

Экспериментальные доказательства магнитно-двухфазного состояния в манганитах

Р. В. Демин, Л. И. Королева¹⁾, Р. Шимчак*²⁾, Г. Шимчак*²⁾

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

* *Institute of Physics PAS, 02668 Warsaw, Poland*

Поступила в редакцию 26 февраля 2002 г.

В манганитах $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (монокристалл), $\text{Eu}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) (керамика) и $\text{La}_{0.1}\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ (тонкие эпитаксиальные пленки) обнаружено различие между низкотемпературными намагниченностями образца, охлажденного в магнитном поле и в отсутствие поля, а также смещение петли гистерезиса у образца, охлажденного в поле. Это смещение означает, что в них имеет место ферро-антиферромагнитное состояние. Из данного смещения вычислен обменный интеграл $J \sim 10^{-6}$ эВ, который описывает обменную связь $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ через поверхность ферромагнитная капля – антиферромагнитная матрица. В монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ зависимости магнитосопротивления и объемной магнитострикции от x , температуры и магнитного поля в районе точки Кюри похожи, что указывает на то, что они вызваны одной причиной – наличием в указанных составах магнитно-двухфазного ферро-антиферромагнитного состояния, вызванного сильным $s-d$ -обменом.

PACS: 72.20.My, 75.50.Pp, 75.80.+q

Интерес к манганитам связан, прежде всего, с колоссальным магнитосопротивлением (КМС), которое наблюдалось в некоторых составах при комнатных температурах. Это делает возможным применение манганитов в различных сенсорных устройствах. В настоящее время существуют различные точки зрения относительно физических процессов, приводящих к КМС в манганитах. Дело в том, что по сравнению с обычными магнитными полупроводниками (EuO , EuS , EuSe , EuTe , CdCr_2Se_4 и CdCr_2S_4), гигантское магнитосопротивление в которых объясняется с помощью особых магнитно-примесных состояний – ферронов [1], в манганитах картина усложняется присутствием эффекта Яна-Теллера, способствующим локализации носителей заряда, и относительной мягкостью кристаллической решетки, в результате которой в ряде составов наблюдалось изменение типа кристаллической решетки под действием магнитного поля, давления и температуры. Вследствие этого были выдвинуты другие объяснения КМС в манганитах, которые связывались с плавлением зарядового упорядочения, с переходом от двойного обмена Зинера к поляронному типу проводимости и т.д. Эти работы описаны в обзорах [1–5] и ссылаках в них. Однако следует подчеркнуть, что КМС и в особенности его пик наблюдаются вблизи точки Кюри T_C и заключаются в подавлении пика сопротивления вблизи

T_C . Эти факты невозможно объяснить с помощью перечисленных выше гипотез.

В настоящее время все большее количество исследователей связывают КМС в манганитах с существованием в них магнитно-двухфазного ферро-антиферромагнитного состояния, причем в ферромагнитной (ФМ) части сосредоточены носители заряда. Оно может быть изолирующим (ФМ капли в антиферромагнитной матрице) и при более высоком легировании – проводящим (ФМ проводящая матрица, в которой расположены изолирующие антиферромагнитные микрообласти). Однако причина магнитно-двухфазного состояния (МДФС) толкуется по-разному различными исследователями: сильный $s-d$ -обмен в работах Нагаева [1, 2], Даготто с соавторами [3], Яназе и Касуя [6] и др., и сильное электрон-фононное взаимодействие в работах Горькова [4], Де Тереза с соавторами [7] и др., в пользу которого свидетельствует большой изотопический эффект, обнаруженный в небольшом количестве составов. Наши исследования подтверждают первую точку зрения: в составе $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ нами обнаружен гигантский красный сдвиг края поглощения ~ 0.4 эВ, связанный с ФМ порядком [8]. Наличие красного сдвига края поглощения, отражающего в данном случае сдвиг именно верха валентной зоны, указывает на то, что энергия подвижных дырок падает с увеличением степени ФМ порядка и при не слишком высокой концентрации примесей дыркам энергетически выгодно локализоваться около примесей, поддерживая около них ФМ

¹⁾ e-mail: koroleva@ofef343.phys.msu.su

²⁾ R. Szymczak, H. Szymczak.

