поля. Составы с $x = 0.2$ и 0.4 , $\delta = 0.13$ обладают заниженным по сравнению с составом $\delta = 0$ магнитным моментом на формульную единицу при $T = 6$ К и магнитном поле 16 кОе, а также аномальным соотношением температуры Кюри T_C и парамагнитной точки Кюри Θ : $T_C > \Theta$. Намагниченность составов с $x = 0.2$ и 0.4 , $\delta = 0.2$ подчиняется функции Ланжевена с $\mu = 40$ и $130 \mu_B$ соответственно. Удельное электросопротивление образцов с $x = 0.4$ и $\delta = 0.13, 0.2$ более чем на один-два порядка соответственно выше, чем у состава с $x = 0.4$ и $\delta = 0$, что свидетельствует о частичной или полной компенсации акцепторных дефектов (ионов Sr^{2+}) донорными (двухзарядными вакансиями O^{2-}). Перечисленные выше свойства составов с дефицитом кислорода указывают на существование в них изолирующего ферро-антиферромагнитного магнитно-двухфазного состояния. Магнитосопротивление и объемная магнитострикция в образцах с $x = 0.4$ и $\delta = 0, 0.13$ и 0.2 малы: они не превышают 1.4% и $6 \cdot 10^{-6}$ соответственно в магнитном поле 8 кОе. Отсюда был сделан вывод, что нескомпенсированные двухзарядные доноры — вакансии O — находятся в состоянии с антипараллельным расположением спинов и не вызывают образования ферромагнитных кластеров типа ферронов. Роль как компенсированных, так и некомпенсированных двухзарядных доноров заключается в том, что они образуют разорванные связи Mn–O–Mn, приводящие к понижению магнитного момента на формульную единицу в составах с $x = 0.2, 0.4$, $\delta = 0.13$ и переходу к суперпарамагнетизму в составах с $x = 0.2, 0.4$, $\delta = 0.2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-02-81050-Бел_а).

PACS: 75.47.Lx, 75.60.Ej

1. Введение

Известно, что в манганитах $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R — редкоземельный ион, $A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ и др.) величина y не может быть больше 3, так как при $y > 3$ структура перовскита неустойчива и попытки получить составы с $y > 3$ приводят к появлению вакансий в марганцевой и редкоземельной подрешетках [1]. За счет этих вакансий в составе $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta > 0$) происходит переход от антиферромагнетизма, наблюдающегося при $\delta = 0$, к ферромагнетизму при $\delta > 0$ [2]. В то же время влияние дефицита кислорода на магнитные и другие свойства

манганитов практически не исследовано, хотя, по всей видимости, оно должно быть значительным. Например, известно, что полученные методом бестигельной зонной плавки в воздушной атмосфере монокристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ обладают пониженными значениями точек Кюри по сравнению с литературными данными и их отжиг в кислородной атмосфере устраняет этот недостаток.

В настоящей работе проведено исследование влияния дефицита кислорода на магнитные и электрические свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, а также на их магнитосопротивление и магнитострикцию.

2. Получение образцов и техника эксперимента

При приготовлении твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.2$ и 0.4) использовали оксиды металлов La_2O_3 , Mn_2O_3 и карбонат стронция SrCO_3 марки ОСЧ. Термообработку образцов осуществляли в резистивных термоустановках, температура в которых поддерживалась с помощью высокоточного регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась термопарой Pt–Pt/Rh (10%) с точностью ± 0.5 К. Для удаления кристаллизационной влаги исходные химические соединения выдерживали в термоустановке в течение 10 h при температуре 1120 К. Стехиометрическую смесь исходных оксидов металлов и карбоната стронция перемешивали в спирте и сушили при температуре 370 К до полного удаления спирта. Предварительный отжиг осуществляли на воздухе при 1170 К в течение 18 h. Для повышения гомогенизации шихты использовали вторичный помол. Затем порошок прессовали в таблетки диаметром 10 mm и толщиной 4–5 mm под нагрузкой 1500 kg. Синтез образцов осуществляли на воздухе при 1770 К с выдержкой в течение 3 h с последующим охлаждением в режиме выключенной термоустановки.

