

Гигантская диэлектрическая восприимчивость и магнитоёмкостный эффект в манганитах при комнатной температуре

Р. Ф. Мамин^{*+1)}, Т. Игами^{*□#2)}, Ж. Мартон^{*□2)}, С. А. Мигачев⁺, М. Ф. Садыков⁺

^{*}Department of Physics and Astronomy, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996, USA

⁺Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

[□]Department of Materials Science and Engineering, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996, USA

[#]Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831, USA

Поступила в редакцию 19 сентября 2007 г.

В монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.11$) обнаружены чрезвычайно высокие значения диэлектрической проницаемости до 10^7 и магнитоёмкостного эффекта до 10^5 %. Эти явления наблюдаются уже при комнатной температуре. Наблюдаемое поведение может быть следствием сильного взаимодействия между зарядовыми, спиновыми и решеточными степенями свободы, приводящего к зарядовому и фазовому разделению в режиме перед порогом перколяции.

PACS: 71.45.-d, 75.47.Lx, 77.22.-d

Сложное взаимодействие и соревнование между зарядовыми, спиновыми, орбитальными и решеточными степенями свободы, как полагают, приводит к появлению неожиданных магнитных и транспортных явлений, наблюдаемых в манганитах. Наиболее известное из них колоссальное магнитосопротивление (CMR) [1–3]. Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO- x) интенсивно исследовались в последнее десятилетие, и LSMO- x кристаллы стали модельным объектом для исследований колоссального магнитосопротивления [4–7], которое часто связывают с зарядовым и фазовым разделением и перколяцией металлических нанобластей [3, 8, 9]. Было предсказано, что неоднородные состояния могут появляться даже выше температуры Кюри при некоторой новой характерной температуре T^* [3, 10]. В то время как тенденция к зарядовому и фазовому разделению широко обсуждается как для манганитов [3], так и для высокотемпературных сверхпроводников [10], микроскопическое происхождение этого экстраординарного поведения далеко от понимания. Вопрос о возможности и температурной области существования этого явления остается открытым [3, 8–11]. Недавнее наблюдение [12] большого магнитоёмкостного эффекта в манганитах с составом RMnO_3 (где R – редкоземельный ион) вызвало новый интерес к манганитам. В то время как

поиск материалов с магнитоёмкостными свойствами главным образом сосредоточен на мультиферроиках со слабой проводимостью [12], существует возможность достигнуть аналогичных результатов путем воздействия на свойства зарядовых неоднородностей, которые наблюдаются в допированных манганитах. С этой целью нами были проведены исследования диэлектрических и магнитных свойств и магнитоёмкостного эффекта в монокристаллах LSMO-0.1 и LSMO-0.11, которые мы представляем в настоящей работе.

Известно, что LSMO- x имеет сложную фазовую диаграмму и претерпевает ряд фазовых переходов [6, 7]. При температуре $T_{OO'}$ (350 и 310 К для $x = 0.1$ и для $x = 0.11$, соответственно) имеет место структурный переход из слабо искаженной орторомбической фазы в орторомбическую фазу (O') с сильными ян-теллеровскими искажениями. Имеется множество экспериментальных свидетельств о неоднородных состояниях в манганитах [3, 13, 14]. Эти неоднородности появляются при некоторой температуре T^* [3], ниже которой начинают формироваться металлические области с магнитным порядком. Перколяция этих областей приводит к металлическому характеру проводимости и появлению дальнего магнитного порядка. В наших экспериментах исследованы свойства системы и определена температура T^* в режиме, когда перколяции металлических нанобластей не следует ожидать. Показано, что в нашем случае T^* совпадает с $T_{OO'}$.

¹⁾e-mail: mamin@dionis.kfti.knc.ru

²⁾T. Egami, Z. Marton.

Низкочастотные диэлектрические свойства допированных манганитов ранее изучались [15–17], но эти результаты вызывали сомнения [17,18]. В ряде работ использовался двухконтактный метод измерений диэлектрических свойств [15], приводящий к сомнительным результатам вследствие влияния приконтактных областей [18]. В поликристаллических образцах на результат оказывали влияние микроструктуры конденсаторов барьерных слоев, созданных при окислении границ зерен, которые формируют изолирующий слой [17]. В нашей работе для исследования диэлектрических свойств манганитов на низких частотах использованы высококачественные монокристаллы, выращенные методом зонной плавки, и четырехконтактный метод измерений. Кроме того, исследовано влияние магнитного поля на диэлектрическую проницаемость. В результате было обнаружено, что гигантские значения диэлектрической проницаемости до 10^7 и магнитоемкостного эффекта до $10^5\%$ наблюдаются в наших образцах, и этот эффект обнаруживается уже при комнатной температуре. Мы также обсудим в настоящем письме, что результаты низкочастотных диэлектрических и магнитных измерений можно объяснить возникновением фазового и зарядового разделения в LSMO-0.1 и LSMO-0.11.