порядок. Здесь их локализации, кроме выигрыша в энергии $s-d$ -обмена, способствует кулоновское притяжение к акцепторам. Яназе и Касуя показали [6], что внутри ФМ капле постоянные решетки уменьшены из-за нового распределения заряда, приводящего к понижению энергии в них путем увеличения перекрытия облаков зарядов центрального примесного иона и его ближайших соседей (магнитных ионов).

В данной статье приводятся экспериментальные свидетельства МДФС в следующих составах манганитов: монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.15$ и 0.3), керамиках $\text{Eu}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}; x = 0.3$) и эпитаксиальных тонких пленках $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.1}\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Монокристаллы были выращены методом бестигельной зонной плавки А. М. Балбашовым и керамики были получены по стандартной керамической технологии Я. М. Муковским. Эпитаксиальные тонкие пленки были приготовлены О. Ю. Горбенко и А. Р. Каулем с помощью метода МOCVD. Согласно рентгенографическим данным, все образцы были однофазными.

Намагниченность и парамагнитная восприимчивость объемных образцов были измерены с помощью вибрационного магнитометра и весов Вейсса с электромагнитной компенсацией, соответственно. Намагниченность тонких пленок была получена с помощью СКВИД-магнитометра. Электросопротивление всех образцов было измерено четырехзондовым методом. Магнитострикция и тепловое расширение измерялись с помощью тензометрических датчиков.

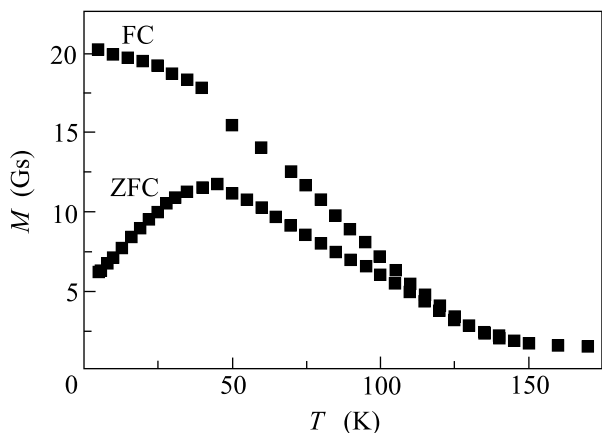


Рис.1. Температурная зависимость намагниченности в магнитном поле 0.6 кЭ, полученная при разных условиях охлаждения тонкой пленки $\text{La}_{0.1}\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ на подложке (001) SrTiO_3 . Кривая ZFC: пленка охлаждена от комнатной температуры до 5 К в отсутствие поля; кривая FC: пленка охлаждена от комнатной температуры до 5 К в магнитном поле 0.6 кЭ

У монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, керамики $\text{Eu}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$), тонких пленок $\text{La}_{0.1}\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ мы наблюдали различие между намагниченностями M образца, охлажденного в поле H (FC образец) и без поля (ZFC образец), и смещение низкотемпературной петли гистерезиса FC образца по отношению к H -оси, что иллюстрируется рис.1 и 2. Обнаружено также, что в низкотемпературной области остаточная намагниченность FC образца больше остаточной

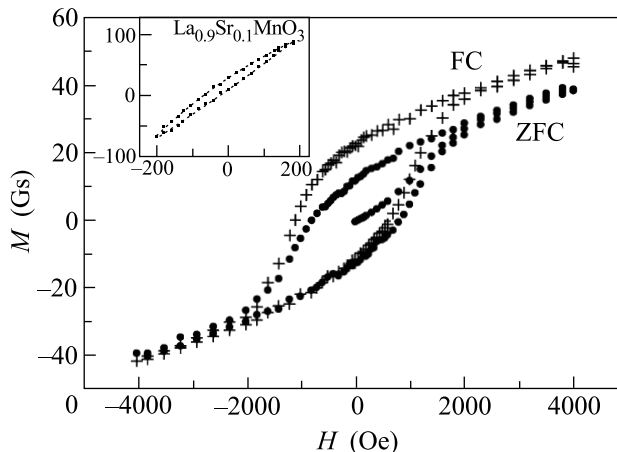


Рис.2. Петли гистерезиса тонкой пленки $\text{La}_{0.1}\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ на подложке (001) SrTiO_3 при 5 К, полученные при разных условиях охлаждения. Кривая ZFC: пленка охлаждена от комнатной температуры до 5 К в отсутствие поля; кривая FC: пленка охлаждена от комнатной температуры до 5 К в магнитном поле 4 кЭ. Вставка: петля гистерезиса монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ при 5 К, полученная после охлаждения от комнатной температуры до 5 К в магнитном поле 20 кЭ

намагниченности ZFC образца. Похожее смещение петли гистерезиса наблюдалось в [9] в частично окисленном кобальте и связывалось с обменным взаимодействием между ФМ частицами Co и покрывающих их АФМ оболочками из CoO. Этому явлению было дано название обменной анизотропии.

