

МАГНИТНО-ДВУХФАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ В $\text{Eu}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$)

А.И.Абрамович, Р.В.Демин, Л.И.Королева¹⁾, А.В.Мичурин, А.И.Смирницкая

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 декабря 1998 г.

После переработки 3 февраля 1999 г.

Для образцов системы $\text{Eu}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; x = 0, 0.3$) обнаружено, что их низкотемпературные магнитные свойства (зависимость намагниченности от условий охлаждения и наличие максимума начальной магнитной восприимчивости) похожи на указанные свойства спиновых стекол. Однако имеются и существенные различия: намагниченность зависит от условий охлаждения вплоть до максимальных полей измерения $H = 45$ кЭ, а температура максимума начальной магнитной восприимчивости T_N не зависит от частоты переменного магнитного поля, в котором измерена восприимчивость. Изотермы намагниченности при $T \leq T_N$ представляют суперпозицию линейной части, характерной для антиферромагнетика, и небольшой спонтанной части. Для составов со Sr в районе T_N обнаружен максимум удельного электросопротивления ρ ($\rho_{\text{max}} \sim 10^8$ Ом·см), который понижается под действием магнитного поля в 120 кЭ на 4 порядка, а температура максимума увеличивается в 2 раза. В составах с $x = 0.3$ парамагнитная точка Кюри много выше, чем у состава с $x = 0$: $\theta = 110$ К ($\text{A} = \text{Ca}$), 175 К ($\text{A} = \text{Sr}$) и -100 К ($x = 0$). Перечисленные выше особенности магнитных и электрических свойств объяснены существованием в данной системе магнитно-двухфазного состояния: в изолирующей антиферромагнитной матрице расположены ферромагнитные кластеры, в которых сосредоточены носители заряда.

PACS: 75.50.-y

В последние годы резко возрос интерес к оксидным соединениям марганца со структурой перовскита, имеющих химическую формулу $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}$ и редкоземельные элементы; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), из-за колоссального магнитосопротивления (КМС), наблюдавшегося в части из них при комнатной температуре. Эти материалы уже нашли применение в различных сенсорных устройствах. Однако относительно природы их КМС существуют различные мнения, описанные, например, в обзорных статьях [1, 2] и ссылках к ним. Дело в том, что по сравнению с обычными магнитными полупроводниками, в которых КМС объясняется существованием в них сильного $s-d$ -обмена и вызванного им магнитно-двухфазного состояния, в манганитах картина усложняется наличием в них эффекта Яна – Теллера и относительной мягкостью решетки, вследствие которой происходят изменения ее типа под действием магнитного поля, давления и температуры. На основании этого ряд авторов выдвинул другие гипотезы для объяснения особенностей удельного электросопротивления ρ и КМС в манганитах, например, переход от перескокового к поляронному типу проводимости в районе точки Кюри T_C , плавление зарядово-упорядоченного состояния под действием магнитного поля и др. Однако следует отметить, что как и в обычных магнитных полупроводниках, максимумы ρ и КМС в манганитах наблюдаются в районе T_C , а КМС заключается в подавлении пика ρ в районе T_C . Этот

¹⁾ koroleva@ofef343.phys.msu.ru

опытный факт невозможно объяснить в рамках указанных выше гипотез. Мы полагаем, что особенности ρ и КМС в районе T_C в манганитах имеют ту же природу, что и в обычных полупроводниках, а именно они обусловлены сильным $s-d$ -обменом и вызванным им магнитно-двухфазным состоянием [1], и показываем это на примере системы $\text{Eu}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}; x = 0, 0.3$).

Исследованию этой системы посвящено всего лишь несколько работ [3–8]. В них обнаружено, что составы с $x = 0, 0.3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) и 0.42 ($A = \text{Sr}$) имеют полупроводниковый тип проводимости и составы с Ca и Sr обладают КМС [7, 8]. Состав с $x = 0$ – антиферромагнетик с температурой Нееля $T_N \approx 40$ К, в котором присутствуют ферромагнитные (ФМ) кластеры, при этом объем ФМ фазы увеличивается по мере увеличения дефицита Eu или избытка O [5, 6]. В работах [5, 6] природа ФМ кластеров не обсуждается, лишь указывается, что внутри ФМ кластеров существует большая магнитная анизотропия. В работах [5, 7] предполагается, что в системе $\text{Eu}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) осуществляется состояние спинового стекла (СС).

