

МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: ФАЗОВАЯ $T-x$ - ДИАГРАММА

А.А.Мухин¹⁾, В.Ю.Иванов, В.Д.Травкин, С.П.Лебедев, А.Пименов*,
А.Лойдл^{*2)}, А.М.Балбашов⁺

Институт общей физики РАН
117942 Москва, Россия

* *Universitat Augsburg*
D-86159, Augsburg, Germany

⁺ *Московский энергетический институт*
105835 Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 июля 1998 г.

После переработки 22 июля 1998 г.

Проведено исследование электропроводности, магнитной восприимчивости, намагниченности и субмиллиметровой ($\nu = 5 - 20 \text{ см}^{-1}$) диэлектрической проницаемости и динамической проводимости монокристаллов системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.45$). Аномалии, проявляемые в температурных зависимостях этих величин, идентифицированы с разнообразными магнитными и структурными фазовыми превращениями, включающими антиферромагнитное и ферромагнитное упорядочения, структурные переходы между сильно искаженной (ян-теллеровской) и слабо искаженной (псевдокубической) орторомбическими фазами, структурные переходы в ромбоэдрическую фазу и необычные переходы в состояние поляронного упорядочения. В результате построена полная фазовая $T-x$ -диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в широком интервале температур 4.2 - 1050 К и концентраций x от 0 до 0.45.

PACS: 75.30.Kz, 75.50.Pp, 77.22.Gh

В последнее время проявляется большой интерес к исследованию замещенных манганитов системы $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где R – редкая земля, а A = Ca, Sr, ... Он связан с обнаружением в них явления колоссального магнитосопротивления [1], а также разнообразных магнитных и структурных фазовых превращений [2, 3]. Общим свойством этих соединений является то, что при легировании двухвалентными ионами Ca, Sr их магнитная структура изменяется от антиферромагнитной (со слабым ферромагнетизмом) при $x = 0$ к ферромагнитной при $x = 0.2 - 0.3$, а сопротивление при этом сильно падает [2]. Кристаллическая структура также претерпевает ряд превращений. Так, в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с ростом содержания Sr кристаллическая симметрия изменяется от орторомбической до ромбоэдрической, а в промежуточной области концентраций Sr $x = (0.1 - 0.15)$ наблюдается необычное поляронно упорядоченное состояние, которое согласно нейтронографическим данным [4] связано с упорядоченным расположением разновалентных ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в чередующихся плоскостях (001) и возникновением соответствующей сверхструктуры.

В ряде работ [4–7] были предложены фазовые $T-x$ -диаграммы, которые в определенной степени учитывают наблюдаемые фазовые превращения в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

¹⁾ e-mail: mukhin@ran.gpi.ru

²⁾ A.Loidl

Однако эти исследования выполнены на небольшом наборе составов и в ограниченном интервале температур, поэтому фазовые диаграммы носят в основном схематический характер и в некоторых частях даже противоречат друг другу (см. например, [4, 5, 7]).

В данной работе проведены комплексные исследования магнитных и структурных фазовых переходов в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в широком диапазоне температур (до 1050 К) и концентраций ($0 \leq x \leq 0.45$) на основе измерений их статических (намагниченность, восприимчивость, сопротивление, магнитосопротивление) и субмиллиметровых динамических свойств (диэлектрическая проницаемость, проводимость). В частности, обнаружено сильное возрастание диэлектрической проницаемости при фазовых переходах в состояние поляронного упорядочения, а для слабо легированных составов обнаружены два структурных фазовых перехода при высоких температурах. В результате построена полная фазовая $T - x$ -диаграмма системы.

Нами исследовались монокристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.45$), выращенные методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом. Сопротивление $\rho(T)$ измерялось четырехзондовым методом в интервале температур $4.2 \leq T \leq 1050$ К. Магнитная восприимчивость $\chi_{ac}(T)$ измерялась индукционным методом на частотах от 4 Гц до 2.5 кГц при $T = 4.2 - 300$ К. Амплитуда переменного поля составляла от долей эрстеда до нескольких кЭ. Измерения намагниченности $M(H)$ проводились на вибрационном магнитометре в полях до 14 кЭ при $T = 4.2 \div 300$ К.

Динамические свойства исследовались с помощью техники субмиллиметровой квазиоптической ЛОВ-спектроскопии (ЛОВ – лампа обратной волны) [8] в диапазоне частот $\nu = 5 - 20 \text{ см}^{-1}$ при $T = 5 \div 300$ К. Измерялись спектры пропускания $T(\nu)$ и фазы $\varphi(\nu)$ плоскопараллельных образцов с поперечными размерами 8 – 10 мм и толщиной 0.1 – 1 мм, из которых затем определялись спектры комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ или динамической проводимости $\sigma = \sigma' + i\sigma''$ на основе известных формул для пропускания плоскопараллельного слоя.