Обнаруженные нами смещенные петли гистерезиса однозначно указывают на существование в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ферро-антиферромагнитного магнитно-двухфазного состояния, причем между ФМ и антиферромагнитными (АФМ) частями кристалла существует обменное взаимодействие. Из смещения петли гистерезиса

$$\Delta H = \frac{K_u}{M_s}, \quad (1)$$

где K_u – постоянная обменной анизотропии и M_s – намагниченность насыщения, была вычислена вели-

чина постоянной обменной анизотропии K_u для всех перечисленных выше образцов; оказалось, что она порядка 10^4 эрг/см³. Из величины K_u можно рассчитать обменный интеграл J , описывающий одну связь Mn–O–Mn через поверхность раздела ФМ капля – АФМ матрица, если известны концентрация ФМ каплей и площадь их поверхности. К сожалению, эти данные отсутствуют в настоящее время. Тем не менее, можно произвести оценку величины J , сделав некоторые упрощающие предположения: исследуемые составы имеют структуру идеального кубического перовскита с элементарной ячейкой, содержащей одну формульную единицу, и постоянными решетками $a = b = c = 3.88 \text{ \AA}$ (рис.3); ФМ капля состоит из 8 элементарных ячеек с одним примесным

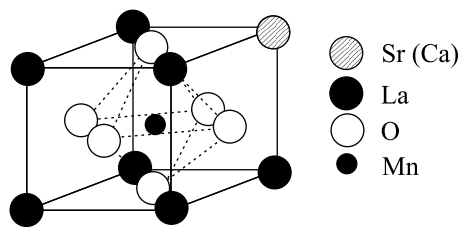


Рис.3. Идеальная кубическая структура перовскита ABO_3

ионом Sr (Ca) в центре (смотри рис.3); для того, чтобы ФМ капли не перекрывались, их суммарный объем не должен превышать 25% от объема образца при условии, что они распределены в образце равномерно. Тогда 1 см³ образца содержит $8 \cdot 10^{21}$ ФМ каплей и на одну каплю приходится энергия обменной связи $\sim 10^{-5}$ эВ. В ФМ капле 8 ионов марганца имеют 24 обменных связи через посредство ионов кислорода с ионами марганца АФМ матрицы. Однако следует учесть тот факт, что АФМ часть образца имеет слоистую АФМ структуру и поэтому лишь половина связей переориентируется на границе раздела ФМ капля – АФМ матрица. Поэтому $|J| \sim 10^{-6}$ эВ и на 2 порядка меньше, чем величина отрицательного обменного интеграла между ФМ слоями в $LaMnO_3$ $|J_2| = 5.8 \cdot 10^{-4}$ эВ, полученная из экспериментов по рассеянию нейтронов [10]. Это означает, что на указанной выше границе раздела присутствие слоя со скошенными спинами маловероятно.

Перечисленные выше составы, за исключением состава $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, имеют температурную зависимость удельного электросопротивления $\rho(T)$ полупроводникового типа с максимумом на кривой $\rho(T)$ и КМС вблизи T_C (наши измерения и данные работ [11–13]). Очевидно, что эти составы представляют собой АФМ полупроводники $LaMnO_3$, $La_{0.15}Pr_{0.85}MnO_3$ и

