

PACS: 72.15.Gd, 72.60.+g, 81.40.Vw

В.Т. Довгий<sup>1</sup>, А.И. Линник<sup>1</sup>, В.К. Прокопенко<sup>1</sup>, В.И. Михайлов,<sup>1</sup>  
В.А. Хохлов<sup>1</sup>, А.М. Кадомцева<sup>2</sup>, А.А. Шемяков<sup>1</sup>, В.П. Пащенко<sup>1</sup>,  
Н.Г. Кисель<sup>1</sup>, Н.В. Давыдейко<sup>1</sup>, Н.Е. Письменова<sup>1</sup>, А.И. Пузыня<sup>1</sup>,  
В.Я. Сычева<sup>1</sup>

## МАГНИТОНЕОДНОРОДНОЕ СОСТОЯНИЕ МАНГАНИТОВ La–Sr-СИСТЕМЫ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
г. Москва, 119899, Россия

*Изучена температурная зависимость намагниченности  $M$ , начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  и электросопротивления  $R$  монокристалла манганита  $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ . Показано, что низкотемпературный пик  $\chi$  ( $T \cong 150$  K) совпадает с минимумом  $R$  и обусловлен разрушением орбитального упорядочения и появлением большого числа носителей. Вблизи точки Кюри ( $T \cong 200$  K)  $\chi$  испытывает слабый осциллирующий максимум, связанный с переходом в парамагнитное состояние. «Осцилляции» связываются с существованием в образце неоднородного состояния типа магнитных кластеров. Воздействие внешнего гидростатического давления до 10 kbar приводит к уменьшению электросопротивления и смещению по температуре экстремумов  $R$ , что связано с увеличением двойного обмена и доли ферромагнитной фазы. Обнаружено, что температурная зависимость  $\chi$  для керамических образцов  $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{1-x}Mn_{1+x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) носит «двугорбый» характер, что может свидетельствовать о значительной магнитной неоднородности керамики.*

### 1. Введение

В настоящее время интенсивно исследуются перовскитоподобные редкоземельные манганиты типа  $R_{1-x}M_xMnO_3$  (где  $R$  – трехвалентные ионы La, Pr, Nd и других редкоземельных элементов,  $M$  – двухвалентные ионы Sr, Ca, Ba). Это связано с наблюдаемым в них колоссальным магниторезистивным эффектом и перспективой их практического применения [1–4]. Для объяснения данного эффекта привлекаются различные механизмы: двойной обмен Зинера, динамический эффект Яна–Теллера [5,6], механизм, связанный с существованием магнитодвухфазного состояния, характерного для магнитных полупроводников [7–12].

Целью настоящей работы является выяснение связи резистивных экстремумов с существованием различных магнитных фаз и влияния на них высокого гидростатического давления.

## 2. Методика получения и исследования образцов

Монокристаллические образцы выращены методом плавающей зоны с радиационным нагревом [13]. Керамические образцы (поликристаллы) получали по стандартной керамической технологии из смеси порошков оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  марки «ЧДА». Синтезирующий отжиг проводили при  $900^\circ\text{C}$  в течение 20 h, затем после тщательного перетиранья и прессования в таблетки их спекали при температуре  $1150^\circ\text{C}$  в течение 21 h.

Измерение магнитных свойств осуществляли на вибрационном магнитометре и индуктивно-частотной установке, электропроводность определяли четырехзондовым методом. Магнитную восприимчивость измеряли модуляционным методом при основной частоте модуляции 330 Hz, амплитуду модулирующего поля изменяли в пределах 1–10 Oe.

Исследования под давлением до 10 kbar проводили в камере высокого давления типа цилиндр–поршень из немагнитных материалов БрБ2 и ХНЮ40. В качестве среды, передающей давление, использовали смесь керосин–масло (1:1). Температуру измеряли термометром, калиброванным при различных давлениях, а давление – манганиновым манометром сопротивления.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе исследованы начальная магнитная восприимчивость  $\chi$ , удельная намагниченность  $M$ , сопротивление  $R$  и магниторезистивность монокристалла состава  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  и поликристаллических (керамических) образцов  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ).