Результаты измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости и сопротивления для различных концентраций представлены на рис. 1, 2, а рис. 3 иллюстрирует температурное поведение субмиллиметровой диэлектрической проницаемости и динамической проводимости для $x = 0.125$ вместе со статической проводимостью, магнитной восприимчивостью и намагниченностью. Видно, что температурные зависимости указанных величин претерпевают ряд аномалий, обозначенных на рисунках разными символами, которые мы идентифицировали с различными магнитными и структурными фазовыми переходами. Температуры соответствующих фазовых превращений сильно зависят от состава и изображены в виде фазовой $T - x$ -диаграммы на рис. 4.

Резкий пик восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ (рис. 1), наблюдаемый для чистого LaMnO_3 , обусловлен антиферромагнитным упорядочением ионов Mn^{3+} в точке Нееля $T_N = 140$ К. При этом ниже T_N появляются спонтанная и остаточная намагниченности, свидетельствующие о том, что магнитная структура является не чисто антиферромагнитной, а слабоферромагнитной. Подобное поведение $\chi_{ac}(T)$ и намагниченности имеет место и для слаболегированных составов ($x = 0.05$ и 0.075) с той лишь разницей, что величина спонтанной намагниченности при этом существенно возрастает: от $\approx 4 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ для $x = 0$ до ≈ 17 и $\approx 25 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ соответственно для $x = 0.05$ и 0.075 при $T = 4.2$ К. Это свидетельствует о сильном увеличении степени неколли-

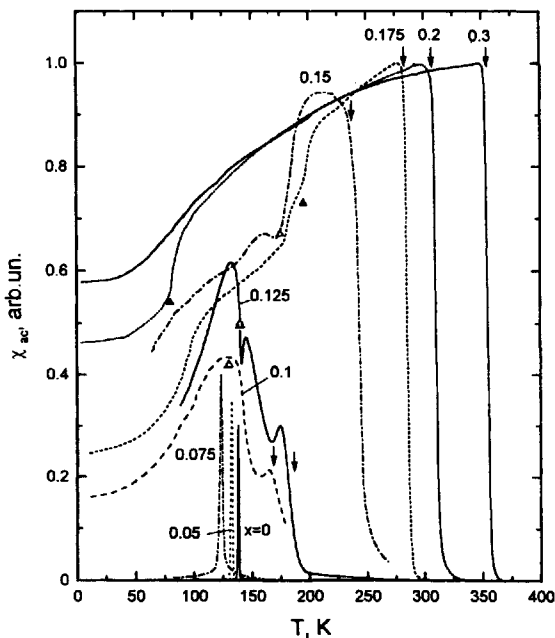


Рис.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Стрелками отмечены температуры Кюри; символами ▲ – температуры перехода между ромбоэдрической R и орторомбической O^* фазами; а Δ – температуры перехода в фазу полярного упорядочения P

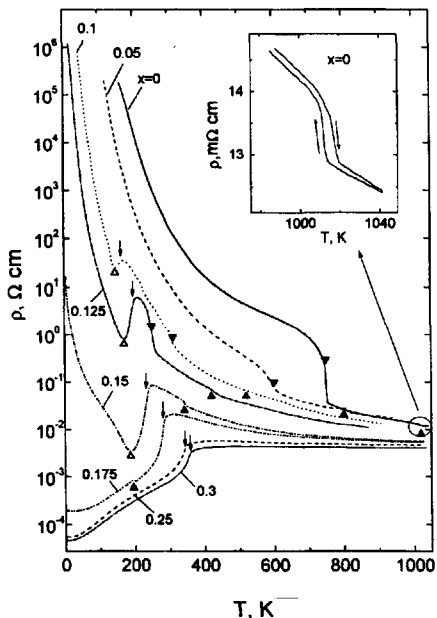


Рис.2. Температурные зависимости электропроводности ρ монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Стрелками отмечены температуры Кюри; символами ▲ – температуры перехода между R и O^* фазами; ▼ – температуры перехода между двумя орторомбическими O' и O^* фазами и Δ – температуры перехода в фазу полярного упорядочения P . На вставке показано поведение $\rho(T)$ при структурном фазовом переходе $O^* \rightarrow R$ в чистом LaMnO_3

неарности магнитной структуры с ростом x . На подавление антиферромагнитного порядка с ростом степени легирования указывает и поведение обнаруженного нами антиферромагнитного резонанса (АФМР) в чистом и слабелегированном LaMnO_3 [9], частоты которого заметно уменьшаются с ростом содержания Sr (19 см^{-1} и 6 см^{-1} соответственно для $x = 0$ и 0.05), а при $x \geq 0.1$ АФМР исчезает.