Диэлектрические измерения были выполнены на монокристаллических образцах в виде параллелепипедов с размерами LSMO-0.1: $3.01 \times 2.85 \times 9.50$ мм и LSMO-0.11: $3.30 \times 2.92 \times 15.50$ мм. Ось c у образцов была направлена вдоль длинной грани параллелепипеда. Магнитные измерения были выполнены на цилиндрических образцах тех же кристаллов с диаметром 1 мм и 2.1 мм и с длиной 1.79 мм и 2.4 мм, соответственно для LSMO-0.1 и LSMO-0.11. Эти кристаллы были охарактеризованы в более ранних работах [6,10]. Комплексная диэлектрическая проницаемость была измерена четырехзондовым методом на импеданс-анализаторе Agilent 4294A и измерительном комплексе Quantum Design 6100 (PPMS 6100) в диапазоне температур $80 \div 350$ К и на частотах в пределах от 100 Гц до 10 МГц в слабых электрических полях. Два электрода были нанесены на торцевые поверхности, и к ним прикладывалось ac -напряжение, а два измерительных электрода были нанесены на одной из продолговатых поверхностей. Расстояние между измерительными электродами было различным в разных экспериментах и изменялось от 2.5 до 5.5 мм. Магнитные измерения были проведены на устройстве для измерения магнитных свойств Quantum Design (MPMS) в диапазоне температур $80 \div 350$ К.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, $\epsilon(T)$, для LSMO-0.1 и LSMO-0.11 при охлаждении в нулевом внешнем магнитном поле (ZFC) представлены на рис.1. Значение $\epsilon(T)$

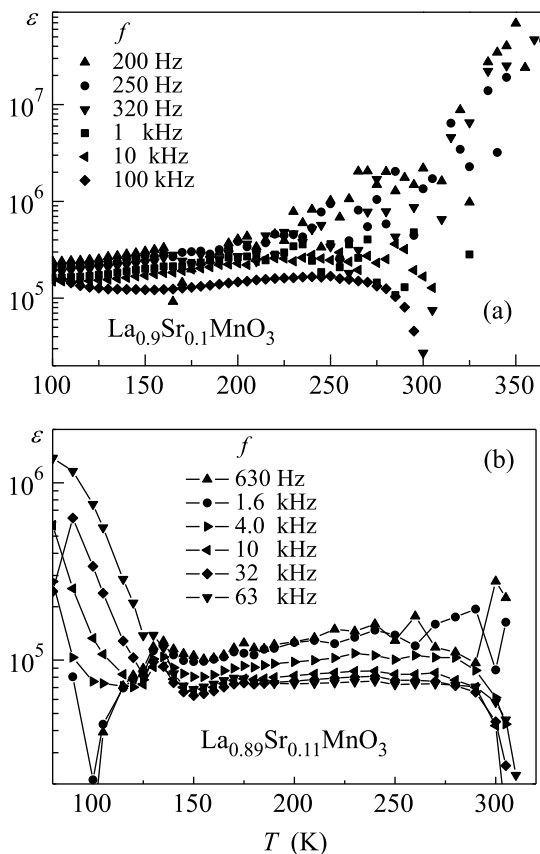


Рис.1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ на различных частотах f в нулевом внешнем магнитном поле: (а) – LSMO-0.1; (б) – LSMO-0.11

получено из измеренной емкости, ac -сопротивление образца на самых низких частотах совпадает с dc -сопротивлением и слегка увеличивается только при высоких частотах. Для случая LSMO-0.1 в режиме ZFC значение $\epsilon(T)$ держится в области $5 \cdot 10^4$ ниже 350 К и слабо изменяется в температурном диапазоне 80–250 К, но заметен значительный разброс результатов при температурах $250 \div 350$ К. Видно, что для случая LSM-0.11 в режиме ZFC значение $\epsilon(T)$ увеличивается до 10^4 ниже 310 К и слабо изменяется в температурном диапазоне $150 \div 310$ К, но затем начинает резко увеличиваться ниже 150 К. Отметим, что максимальное значение $\epsilon(T)$ для LSMO-0.11 соответствует особенности в температурном изменении проводимости.