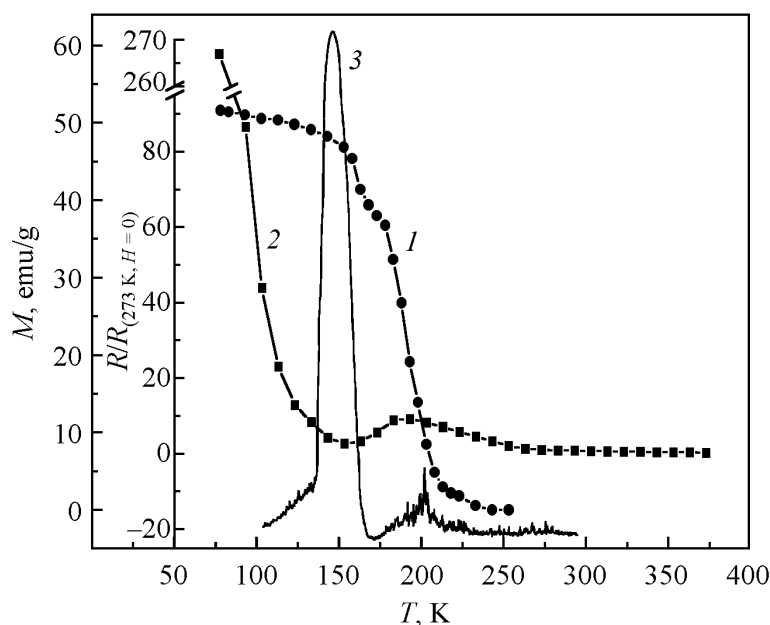
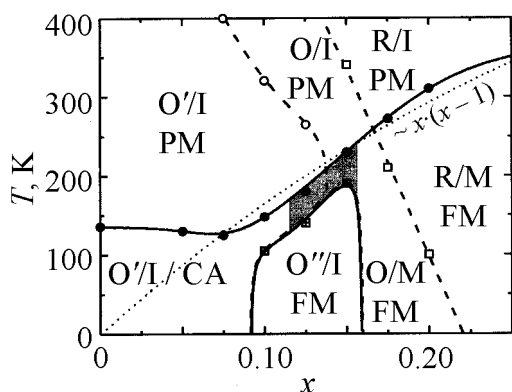


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности  $M$  (кривая 1), относительного сопротивления  $R/R_{273\text{ K}}$  (2) и начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  (arb. units) (3) монокристаллического образца состава  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [14]. Кристаллические структуры: O, O', O'' – орторомбические, R – ромбоэдрическая. Магнитные структуры: PM – парамагнитная, FM – ферромагнитная, CA – скошенная антиферромагнитная. Электронные состояния: I – диэлектрическое изоляторное, M – металлическое

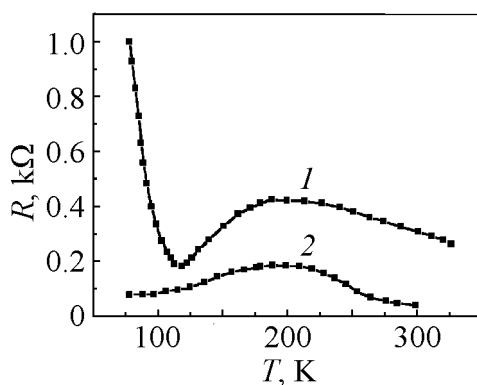
в поле  $H = 1.13$  kOe). Пик восприимчивости при  $T \approx 150$  K соответствует магнитному переходу  $\text{FM/I} \leftrightarrow \text{CA/I}$  и структурному фазовому переходу  $\text{O''} \leftrightarrow \text{O'}$ . Отметим, что в области O' фазовой диаграммы наблюдаются большие ян-теллеровские деформации октаэдров  $\text{MnO}_6$ , а в областях O'' и O – малые [15].