$EuMnO_3$, легированные ионами Sr^{2+} или Ca^{2+} . Можно предположить, что в них имеет место изолирующее МДФС: ФМ капли, окружающие акцепторные ионы, расположены в изолирующей АФМ матрице. КМС в этом случае объясняется возрастанием радиусов ФМ каплей в магнитном поле, что облегчает туннелирование дырок между ФМ каплями. Кроме того магнитные моменты ФМ каплей упорядочиваются внешним полем, что также облегчает туннелирование. И, наконец, магнитное поле имеет тенденцию разрушать ФМ капли, увеличивая энергию дырок внутри каплей и тем самым облегчая их переход в делокализованное состояние [2]. Из рис.1 видно, что кривые $M(T)$ для ZFC образца имеют максимум при $T = T_f$, тогда как такой максимум отсутствует для FC образца. Как указывалось, остаточная намагниченность FC образца выше, чем у ZFC образца. Перечисленные выше магнитные свойства похожи на магнитные свойства кластерных спиновых стекол. Тем не менее, имеются и существенные различия. Так, в случае спиновых стекол величина M не зависит от T при $T < T_f$. В рассматриваемом случае намагниченность FC образца увеличивается с понижением температуры и при 4.2 К превышает величину M ZFC образца приблизительно на порядок. Это можно объяснить возрастанием объема ФМ фазы МДФС образца с понижением температуры.

Другое свидетельство МДФС в манганитах заключается в повышении парамагнитной точки Кюри θ с уровнем легирования. Известно, что величина θ определяется суммой обменных взаимодействий, имеющих место в кристалле. Вклад ФМ обмена от ФМ каплей в суммарный обмен кристалла повышает величину θ . Так, в $Eu_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ca, Sr; x = 0, 0.3$) величины температуры Нееля T_N и θ равны соответственно: 41 К и –100 К для состава с $x = 0$; 52 К и 110 К для состава с $x = 0.3$, $A = Ca$; 65.5 К и 175 К для состава с $x = 0.3$, $A = Sr$. Таким образом, при изменении x от 0 до 0.3 величина θ увеличивается приблизительно в 3 раза, тогда как T_N мало меняется. В кристалле, находящемся в проводящем МДФС, T_C есть температура Кюри однофазной ФМ части кристалла. В то же время, вклад АФМ обмена от АФМ микрорайонов в суммарный обмен кристалла понижает θ и поэтому T_C должна превышать парамагнитную точку Кюри. Так, для проводящего кристалла $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ мы получили $T_C = 371$ К и $\theta = 364$ К. В образцах с ФМ порядком обычно наблюдается соотношение $T_C \leq \theta$.

В этой работе для системы $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ приводятся новые экспериментальные данные, свидетельствующие о существовании в ней МДФС, вызванного

сильным $s - d$ -обменом. Следует указать, что ЗАО с сотрудниками [14] не обнаружили изотопического эффекта в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, поэтому электрон-фононное взаимодействие вряд ли является причиной МДФС в этой системе. На монокристаллических объемных образцах с $x = 0.1, 0.15, 0.3$ были измерены магнитострикция и тепловое расширение $\Delta l/l$. Во время измерений тензодатчик приклеивался параллельно оси c . Продольная (λ_{\parallel}) и поперечная (λ_{\perp}) магнитострикции были измерены в магнитных полях $H \leq 35$ кЭ для образца с $x = 0.1$, для образца с $x = 0.15$ – при $H \leq 120$ кЭ в лаборатории Р. Ибарры (Сарагосский университет, Испания) и для образца с $x = 0.3$ – при $H \leq 10$ кЭ. Из экспериментальных кривых $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ были построены изотермы анизотропной магнитострикции $\lambda_t = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ и объемной магнитострикции $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$. Для всех изученных образцов анизотропная магнитострикция положительна и плавно уменьшается до нуля в районе T_C , тогда как объемная магнитострикция отрицательна и ее абсолютная величина достигает максимума в районе T_C (рис.4). При нагревании выше T_C величина $|\omega|$ быстро уменьшается. Как видно из

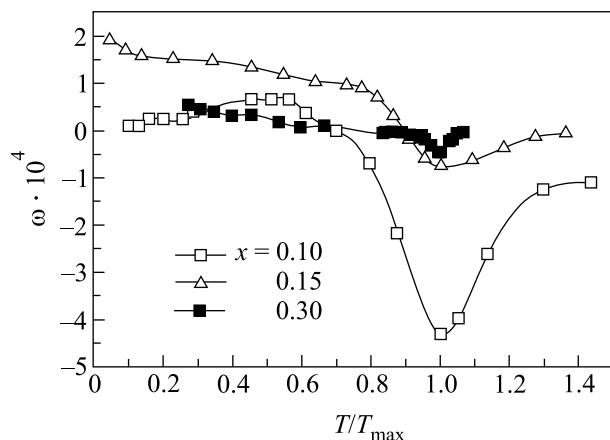


Рис.4. Зависимость объемной магнитострикции ω от температуры, нормализованной на температуру максимума на кривой $\omega(T)$, для трех монокристаллических образцов разного состава системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