Рис.2 показывает температурную зависимость $\epsilon(T)$ для LSMO-0.11 при нагреве во внешнем магнит-

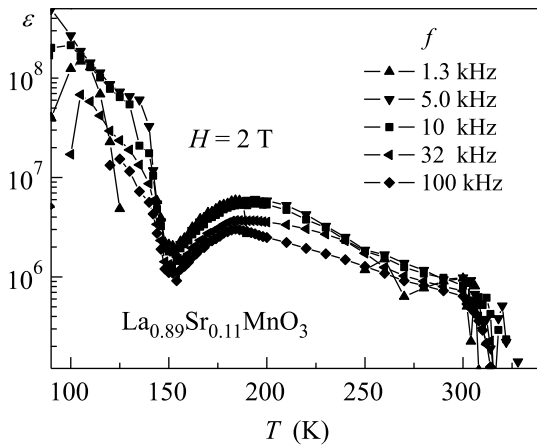


Рис.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ LSMO-0.11 во внешнем поле 20 кЭ в FNaFC режиме

ном поле 20 кЭ после охлаждения в таком же поле (FNaFC). Существенного различия между режимами FC и FNaFC не обнаружено. Приложение магнитного поля приводит к увеличению значения $\varepsilon(T)$ во всем интервале температур. Однако в температурном интервале 100 ÷ 150 К значение $\varepsilon(T)$ увеличивается быстрее. Поэтому магнетостатический эффект $\Delta\varepsilon/\varepsilon(0) = [\varepsilon(H) - \varepsilon(0)]/\varepsilon(0)$ во внешнем поле $H = 20$ кЭ показывает очень большие значения именно в этом температурном интервале, как видно из рис.3.

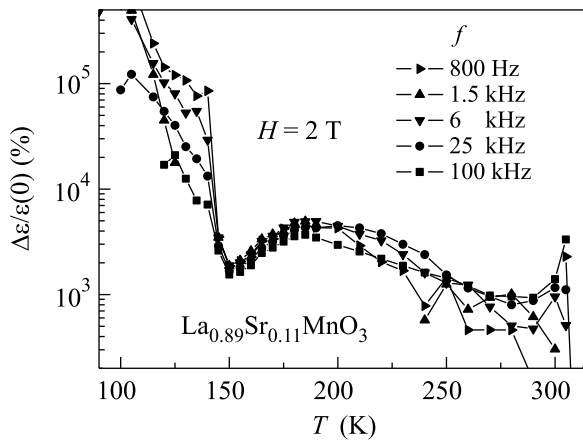


Рис.3. Температурная зависимость магнетостатического коэффициента $\Delta\varepsilon/\varepsilon(0) = [\varepsilon(H) - \varepsilon(0)]/\varepsilon(0)$ для LSMO-0.11 во внешнем поле $H = 20$ кЭ

Результаты измерения магнитной восприимчивости, $\chi(T)$, и намагниченности, $M(T)$, для LSMO-0.11 представлены на рис.4. Наблюдается резкий максимум в $\chi(T)$ при температуре 150 К и слабое изменение вблизи 310 К. Ниже приблизительно 180 К намагничивание изменяется нелинейно с приложением

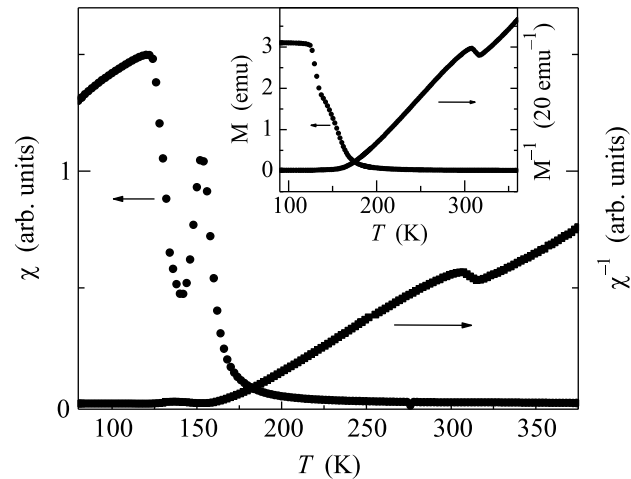


Рис.4. Температурная зависимость прямого, $\chi(T)$, и обратного, $\chi(T)^{-1}$, значений магнитной *ac*-восприимчивости для LSMO-0.11 ($H \parallel c$); на вставке показана температурная зависимость намагниченности для $H = 20$ кЭ

ем поля. Максимум в $\chi(T)$ и повышение $M(T)$ указывают на магнитный переход около 150 К. Кроме того, слабые аномалии $\chi(T)$ при 310 К свидетельствуют о перестройке магнитной системы при этой температуре. Сходное поведение наблюдается для LSMO-0.1.