При высоких уровнях легирования ($x \geq 0.15$) кривые $\chi_{ac}(T)$ имеют резкую аномалию (отмечена стрелкой), связанную с появлением ферромагнитного порядка при $T = T_C$. По мере уменьшения x и падения T_C (рис.4) упорядоченное состояние, по-видимому, становится магнитно неоднородным, о чем свидетельствует размытый характер перехода на кривых $\chi_{ac}(T)$ при $T \rightarrow T_C$ для $x = 0.1$ и 0.125 . Кроме того, величина восприимчивости в максимуме χ_{ac} оказывается меньше значения $1/N$, которое соответствует максимальному значению восприимчивости в точке Кюри однородного ферромагнетика с размагничивающим фактором N . К тому же выводу мы приходим и из рассмотрения полевых зависимостей намагниченности: начальный наклон кривых $M(H)$ при $T < T_C$ меньше, чем у составов с $x \geq 0.175$, а насыщение в полях до 13 кЭ не достигается. В заштрихованной на фазовой диаграмме

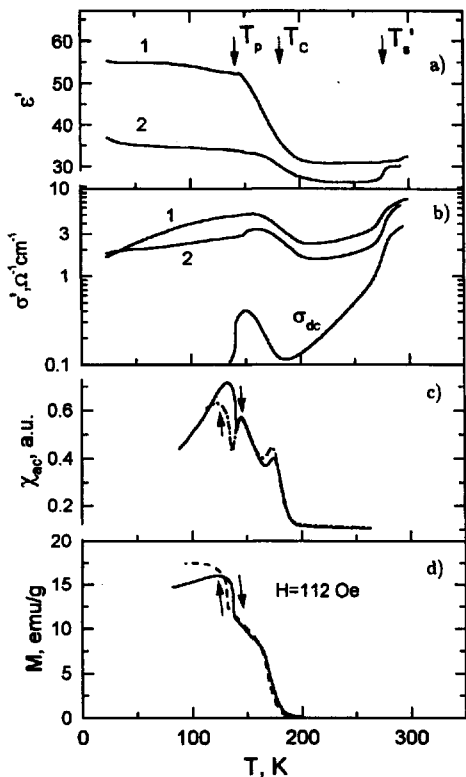


Рис.3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (13.3 см^{-1}) (а), динамической σ' (13.3 см^{-1}) и статической σ_{dc} проводимости (б), магнитной восприимчивости χ_{ac} (с) и намагниченности M (д) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Индексы 1 и 2 для ϵ' и σ' соответствуют различным поляризациям излучения. Вертикальными стрелками отмечены температуры поларонного (T_p) и магнитного (T_c) упорядочений и структурного $O' \rightarrow O^*$ перехода (T'_s)

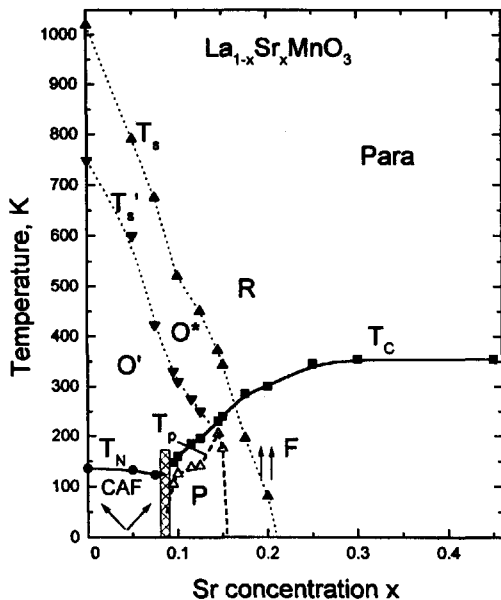


Рис.4. Структурная и магнитная фазовая $T - x$ диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. R - ромбоэдрическая фаза; O^* - орторомбическая слабо искаженная фаза; O' - орторомбическая сильно искаженная (ян-теллеровская) фаза; P - фаза поларонного упорядочения; $Para$ - парамагнитное состояние; F - ферромагнитное состояние; CAF - неколлинеарная фаза; T_c и T_N - температуры Кюри и Нееля, T_s и T'_s - температуры переходов, соответственно, $O^* \rightarrow R$ и $O' \rightarrow O^*$, а T_p - температура перехода в фазу поларонного упорядочения

области концентраций $0.8 \div 0.9$, где сходятся линии $T_c(x)$ и $T_N(x)$, магнитное состояние, по-видимому, является наиболее неоднородным и детали диаграммы требуют дополнительного исследования.