рис.4, максимальная величина $|\omega|$ сильно зависит от x : она тем больше, чем меньше x . Кривые $\omega(H)$ не насыщаются вплоть до максимальных полей измерения (рис.5). Так, из рисунка видно, что для состава с $x = 0.15$ кривые $\omega(H)$ не насыщаются вплоть до 120 кЭ, в то время как изотермы намагниченности насыщаются у образцов этой системы уже в 2 – 4 кЭ [12, 13]. На рис.6 показана температурная зависимость теплового расширения изученных образцов;

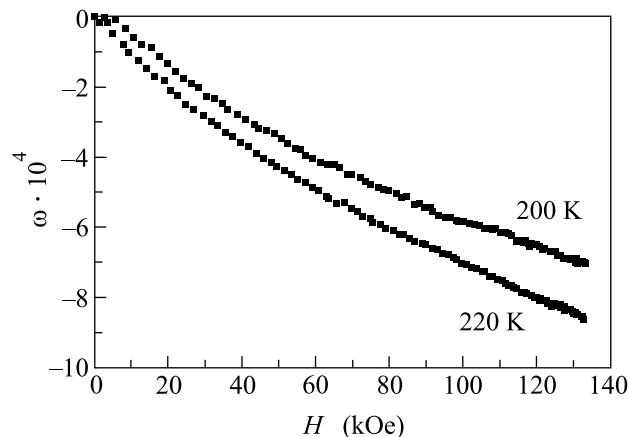


Рис.5. Изотермы объемной магнитострикции монокристалла $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ вблизи точки Кюри

видно, что при $T \leq T_C$ величина $\Delta l/l$ значительно превышает линейное по температуре тепловое расширение, которое характерно для диа- и парамагнитных систем. Из сравнения рис.4 и 6 видно, что объемная магнитострикция представляет собой подавление магнитным полем этого избыточного вклада в тепловое расширение.

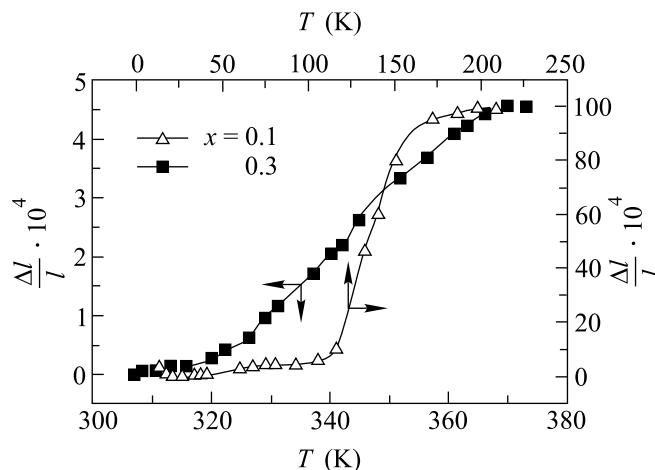


Рис.6. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta l/l$ монокристаллических образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Многие аспекты поведения КМС и большой объемной магнитострикции подобны в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Температурная зависимость ρ и $\Delta\rho/\rho$ этой системы была изучена в работах [11–13]. Так, объемная магнитострикция в районе T_C представляет собой подавление избыточного теплового расширения магнитным полем, в то время как КМС заключается в подавлении максимума на кривой $\rho(T)$ в районе T_C . Изотермы магнитосопротивления и объемной магнитострикции в районе T_C не насы-