Исследование характера десорбции-сорбции кислорода лантан-стронциевого манганита, а также получения образцов с требуемым содержанием кислорода проводили на кулонометрическом измерительном комплексе OXYLIT (Senso Tech, ФРГ) при различных парциальных давлениях кислорода (p_{O_2}) в интервале $5 \leq p_{\text{O}_2} \leq 150$ Pa. Признаком достижения равновесия служило совпадение массы образца при одинаковых температурах в процессе подъема и снижения температуры с точностью, соответствующей точности взвешивания ($\pm 3 \cdot 10^{-5}$ g). Массу титруемого кислорода $m(\text{O}_2)$ определяли по величине тока I в соответствии с уравнением $m(\text{O}_2) = IEt$, где E — электрохимический эквивалент кислорода, t — время.

Измерение намагниченности производилось с помощью вибрационного магнитометра (Lake Shore, USA) в полях до 16 kOe и в полях до 50 kOe с помощью СКВИД-магнитометра (Quantum Desing, MPMS-5). Парамагнитная восприимчивость определялась весовым методом с электромагнитной компенсацией. Электросопротивление и магнитосопротивление измерялись стандартным четырехзондовым методом, а магнитострикция — с помощью тензодатчиков.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1–3 показана температурная зависимость намагниченности M составов с $x = 0, 0.2$ и 0.4 системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с различным содержанием кислорода δ в магнитном поле $H = 16$ kOe, на рис. 4 — состава

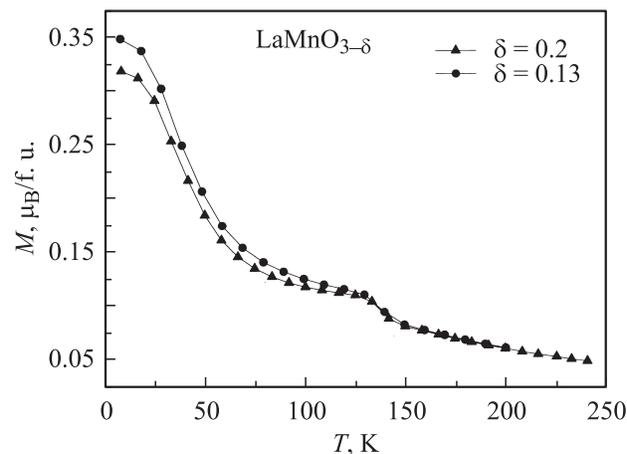


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности составов $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.13, 0.2$) в магнитном поле 16 kOe.

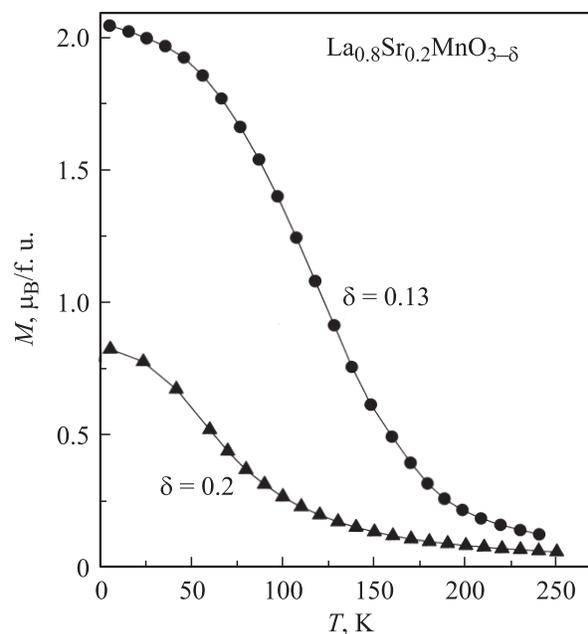


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности составов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.13, 0.2$) в магнитном поле 16 kOe.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{2.8}$ при $H = 50$ и 16 kOe. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости всех изученных составов подчиняется закону Кюри–Вейсса. Парамагнитные температуры Кюри представлены в таблице. Как видно из рис. 1, у составов $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ с $\delta = 0.13$ и 0.2 при температуре $T = 132$ К, совпадающей с температурой Нееля T_N соединения LaMnO_3 [3], наблюдается небольшой максимум, что свидетельствует о присутствии антиферромагнитной (АФМ) фазы в этих составах. Оказалось, что их зависимости $M(T)$ удовлетворительно подчиняются следующему соотношению (за исключением небольшой температурной области