Как видно из рис.2, по мере увеличения содержания Sr электросопротивление при низких температурах уменьшается от значений $\gg 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (аппаратурный предел измерений) до $\approx 4.7 \div 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ для соединения с $x = 0.3$. Вид кривых $\rho(T)$ в целом соответствует результатам работы [2], полученным также на монокристаллах, но при $T < 500 \text{ К}$. Для соединений с $x \geq 0.15$ значение T_c , определенное по аномалиям на зависимостях $\chi_{ac}(T)$ и максимумам магнитосопротивления, приблизительно соответствует максимуму производной $d\rho/dT$. Наблюдаемые для составов с $0.1 \leq x \leq 0.15$ минимум сопротивления ниже T_c , отмеченный светлыми треугольниками и смена металлического хода $\rho(T)$ на полупроводниковый свидетельствуют о

сильной локализации носителей заряда при низких температурах и, как указывают нейтронографические исследования [4], о переходе в фазу поларонного упорядочения P при $T = T_p$. Отметим, что на зависимостях $\chi_{ac}(T)$ при этом переходе также наблюдаются дополнительные аномалии, отмеченные светлыми треугольниками для $x = 0.1, 0.125$ и 0.15 (рис.1).

Под полароном здесь понимается дырка на e_g орбиталях иона Mn^{3+} (то есть, фактически, ион Mn^{4+}), окруженная соответствующим локальным искажением решетки. Поскольку ион Mn^{4+} , в отличие от ян-теллеровского иона Mn^{3+} , не вызывает сильного локального искажения кислородных октаэдров, то вблизи такого поларона симметрия решетки повышается. Согласно [4], поларонная фаза P представляет собой такое упорядоченное расположение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , при котором один из двух чередующихся атомных слоев в плоскости (001) содержит только ионы Mn^{3+} , как в чистом $LaMnO_3$, а другой – как ионы Mn^{3+} , так и Mn^{4+} , то есть дырки. Для оптимальной концентрации $x = 0.125$ дырки в этом слое занимают $1/4$ часть позиций марганца и образуют учетверенную (2×2) квадратную решетку по отношению к исходной кубической ячейке перовскита. В результате образуется сверхструктура с волновым вектором $(1/2, 1/2, 1/4)$. Эта структура, по-видимому, сохраняется и при небольшом отклонении концентрации Sr (от 0.1 до 0.15) от оптимальной 0.125.

Помимо аномалий, связанных с поларонным упорядочением на зависимостях $\rho(T)$, в образцах с $x \leq 0.2$ наблюдаются и другие аномалии. Наиболее ярко выраженные из них, которые отмечены знаками \blacktriangledown , мы связываем с фазовым переходом из ян-теллеровской сильно искаженной орторомбической фазы O' симметрии $R\bar{3}m$ ($b/\sqrt{2} < c < a$) в слабо искаженную орторомбическую (псевдокубическую) структуру O^* ($b/\sqrt{2} \sim a \sim c$) при T'_s , опираясь при этом на нейтронографические данные [5] для состава $x = 0.125$, где наблюдался такой же переход при $T'_s \approx 250$ К. Температура этого перехода быстро растет с понижением концентрации x и достигает 750 К при $x = 0$, при этом сопротивление скачком меняется почти на порядок. Подобное изменение ρ при ян-теллеровском переходе в чистом $LaMnO_3$ наблюдалось также в работе [10].

Кроме того, мы обнаружили на зависимостях $\rho(T)$ при более высоких температурах второй переход, сопровождаемый более слабым скачком сопротивления и отмеченный знаком \blacktriangle на рис.2 (см. вставку для $x = 0$). С ростом x температура T_s этого перехода заметно уменьшается и при $x \geq 0.14$ хорошо согласуются с известными литературными данными для структурного перехода между орторомбической O^* и ромбоэдрической R фазами [2, 6]. Это дает нам основание идентифицировать наблюдаемые переходы как $O^* \rightarrow R$ вплоть до концентраций $x = 0$. В области магнитного упорядочения для $x = 0.175$ и 0.2 эти переходы проявляются также в виде резкого изменения величин восприимчивости (рис.1) и намагниченности. Таким образом, в $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ имеется два высокотемпературных структурных фазовых перехода $O' \rightarrow O^*$ и $O^* \rightarrow R$, соответствующих линиям $T'_s(x)$ и $T_s(x)$ на фазовой диаграмме рис.4. При этом структуры ромбоэдрической R и орторомбической O^* фаз определяются искажениями исходной кубической структуры перовскита, связанными с вращением кислородных октаэдров соответственно вокруг осей типа [111] и [110], а структура орторомбической фазы O' – с дополнительным искажением фазы O^* при статическом кооперативном ян-теллеровском упорядочении деформированных кислородных октаэдров.