С целью выяснения природы ФМ фазы в системе $\text{Eu}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) в данной работе изучена температурная зависимость намагниченности M в слабых и сильных магнитных полях, начальной магнитной восприимчивости χ в переменном магнитном поле с частотой от 0.8 до 8 кГц, парамагнитной восприимчивости, удельного электросопротивления ρ и магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$. Получение керамических образцов указанной системы с $x = 0$ и 0.3 , их анализ и кристаллическая структура описаны в работе [8]. Измерения намагниченности проводились баллистическим методом; начальная магнитная восприимчивость в переменном магнитном поле частоты от 0.8 до 8 кГц измерялась феррометром Ф-5063 и парамагнитная восприимчивость – весовым методом с электромагнитной компенсацией. Электросопротивление было измерено четырехзондовым методом, при этом использовался нановольтметр типа Keithley-182 с входным сопротивлением 19 г·Ом; индиевые контакты к образцу были сделаны с помощью ультразвукового паяльника.

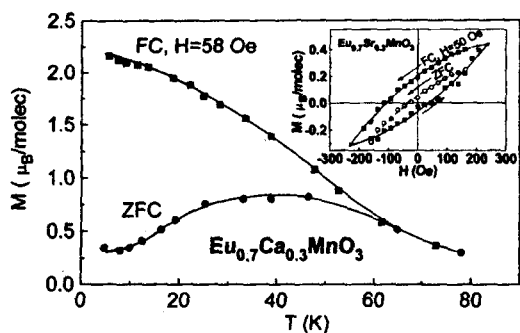


Рис.1. Температурная зависимость намагниченности состава $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ в слабом магнитном поле. На вставке: петля гистерезиса образца $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, охлажденного в поле и без поля

Оказалось, что для всех изученных составов низкотемпературная намагниченность зависит от условий охлаждения образца. В качестве примера на рис.1 приводится температурная зависимость намагниченности в слабом магнитном поле $H = 58$ Э образца $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Видно, что кривая $M(T)$ образца, охлажденного в отсутствие магнитного поля, в слабом поле 58 Э имеет максимум при температуре T_f , тогда как на кривой $M(T)$ образца, охлажденного в этом поле (намагниченность измерялась при охлаждении в поле), максимум отсутствует и наблюдается монотонный рост намагниченности с понижением температуры. При этом величи-

на намагниченности при 4.2 К у образца, охлажденного в поле, достигает значений, примерно на порядок превосходящих значения M для образца, охлажденного без поля. Из вставки к рис.1 видно, что охлажденный в поле образец имеет смещенную по оси H петлю гистерезиса намагниченности, тогда как у образца, охлажденного без поля, петля гистерезиса практически симметрична. Казалось бы, приведенные выше магнитные свойства свидетельствуют в пользу существования состояния кластерного СС или суперпарамагнетизма ниже T_f . Однако в этом случае намагниченность образца, охлажденного в поле, не должна зависеть от T при $T < T_f$, если размер магнитных кластеров не изменяется с температурой, что обычно имеет место для СС. Наблюдавшееся резкое увеличение M с уменьшением T говорит об обратном, а именно, что размер магнитных кластеров резко увеличивается с понижением T . Результаты измерений начальной магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле показали, что на кривых $\chi(T)$ наблюдается резкий максимум при температуре T_N , которая не зависит от частоты переменного магнитного поля. В качестве примера на рис.2 приводятся кривые $\chi(T)$ образца $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученные при разных частотах переменного магнитного поля. Из рисунка видно, что величина T_N не зависит от указанной частоты. Следует заметить, что температуры T_N и T_f совпадают для состава EuMnO_3 (41 К) и не совпадают для двух других составов, а именно, для состава $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ $T_N = 52$ К и $T_f = 28$ К, а для состава $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ $T_N = 65.5$ К и $T_f = 39$ К.