щаются вплоть до максимальных полей измерения, тогда как насыщение на кривых намагниченности уже давно достигнуто. Максимальные значения $|\omega|$ и $|\Delta\rho/\rho|$, имеющие место вблизи T_C , падают с возрастанием x . Похожее поведение особенностей ω и $\Delta\rho/\rho$ вблизи T_C указывает на то, что они вызваны одной и той же причиной. Эти особенности можно объяснить существованием в указанной системе МДФС, вызванного сильным $s-d$ -обменом. При температуре T_C происходит термическое разрушение ФМ порядка лишь в ФМ части магнитно-двухфазного образца, так что понятие температуры Кюри здесь является весьма условным. Как указывалось выше, в ФМ каплях параметры решетки уменьшены [6]. Поэтому вблизи T_C и наблюдается излишнее, по сравнению с линейным по T , тепловое расширение образца (рис.6). Однако наложение внешнего магнитного поля при $T \geq T_C$ увеличивает степень ФМ порядка вблизи примесей сильнее, чем в среднем по кристаллу, так как его действие усиливается $s-d$ -обменом. То есть магнитное поле создает разрушенное нагреванием МДФС и свойственное его ФМ части сжатие решетки. Так можно объяснить резкое увеличение отрицательной объемной магнитострикции в районе T_C . Однако указанный выше процесс создания МДФС полем имеет место лишь в ограниченном интервале температур немного выше T_C . Поэтому кривые $|\omega|(T)$ проходят через максимум и при дальнейшем повышении температуры быстро спадают. Как показано в [1, 2], в материале, находящемся в изолирующем МДФС, максимум ρ имеет место при температурах, в которых ФМ капли диссоциируют под действием нагревания. Обычно это происходит при $T \geq T_N$. Объяснение КМС для данного случая дано выше. В манганитах с металлическим типом проводимости, то есть находящемся в проводящем МДФС, имеются два механизма, по которым примесно-магнитное взаимодействие влияет на сопротивление: рассеяние носителей заряда, уменьшающее их подвижность, и образование хвоста их зоны, состоящего из локализованных состояний. В районе T_C происходит резкое уменьшение подвижности носителей заряда и их частичная локализация в хвосте зоны. КМС объясняется увеличением подвижности носителей заряда и увеличением их числа из-за делокализации электронов из указанного выше хвоста зоны под действием магнитного поля. Увеличение радиусов ФМ капель в магнитном поле, по-видимому, происходит вплоть до очень высоких полей, поэтому и отсутствует насыщение на изотермах ω и $\Delta\rho/\rho$. Известно, что в магнитных

полупроводниках гигантское магнитосопротивление вызвано, в основном, изменением концентрации носителей заряда под действием магнитного поля [1, 2]. В кристалле, находящемся в проводящем МДФС, концентрация носителей заряда увеличивается с возрастанием магнитного поля значительно медленнее, чем в кристалле, находящемся в изолирующем МДФС, поэтому величина магнитосопротивления в первом случае меньше, чем во втором. Как видно из рис.4 и 6, величина $|\omega|$ в минимуме на кривой $\omega(T)$ и избыточный вклад в тепловое расширение в районе T_C для проводящего состава с $x = 0.3$ примерно на порядок меньше, чем у состава с $x = 0.1$, у которого эти величины максимальны. Вероятно, заключение работы [6] относительно сжатия решетки внутри ФМ капель применимо и к ФМ односвязной части кристалла с $x = 0.3$, хотя это сжатие и меньше.

Мы благодарны А. М. Балбашову, О. Ю. Горбенко, А. Р. Каулю и Я. М. Муковскому за приготовление образцов и их анализ. Эта работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 00-02-17810 и # 00-15-96695, ИНТАС # 97-0253 и НАТО НТЕСН LG # 972942.

1. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, М.: Наука, 1979; УФН **166**, 833 (1996).
2. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 381 (2001).
3. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
4. Л. П. Горьков, УФН **168**, 665 (1998).
5. J. M. D. Coey, M. Viret and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
6. A. Yanase and T. Kasuya, *J. Phys. Soc. Japan* **25**, 1025 (1968).
7. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel et al., *Nature* **386**, 256 (1997).
8. Р. В. Демин, Л. И. Королева, А. М. Балбашов, *Письма в ЖЭТФ*, **70**, 303 (1999).
9. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **105**, 904 (1957).
10. F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal et al., *Phys. Rev.* **B54**, 15149 (1996).
11. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
12. H. Y. Hwang, S. W. Cheong, N. P. Ong, and B. Battlogg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996).
13. Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo et al. *J. Phys. Soc. Japan* **63**, 3931 (1994).
14. G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller, and K. A. Müller, *Nature* **381**, 676 (1996).