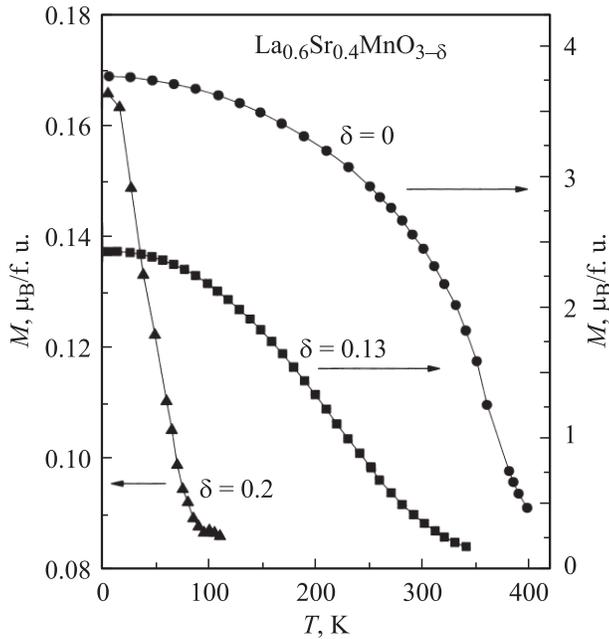


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности составов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0, 0.13, 0.2$) в магнитном поле 16 кОе. Экспериментальная зависимость $M(T)$ состава с $\delta = 0.2$ показана точками; линия соответствует соотношению (1) с моментом кластеров $130 \mu_B$.

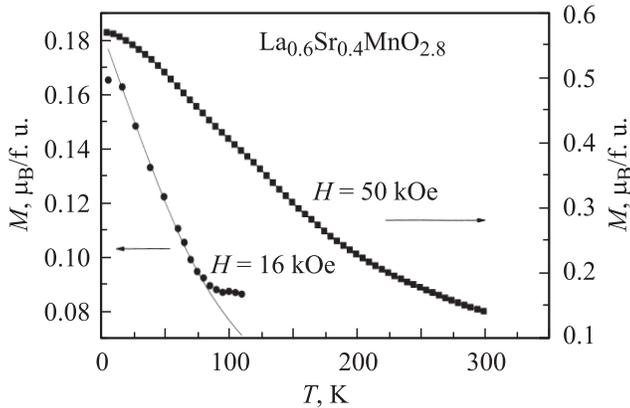


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности составов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{2.8}$ в магнитных полях 16 и 50 кОе.

около T_N):

$$M = M_0 L(\mu H / kT), \quad (1)$$

где

$$L = \text{cth}(\mu H / kT) - kT / \mu H \quad (2)$$

— функция Ланжевена, описывающая в зависимости от H и T намагниченность ансамбля суперпарамагнитных кластеров с моментом $\mu = 77 \mu_B$ (состав с $\delta = 0.13$) и $\mu = 86 \mu_B$ (состав с $\delta = 0.2$), $M_0 = M(T \rightarrow 0)$. Наличие суперпарамагнитных кластеров в указанных составах подтверждается различием намагниченностей образца, охлажденного в слабом магнитном поле (FC-образец)

Магнитные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

δ	Θ , К	T_C , К	$M_{6\text{K}}$, $\mu_B/\text{f.u.}$
$\text{LaMnO}_{3-\delta}$			
0.13	100	—	0.35
0.2	127.4	—	0.32
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$			
0.13	182	201	2.05
0.2	109	—	0.83
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$			
0	348	370	3.77
0.13	300	325	2.43
0.2	91	—	0.17

и без поля (ZFC-образец), как показано на рис. 5. Таким образом, в этих составах наблюдается магнитно-двухфазное состояние (МДФС), при котором ферромагнитные (ФМ) кластеры расположены в АФМ-матрице. Объем ФМ-кластеров занимает всего около 0.1 объема образца, судя по соотношению намагниченностей этих образцов при $T = 6 \text{ K}$ и $H = 16 \text{ kOe}$ (рис. 1) и намагниченности в $4 \mu_B/\text{f.u.}$, которая была бы при полном ФМ-упорядочении в $\text{LaMnO}_{3-\delta}$.