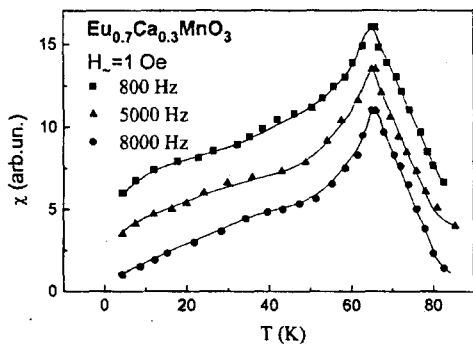


Рис.2. Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости при различных частотах переменного магнитного поля для состава $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

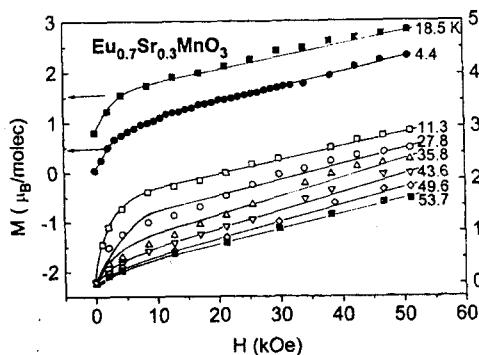


Рис.3. Изотермы намагниченности состава $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Измерения намагниченности в больших полях, вплоть до 45 кЭ, показали, что кривые $M(H)$, полученные после охлаждения образца в отсутствие поля, представляют собой суперпозицию линейной части, характерной для антиферромагнетика и спонтанной намагниченности. Это хорошо видно на рис. 3, на котором приведены изотермы намагниченности состава $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. В этих составах наблюдается следующий интересный факт. Как видно из рис.4, на кривых $M(T)$ образца $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, охлажденного в отсутствие поля до 4.2 К, сохраняется максимум вплоть до максимальных полей измерения 45 кЭ, при этом T_f слабо понижается с ростом поля. В то же время для образца, охлажденного в присутствии поля, такого максимума нет. Величина намагниченности в максимуме для составов с Ca и Sr меньше значения, соответствующего полному ФМ упорядочению в образце, а

именно, в поле 45 кЭ составляет 75% от последнего. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости составов EuMnO_3 , $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ подчиняется закону Кюри – Вейсса, при этом парамагнитные температуры Кюри θ равны соответственно -100 , 110 и 175 К.

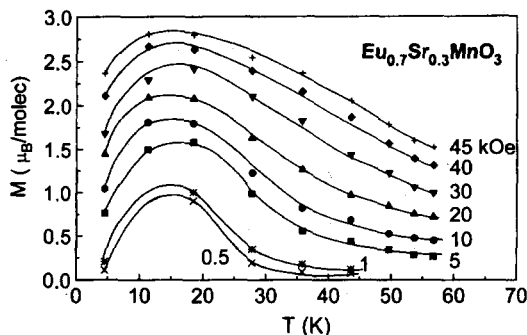


Рис.4. Температурная зависимость намагниченности образца $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ в различных магнитных полях

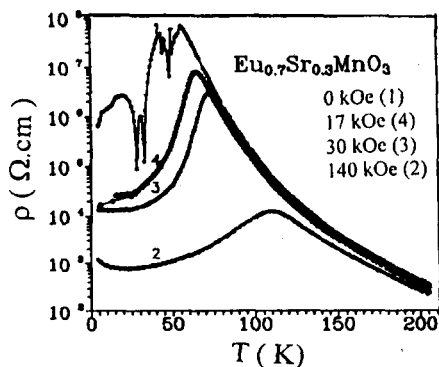


Рис.5. Температурная зависимость удельного электросопротивления образца $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ в различных магнитных полях