Обратимся теперь к результатам субмиллиметровых измерений диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и динамической проводимости $\sigma'(T)$, температурные зависимости которых для $x = 0.125$ приведены на рис.3 для частоты $\nu = 13.3 \text{ см}^{-1}$. Кривые 1 и 2 относятся к двум различным поляризациям излучения, соответствующим минимальному и максимальному пропусканию, что связано, видимо, с анизотропией кристалла. Видно, что на кривых $\epsilon'(T)$ и $\sigma'(T)$ наблюдаются заметные аномалии, которые хорошо соответствуют особенностям на кривых статической проводимости $\sigma_{dc}(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ и намагниченности $M(H)$ (рис.3 с,d), обусловленным фазовыми переходами при T'_s , T_C и T_p . Значительное возрастание $\epsilon'(T)$ после ферромагнитного упорядочения и перехода в поляронную фазу P ($T < T_p$) свидетельствует о существенной трансформации кристаллической решетки и, по-видимому, о перестройке электронного спектра кристалла. Последнее наблюдалось недавно в спектрах оптической проводимости σ' для близкого состава ($x = 0.1$) и проявлялось в возникновении максимума σ' на частоте $\sim 0.5 \text{ Эв}$ (4000 см^{-1}) при $T < T_C$ [11], который связывался с электронными переходами между состояниями спин-поляризованной e_g зоны Mn^{3+} , расщепленной благодаря ян-теллеровскому взаимодействию. Обнаруженный нами сильный рост $\epsilon'(T)$ при $T < T_C$, по-видимому, обусловлен наличием сильной ян-теллеровской спин-решеточной связи и переходом в поляронно-упорядоченное состояние. Аналогичное поведение $\epsilon'(T)$ наблюдалось нами и для составов $x = 0.1$ и 0.15 , где рост ϵ' при переходе в поляронно-упорядоченную фазу P составил, соответственно, $\Delta\epsilon' \approx 10$ и 50 . В то же время для слаболегированных составов $x = 0, 0.05$ и 0.075 $\epsilon'(T)$ не испытывало никаких аномалий и плавно уменьшалось при понижении температуры на $5 - 15\%$. Таким образом, рост (скачок) ϵ' является характерной особенностью перехода в поляронную фазу P , а ее граница с ян-теллеровской фазой O' проходит в области концентраций между 0.075 и 0.1 .

Итак, в работе показана тесная взаимосвязь магнитных, диэлектрических и проводящих свойств $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, наиболее отчетливо проявляющаяся при фазовых превращениях, и построена полная фазовая $T - x$ -диаграмма этой системы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (96-02-18091, 97-02-17325, 96-15-96577).

-
1. R.von Helmholt, J.Wecker, B.Holzapfel et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
 2. A.Urushibura, Y.Moritomo, T.Arima et al., Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
 3. Э.Л.Нараев, УФН **166**, 833 (1996).
 4. Y.Yamada, O.Hino, S.Nohdo et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 904 (1996).
 5. H.Kawano, R.Kajimoto, M.Kubota, and H.Yoshizawa, Phys. Rev. **B53**, R14709 (1996).
 6. Y.Moritomo, A.Asamitsu, and Y.Tokura, Phys. Rev. **B56**, 12190 (1997).
 7. J.-S.Zhou, J.B.Goodenough, A.Asamitsu, and Y.Tokura, Phys. Rev. Lett. **79**, 3234 (1997).
 8. Субмиллиметровая диэлектрическая спектроскопия твердого тела, Труды ИОФАН **25**, под ред. Г.В.Козлова, М.: Наука, 1990.
 9. V.Yu.Ivanov, V.D.Travkin, A.A.Mukhin et al., J. Appl. Phys. **83**, 7180 (1998).
 10. A.Wold and R.J.Arnott, J. Phys. Chem. Solids **9**, 176 (1959).
 11. Y.Okimoto, T.Katsufuji, T.Ishikawa et al., Phys. Rev. **B55**, 4206 (1997).