Наши результаты по температурной зависимости диэлектрических и магнитных свойств показывают, что LSMO-0.1 и LSMO-0.11 имеют огромные значения диэлектрической проницаемости и магнетостатического эффекта уже при комнатной температуре. Эффекты особенно сильны в LSMO-0.11 в температурном диапазоне 120 ÷ 150 К. Сильный магнетостатический эффект и поведение магнитных свойств свидетельствуют о взаимодействии между электрической и спиновой системами, а также о возможности поведения, подобного спиновому стеклу. Ниже $T \approx 120$ К дальний орбитальный порядок устанавливается в LSMO-0.11, что делает суперобменное взаимодействие в плоскости положительным. Таким образом, возникает ферромагнитный изолятор, в котором заряды локализованы как спиновые поляроны. В температурном диапазоне 120 ÷ 150 К система магнитная, но орбитального порядка нет. Таким образом, суперобменное взаимодействие может быть положительно или отрицательно в зависимости от взаимной ориентации *d*-орбиталей на ионах Mn. Это, как мы считаем, наиболее вероятная причина происхождения возможного спин-стеклового поведения.

Согласно нейтронным исследованиям, из анализа, базирующегося на функции плотности пар (PDF), было показано, что для LSMO-*x* плотность допирующей

ших дырок распространяется более чем на три атома Mn, даже когда они локализованы в виде поляронов [14, 3]. Переход металл-диэлектрик происходит при $x = 0.17$ путем перколяции металлических нанобластей [13, 19–21]. LSMO-0.1 и LSMO-0.11 находятся достаточно близко к порогу перколяции. Поэтому дырки локализованы не в отдельные поляроны, а имеется относительно высокая плотность дырок на масштабе отдельных металлических нанобластей, в границах которых они могут перемещаться относительно легко. Можно характеризовать это состояние как состояние с наноразмерным зарядовым и фазовым разделением. Так как металлические нанобласти разделены слабопроводящими областями, они вносят слабый вклад в dc -проводимость, но заметно участвуют в ac -проводимости, что приводит к высоким эффективным значениям диэлектрической проницаемости на низких частотах. Поэтому наблюдаемую гигантскую диэлектрическую проницаемость можно было бы называть собственным максвелл-вагнеровским (Maxwell-Wagner) поведением, потому что, как мы полагаем, именно динамика самоорганизующихся внутренних металлических нанобластей приводит к высокой диэлектрической проницаемости.

На фазовой диаграмме LSMO- x увеличение концентрации Sr приводит к возникновению металлического состояния с ферромагнитным порядком. Поэтому, независимо от механизма зарядового и фазового разделений (двойное обменное взаимодействие [22], ферроны [8, 21], биполяроны [11] или другие модели [3, 9]), мы можем заключить следующее: относительно большие нанобласти, в которых сконцентрировано несколько носителей заряда (дырок, так как проводимость дырочная), должны обладать ферромагнитным порядком. Приложение магнитного поля способствует формированию таких нанобластей и будет существенно влиять на размер и распределение нанобластей в зависимости от топологии взаимодействий и симметрии кристалла. Поэтому приложение магнитного поля будет существенно изменять диэлектрическую проницаемость. Когда система охлаждена в высоком магнитном поле, дырки коагулируют более интенсивно, что формирует более высокую объемную плотность нанобластей из ферромагнитного металла, чем в случае охлаждения в нулевом поле, что, в свою очередь, увеличивает диэлектрический отклик. Этот сценарий объясняет сильный магнитоемкостной эффект в нашей системе.

Наши результаты указывают на то, что зарядовое разделение происходит при температуре $T^* \approx T_{OO'}$, когда наблюдается структурное перестрое-

ние из слабо искаженной орторомбической (псевдокубической) фазы в сильно искаженную орторомбическую фазу. Слабое дополнительное увеличение сопротивления вблизи T^* может быть косвенным подтверждением зарядового разделения. Действительно, сопротивление должно увеличиваться в том случае, когда зарядовое разделение происходит без перколяции металлических областей. Следует отметить, что высокие значения диэлектрической проницаемости также могли бы возникать из-за внешних процессов максвелл-вагнеровской релаксации [18]. В рамках такого сценария CMR эффект может приводить к высоким значениям магнитоемкостного коэффициента [16]. Однако имеется несколько причин полагать, что гигантские значения диэлектрической проницаемости не вызваны внешними факторами. (i) Температурные зависимости ac -проводимости образцов слабо изменяются от частоты, и значения в низкочастотном диапазоне согласуются с dc -проводимостью. (ii) Очень различные значения диэлектрической проницаемости наблюдаются при различных температурах. (iii) Гигантская диэлектрическая проницаемость наблюдается только в ограниченном температурном диапазоне. (iv) Также очень важно, что в настоящих исследованиях использовался четырехконтактный метод измерений.