На температурной зависимости удельного электросопротивления состава $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ имеется максимум в районе T_N (рис.5), при этом в максимуме величина ρ достигает 10^8 Ом·см. Как видно из рис.5, где также показано действие внешнего магнитного поля на ρ , под действием магнитного поля максимум на кривой $\rho(T)$ понижается и сдвигается в сторону более высоких температур. Так, под действием поля в 140 кЭ величина ρ_{max} падала на ~ 4 порядка, то есть наблюдалось КМС. Однако зависимость $\rho(T)$ при низких температурах, измеренная как в присутствии магнитного поля, так и в его отсутствие, имеет полупроводниковый характер и величина $\rho \geq 10^3$ Ом·см. Следует обратить внимание и на очень большой сдвиг температуры ρ_{max} : в поле 140 кЭ он наблюдается при температуре 110 К, которая примерно вдвое превышает T_N . В составе $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ мы также наблюдали похожий на показанный на рис. 5 максимум на кривой $\rho(T)$, однако мы не смогли выявить действие магнитного поля на эту кривую из-за больших колебаний тока через образец. Причина этих колебаний нам не ясна; во всяком случае они не связаны с качеством контактов.

Приведенные выше магнитные и электрические свойства позволяют сделать вывод о том, что в рассмотренных составах имеет место изолирующее магнитно-двухфазное состояние [1]: в антиферромагнитных (АФМ) полупроводниках из-за выигрыша в энергии $s-d$ -обмена носители заряда локализируются в ФМ микрообластях, расположенных в изолирующей АФМ матрице. Такие ФМ капли существуют в области температур от $T \geq 0$ и разрушаются под действием нагревания в районе $T \geq T_N$. При этом носители заряда, находившиеся при $T < T_N$ в ФМ каплях, становятся свободными, что проявляется в резком падении ρ при дальнейшем росте T . Поэтому и наблюдаются особенности на кривых $\rho(T)$ в этом температурном районе. Под действием магнитного поля объем ФМ кластеров увеличивается, что облегчает туннелирование носителей заряда между кластерами. Кроме того, магнитное поле

ориентирует магнитные моменты кластеров по полю, что также облегчает указанное туннелирование. И, наконец, магнитное поле увеличивает кинетическую энергию электронов внутри ФМ кластеров и тем самым облегчает их туннелирование и способствует разрушению кластеров. Так можно объяснить КМС и особенности ρ в легированном АФМ EuMnO_3 (рис.5).

ФМ кластеры также являются причиной зависимости низкотемпературных магнитных свойств от термомагнитной истории образца (рис.1). Резкий рост намагниченности с понижением температуры образца, охлажденного в поле, указывает на рост размеров ФМ кластеров, что также характерно для изолирующего магнитно-двухфазного состояния. Этот факт не находит объяснения в рамках моделей СС и суперпарамагнетизма, в которых указанная намагниченность практически не зависит от температуры ниже T_f [9]. Особо следует остановиться на смещении петли гистерезиса образца, охлажденного в поле (вставка к рис.1). Такие смещенные петли гистерезиса наблюдались Майкледжоном и Бином в частично окисленном Co и приписывались обменному взаимодействию между ФМ частицами Co и АФМ частицами CoO [10]. При высоких температурах магнитная анизотропия АФМ части образца мала и вектор АФМ ориентирует магнитные моменты частиц из Co по своему направлению. При охлаждении до низких температур магнитная анизотропия АФМ части образца резко возрастает и нужны очень большие поля противоположного направления, чтобы перемагнитить АФМ часть образца. Однако, когда энергия магнитного поля, приложенного противоположно направлению намагниченности образца, становится достаточной для разрыва обменной связи ФМ и АФМ частей образца, ФМ часть образца перемагничивается, но не перемагничивается вектор АФМ. При уменьшении величины поля намагниченность образца скачком меняет направление, становясь направленной противоположно полю, и достигает своей прежней величины. Это происходит тогда, когда энергия магнитного поля становится меньше обменной энергии ФМ и АФМ частей образца. В настоящее время описанные выше петли гистерезиса считаются одним из доказательств состояния СС материала [9]. Между тем, это явление объяснимо лишь для кластерных СС и не находит объяснения для идеального СС, состоящего из отдельных спинов. Кувел так, как описано выше, пытался объяснить наблюдавшиеся им смещенные петли гистерезиса в СС CuMn и AgMn [11]. При этом ему пришлось предположить, что в этих материалах имеется неравномерное распределение атомов Mn в образце: области, обедненные Mn , он полагал ФМ, а обогащенные Mn – АФМ. В свете сказанного, смещенные петли гистерезиса должны быть одним из признаков изолирующего магнитно-двухфазного состояния, что и наблюдалось в данной работе.