Рассмотрим теперь систему $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с $\delta = 0, 0.13$ и 0.2 . В ней имеются однозарядные акцепторы — ионы Sr^{2+} — и двухзарядные доноры — вакансии кислорода. Энергетические уровни доноров расположены выше энергетических уровней акцепторов, поэтому электроны с донорных уровней частично или полностью перейдут на акцепторные уровни, т.е. полупроводник будет частично компенсирован. При $T \sim 0 \text{ K}$ у состава с $x = 0.4$ и $\delta = 0.13$ все электроны покинут донор-

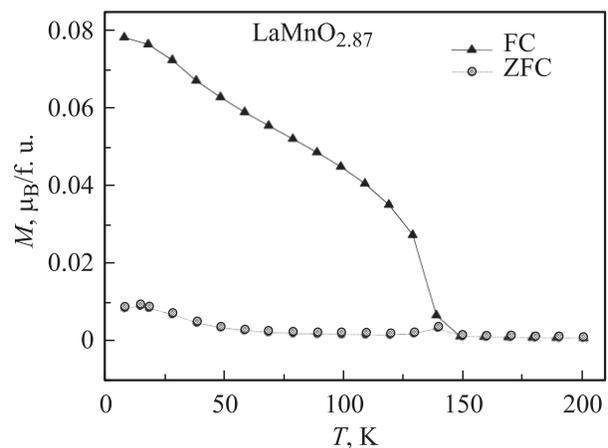


Рис. 5. Температурная зависимость намагниченности состава $\text{LaMnO}_{2.87}$ в магнитном поле 300 Ое. ZFC-кривая: образец охлаждался в отсутствие магнитного поля от температуры 200 до 6 К, затем при нагревании измерялась его намагниченность. FC-кривая: образец охлаждался в магнитном поле 300 Ое от 200 до 6 К, при этом измерялась его намагниченность.

ные центры, и останется лишь 0.14 на формульную единицу неионизованных акцепторов — ионов Sr^{2+} ; у состава с $x = 0.4$ и $\delta = 0.2$ все донорные и акцепторные центры будут ионизованы. Поэтому следует ожидать, что магнитные и электрические свойства последнего состава будут похожи на перечисленные свойства соединения LaMnO_3 . Как видно из рис. 3 и 4, его магнитный момент на химическую формулу при $T = 6 \text{ К}$ и $H = 16 \text{ кОе}$ равен всего лишь $0.17 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$, в магнитном поле 50 кОе — $0.57 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$, тогда как у ФМ-состава с $\delta = 0$ он равен $3.77 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ при $H = 16 \text{ кОе}$ (теоретическое значение $M = 3.8 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$). На рис. 6 показана зависимость $M(H)$ при $T = 5 \text{ К}$ состава с $x = 0.4$ и $\delta = 0.2$. Видно, что резкое возрастание M с ростом H происходит вплоть до максимальных полей 50 кОе . На рис. 3 экспериментальная зависимость этого состава в магнитном поле 16 кОе показана точками; линия соответствует соотношению (1) с моментом кластеров $130 \mu_{\text{B}}$. Наблюдалось также различие между кривыми $M(T)$ FC- и ZFC-образцов указанного состава. Как видно из рис. 7, на котором приводится температурная зависимость удельного электросопротивления $\rho(T)$ образцов с $x = 0.4$, у состава с $\delta = 0.2$ величина ρ более чем на два порядка выше, чем у состава с $\delta = 0$; это подтверждает, что состав с $\delta = 0.2$ является полностью компенсированным полупроводником. Все отмеченное выше для состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{2.8}$ указывает на то, что его поведение характерно для антиферромагнетика, содержащего ФМ-кластеры, т.е. этот состав находится в изолирующем МДФС. Магнитосопротивление этого состава отрицательно, и его модуль достигает максимума в районе точки Кюри. Величина магнитосопротивления в магнитном поле 8 кОе всего 1.4%. Объемная магнитострикция ω отрицательна, $|\omega| = 3 \cdot 10^{-6}$. При этом изотермы магнитосопротивления и объемной магнитострикции не испытывают насыщения в максимальном поле измерения 8 кОе .

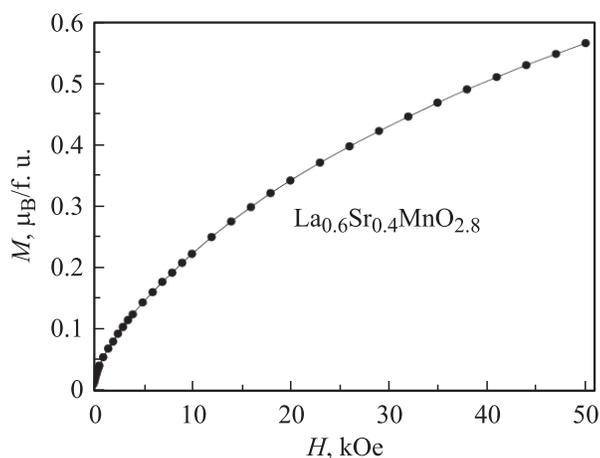


Рис. 6. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{2.8}$ при температуре 5 К .