Из частотной зависимости $\varepsilon(\omega)$ можно оценить характерную частоту дисперсии ω_0 ($\omega_0 \approx 10^6 \div 10^7$ Гц), что хорошо согласуется с характерной частотой для собственного Maxwell-Wagner эффекта: $\omega_{MW} = 1/RC$ (в нашем случае $R \approx 50$ Ом, $C \approx 10^{-7} \div 10^{-8}$ Ф). Это еще одно свидетельство в пользу того, что поведение диэлектрической проницаемости на низких частотах можно связать с динамикой заряженных нанобластей. Для этого необходимо принять во внимание динамический характер металлических нанобластей и их слабое взаимодействие с решеткой. Если мы учтем движение положительно заряженных металлических нанобластей как целого относительно отрицательно заряженной матрицы при приложении внешнего электрического поля, то это поможет объяснить чрезвычайно высокие значения диэлектрической проницаемости. Спектр характерных величин диэлектрической проницаемости в такой модели будут получен при дальнейших теоретических исследованиях [23].

В заключение отметим, что диэлектрические и магнитные свойства монокристаллов LSMO-0.1 и LSMO-0.11 были исследованы в широком диапазоне температур и внешних магнитных полей. Гигантская диэлектрическая проницаемость наблюдалась при температурах ниже 350 К для $x = 0.1$ и ниже

310 К для $x = 0.11$. Особенности этих свойств можно объяснить появлением динамических неоднородностей на наномасштабе в предперкаляционном режиме зарядового и фазового разделения. Внешнее магнитное поле сильно влияет на зарядовое и фазовое разделение, что приводит к колоссальному магнитоёмкостному эффекту. В то время как влияние контактов было исключено экспериментально, вопрос, является ли появление гигантской диэлектрической проницаемости и магнитоёмкостных свойств результатом зарядового разделения или эффектом другого вида, остается для дальнейшего экспериментального и теоретического прояснения.

Авторы благодарны А.М. Балбашову за монокристаллы, выращенные для наших экспериментов. Р.Ф.М. благодарит В.В. Кабанова и Г.Б. Тейтельбаума за плодотворное обсуждение. Работа выполнена при финансовой поддержке Национального научного фонда (National Science Foundation, DMR04-04781) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 05-02-17182).

1. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack et al., *Science* **264**, 413 (1994).
2. Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000).
3. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
4. A. Urushibura, Y. Moritomo, T. Arima et al., *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
5. Y. Moritomo, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **56**, 12190 (1997).
6. V. Yu. Ivanov, V. D. Travkin, A. A. Mukhin et al., *JAP* **83**, 7180 (1998); F. Mayr, C. Hartinger, M. Paraskevopoulos et al., *Phys. Rev. B* **62**, 15673 (2000).
7. Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4328 (1999).
8. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 5144 (1995).
9. E. L. Nagaev, *Phys. Rev. B* **60**, R6984 (1999).
10. Л. П. Горьков, А. В. Сокол, Письма в ЖЭТФ **46**, 420 (1987); L. P. Gorkov, *J. Supercond.* **14**, 365 (2001).
11. A. S. Alexandrov, A. M. Bratkovsky, and V. V. Kabanov, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 117003 (2006).
12. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., *Nature (London)* **426**, 55 (2003); T. Goto, T. Kimura, G. Lawes et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
13. D. Louca, T. Egami, E. L. Brosha et al., *Phys. Rev. B* **56**, R8475 (1997).
14. J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257202 (2005).
15. N. Biskup, A. de Andres, J. L. Martinez et al., *Phys. Rev. B* **72**, 024115 (2005).
16. J. Rivas, J. Mira, B. Rivas-Murias et al., *APL* **88**, 242906 (2006).
17. J. L. Cohn, M. Peterca, and J. J. Neumeier, *JAP* **97**, 034102 (2005).
18. P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus et al., *Phys. Rev. B* **70**, 172102 (2004).
19. S. Yunoki, A. Moreo, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5612 (1998).
20. T. Egami, in *Structure and Bonding*, vol. **98**, ed. J. B. Goodenough, Springer-Verlag, Berlin, 2001, p. 115.
21. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
22. C. Zener, *Phys. Rev. B* **82**, 403 (1951).
23. V. V. Kabanov, R. F. Mamin, – будет опубликовано.