По-видимому, резкий максимум на температурной зависимости χ , измеренной в переменном магнитном поле, температура которого не зависит от частоты этого поля (рис.2), указывает на АФМ упорядочение в основной матрице. Температура указанного максимума в этом случае является температурой Нееля. Эта температура не может являться температурой замораживания СС, так как последняя, обычно, зависит от частоты измерения [9]. Максимум на кривых $M(T)$, полученных после охлаждения образца в отсутствие поля (рис.1 и 4) при $T = T_f$, также свидетельствует о наличии ФМ кластеров в образце. При этом T_f соответствует температуре блокирования этих кластеров, если они не взаимодействуют друг с другом (аналог суперпарамагнетизма), или температуре замораживания, если между ними

существует взаимодействие (аналог кластерного СС). В обоих случаях эта температура должна понижаться с увеличением магнитного поля [9], что мы и наблюдали (рис.4). На магнитно-двухфазное состояние указывает и тот факт, что, как видно из рис.3, изотермы намагниченности представляют собой суперпозицию линейной части, характерной для АФМ, и небольшой спонтанной части, которая вполне может происходить от ФМ капель. Резкое повышение величины θ в составах с Ca и Sr по сравнению с θ состава EuMnO_3 свидетельствует о существенном вкладе ФМ обмена в суммарный обмен образца, который, вероятно, происходит от ФМ кластеров. Как указывалось выше, температура разрушения ФМ капель близка к T_N [1], и внешнее магнитное поле повышает температуру этого разрушения. Это связано с тем, что действие магнитного поля вблизи примесей усиливается $s-d$ -обменом и тем самым препятствует термическому разрушению ФМ капель [1]. Действительно, переход к парамагнитному состоянию на кривых $M(T)$ (рис.4) сильно зависит от величины магнитного поля, в котором он происходит: так, в поле $H = 0.5$ кЭ при $T \sim 30$ К, а при $H = 45$ кЭ сильно размыт и еще не закончен при $T = 55$ К. Вследствие этого происходит сдвиг максимума на кривых $\rho(T)$ в сторону более высоких температур (рис.5).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект #96-15-96429. Мы благодарны Я.М.Муковскому за приготовление образцов и их анализ, а также за измерения температурной зависимости электропроводности.

1. Э.Л.Нараев, УФН **166**, 833 (1996).
2. A.P.Ramirez, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8171 (1997).
3. R.Pauthenet and C.Veyret, J. de Phys. **31**, 65 (1970).
4. I.O.Troyanchuk, H.Szymczak, N.V.Samsonenko, and A.Nabialek, Phys. Status Solidi **A157**, 167 (1996).
5. И.О.Троянчук, Н.В.Самсоненко, Г.Шимчак, Ф.Набялек, ФТТ **39**, 117 (1997).
6. И.О.Троянчук, Ф.В.Зубец, Е.Ф.Шаповалова, Неорганические материалы **33**, 1512 (1997).
7. A.Sundaresan, A.Maignan, and B.Raveau, Phys. Rev. **B55**, 5596 (1997).
8. Y.M.Mukovski, G.Hischer, H.Michor, and A.M.Ionov, J. Appl. Phys. **83**, 7163 (1998).
9. K.H.Fischer, Phys. Stat. Sol. **B116**, 357 (1983).
10. W.H.Meiklejohn and C.P.Bean, Phys. Rev. **102**, 1413 (1956); **105**, 904 (1957).
11. J.S.Kouvel, J. Phys. Chem. Sol. **21**, 57 (1961); **24**, 795 (1963).