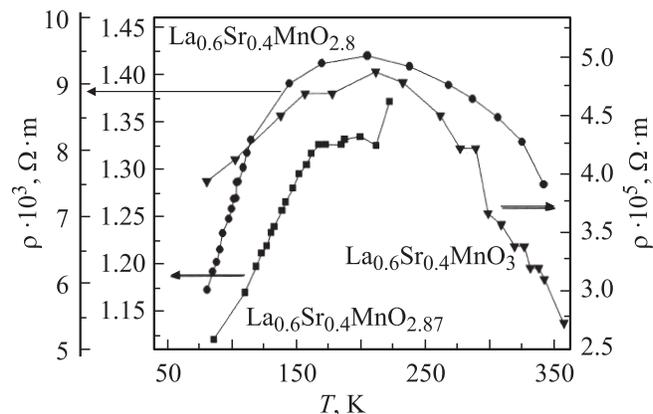


Рис. 7. Температурная зависимость удельного электросопротивления составов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0, 0.13, 0.2$).

Состав с $x = 0.4$ и $\delta = 0.13$ по своим свойствам должен был быть похожим на состав $\text{La}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{MnO}_3$, обладающий полупроводниковым типом проводимости с максимумом ρ , колоссальным магнитосопротивлением и гигантской объемной магнитострикцией в районе T_C [4,5]. Как видно из рис. 7, его удельное электросопротивление больше приблизительно в 30 раз, чем у состава с $x = 0.4$, $\delta = 0$. Магнитный момент на формульную единицу при $T = 6 \text{ К}$ и $H = 16 \text{ кОе}$ равен $2.43 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$, и его температура Кюри, определенная экстраполяцией наиболее крутой части кривой $M(T)$ до пересечения с осью температур, равна 325 К . Парамагнитная точка Кюри Θ несколько меньше: она равна 300 К . Аномальное расположение T_C и Θ свидетельствует в пользу существования МДФС в образце. Так как величина Θ определяется суммой обменных взаимодействий, имеющих место в кристалле, вклад АФМ-обмена будет понижать Θ . В то же время величина T_C определяется только ФМ-частью кристалла, и поэтому $T_C > \Theta$. В пользу существования МДФС свидетельствуют заниженные значения магнитного момента на формульную единицу. Хотя в этом составе, так же как в составе с $x = 0.4$, $\delta = 0.2$, имеется изолирующее МДФС, его ФМ-часть много больше, чем в составе с $x = 0.4$, $\delta = 0.2$, что следует из сравнения их магнитных моментов на формульную единицу при 6 К (см. таблицу). Магнитосопротивление составов с $x = 0.4$ отрицательно, и у составов с $\delta = 0$ и 0.13 его модуль достигает максимума в районе точки Кюри. Его величина в магнитном поле 8 кОе всего 1.2% для состава с $\delta = 0$ и 0.5% для состава с $\delta = 0.13$. Объемная магнитострикция ω отрицательна, ее модуль проходит через максимум в районе точки Кюри, и в максимуме $|\omega| = 6 \cdot 10^{-6}$ при $\delta = 0$ и $3 \cdot 10^{-6}$ при $\delta = 0.13$; у состава с $\delta = 0.2$ $|\omega| = 3 \cdot 10^{-6}$. При этом изотермы магнитосопротивления и объемной магнитострикции не испытывают насыщения в максимальном поле измерения 8 кОе . У состава $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, близкого к составу $\text{La}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{MnO}_3$, магнитосопротивление $\sim 8.5\%$ [4] и объемная магнитострикция $\sim 10^{-4}$ [5]. Та-

ким образом, магнитосопротивление у состава с $x = 0.4$, $\delta = 0.13$ в 13 раз меньше, а объемная магнитострикция в 30 раз меньше, чем у $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$. Как известно, колоссальное магнитосопротивление и гигантская объемная магнитострикция в манганитах объясняются присутствием в них ФМ-микрообластей ферронного типа [3,6]. Поэтому отсутствие колоссального магнитосопротивления и гигантской объемной магнитострикции в составе с $x = 0.4$ и $\delta = 0.13$ свидетельствует об отсутствии ферронов около оставшихся некомпенсированными ионов Sr^{2+} . Другое отличие этого состава от состава $\text{La}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{MnO}_3$ — существенно более высокое значение точки Кюри (325 К), чем у $\text{La}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{MnO}_3$ (200 К). По-видимому, присутствие разорванных связей $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ в узлах с отсутствием кислорода подавляет образование ферронов. Однако механизм этого подавления неясен.

Составы $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ с $\delta = 0.13$ и 0.2 также являются частично компенсированными, и в результате компенсации в них осуществляется электронный тип проводимости. Кривая $M(T)$ для состава с $\delta = 0.2$ совпадает с кривой для соотношения (1), в которой момент кластера $\mu = 40 \mu_B$ и $M_0 = 5.2 \mu_B/\text{f.u.}$. Частично компенсированный состав с $\delta = 0.13$ должен был бы иметь 0.03 неионизованных вакансий кислорода на f.u. при $T \rightarrow 0 \text{ K}$, а состав с $\delta = 0.2-0.1$ неионизованных вакансий на f.u. Если бы электроны доноров — вакансий кислорода — имели сильный $s-d$ -обмен с окружающими их ионами Mn и образовывали ФМ-капли, то магнитный момент на f.u. у состава с $\delta = 0.2$ при $T \rightarrow 0 \text{ K}$ должен был быть больше, чем у состава с $\delta = 0.13$. Однако, как видно из рис. 2 и таблицы, при $T = 6 \text{ K}$ и $H = 16 \text{ kOe}$ наблюдается картина, противоположная предполагаемой: экспериментальные значения $M = 2.05 \mu_B/\text{f.u.}$ для $\delta = 0.13$ и $0.83 \mu_B/\text{f.u.}$ для $\delta = 0.2$. По-видимому, в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ $s-d$ -обмен у электронов значительно слабее, чем у дырок, и спины двух электронов вакансии кислорода упорядочены антипараллельно, как в немагнитных полупроводниках (состояние $(1S)^2$ в гелиоподобной модели, а не $(1S)(2S)$, в котором $2S$ -электрон образует феррон). При этом проигрыш в энергии $s-d$ -обмена компенсируется выигрышем в орбитальной энергии. Поэтому вклад от неионизованных вакансий кислорода в M отсутствует в обоих составах. Его отсутствие проявляется больше в составе с $\delta = 0.2$. В тех узлах решетки, где вакансии кислорода ионизованы, существуют разорванные связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, которые нарушают ФМ-обменные взаимодействия в этих местах решетки, уменьшая средний магнитный момент на f.u. Это уменьшение обусловлено только величиной x , которая одна и та же в двух указанных составах. Таким образом, в составе с $x = 0.2$ вакансии кислорода — не только ионизованные, но и неионизованные — уменьшают средний магнитный момент на f.u., вызывая распад состава с $\delta = 0.2$ на суперпарамагнитные кластеры.

4. Заключение

Таким образом, показано, что в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с $x = 0, 0.2, 0.4$ и $\delta = 0, 0.13$ и 0.2 происходят переходы от антиферромагнетизма в составе с $x = 0, \delta = 0$ и от ферромагнетизма в составах с $x = 0.2, 0.4, \delta = 0$ к магнитно-двухфазному состоянию в составах с дефицитом кислорода, при котором в АФМ-матрице расположены невзаимодействующие ФМ-кластеры. Показано, что в составах с дефицитом кислорода в узлах кристаллической решетки, где отсутствует кислород, из-за соблюдения электронейтральности кристалла располагаются двухзарядные доноры, которые частично (в составах с $x = 0.4, \delta = 0.13$) или полностью (в составах с $x = 0.4, \delta = 0.2; x = 0.2, \delta = 0.13, 0.2$) компенсируют однозарядные акцепторы — ионы Sr^{2+} . Оставшиеся некомпенсированными двухзарядные доноры находятся в состоянии с антипараллельным расположением спинов, как в немагнитных полупроводниках, не образуя ФМ-областей типа ферронов.

Список литературы

- [1] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, R. Mahesh. Chem. Mater. **8**, 2421 (1996).
- [2] J.M.D. Coey, M. Viret, M. von Molnar. Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
- [3] Л.И. Королева. Магнитные полупроводники. Изд-во физ. фак. МГУ, М. (2003). 313 с.
- [4] A. Ushishibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. B **51**, 14 103 (1995).
- [5] Р.В. Демин, Л.И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак. Письма в ЖЭТФ **75**, 402 (2002).
- [6] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346**, 381 (2001).