Так как индуктивно-частотная установка фактически фиксирует колебания ферромагнитного момента в образце при воздействии переменного магнитного поля, то максимум  $\chi(T)$  свидетельствует о минимальном значении поля магнитной анизотропии в этом диапазоне температур. Очевидно, что в области FM/I «источником» поля магнитной анизотропии является орбитальное упорядочение, а в области PM/I – ян-теллеровские искажения (которые в области O' примерно на порядок больше, чем в области O'' фазовой диаграммы [15]). Мы предполагаем, что в заштрихованной области (рис. 2) при  $x = 0.125$  наблюдается смесь фаз: CA/I и FM/M или FM/I [17]. Наблюдаемый здесь широкий по температуре и большой по амплитуде пик восприимчивости, по-видимому, соответствует минимумам орбитального упорядочения, ян-теллеровских искажений и, следовательно, поля магнитной анизотропии. При этом, как видно из рис. 1, намагниченность  $M$  остается все еще большой, и только незначительное скачкообразное ее уменьшение может говорить скорее о CF-, чем о CA-фазе. В то же время резкое падение  $R$  до минимального значения свидетельствует о появлении большого числа носителей, что также является следствием их делокализации и соответствует разрушению орбитального и зарядового упорядочения [14–16].

На рис. 1 приведены температурные зависимости  $\chi$ ,  $M$  и  $R$  для монокристалла  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ . Видно, что в области температур 150 и 200 K пики восприимчивости  $\chi$  совпадают соответственно с минимумом и максимумом резистивности  $R$ , а на зависимости  $M(T)$  наблюдаются соответственно скачок и резкий спад  $M$  ( $T_c \approx 208$  K). Согласно фазовой диаграмме системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [14] (рис. 2) для  $x = 0.125$  при температурах  $T < 140$  K образец находится в FM/I-состоянии (условные обозначения см. в подрисуночной подписи), где наблюдается орбитальное и зарядовое упорядочение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [14–16]. При этом, как видно из рис. 1,  $\chi$  – минимальна, а  $R$  и  $M$  – велики (зависимость  $M(T)$  измерена

Второй пик  $\chi(T)$  («высокотемпературный») связан с переходом в парамагнитное изоляторное состояние ( $T_C \approx 208$  К). Видно, что в области  $T_C$  наблюдаются осцилляции восприимчивости, которые с увеличением температуры уменьшаются, но наблюдаются до  $T = 270$  К, где, как следует из рис. 2, имеет место структурный фазовый переход  $O' \rightarrow O$ . Отметим удивительное и важное обстоятельство: осцилляции  $\chi(T)$  наблюдаются в парамагнитной области далеко за точкой Кюри ( $\Delta T \approx 60$  К). Мы связываем эти осцилляции с ферромагнитными кластерами, которые наблюдаются и в районе  $T_C$ , и в парамагнитной области фазовой диаграммы. Амплитуда и характер осцилляций говорят о том, что ферромагнитные кластеры обладают довольно большим магнитным моментом и их колебания независимы (не синхронизированы). Кроме того, видно, что при приближении к  $T_C$  из области высоких температур амплитуда данных осцилляций и их огибающая возрастают, а это значит, что количество кластеров и их суммарный магнитный момент увеличиваются.

Видимо, и в районе  $T_C$  наблюдается магнитнеоднородное состояние и сосуществуют области СА-, FM/M- и PM/I-состояний. С увеличением температуры растет объемная доля неферромагнитной фазы, что приводит к повышению сопротивления, и на пике зависимости  $R(T)$  происходит смена металлического типа проводимости (превалирует спин-поляризованный дрейф носителей) на полупроводниковый (превалирует активационный тип проводимости). Температура пика резистивности  $T_{ms}$  соответствует порогу перколяции, когда отдельные магнитные кластеры объединяются и образуют непрерывные пути для протекания носителей тока (FM-матрицу) при понижении температуры и «развал» FM-матрицы на отдельные FM-кластеры при повышении температуры [3]. Отметим, что магнитная неоднородность может создаваться и различной степенью FM-упорядочения (с различной степенью коллинеарности магнитных моментов). Возможно, что «осцилляции»



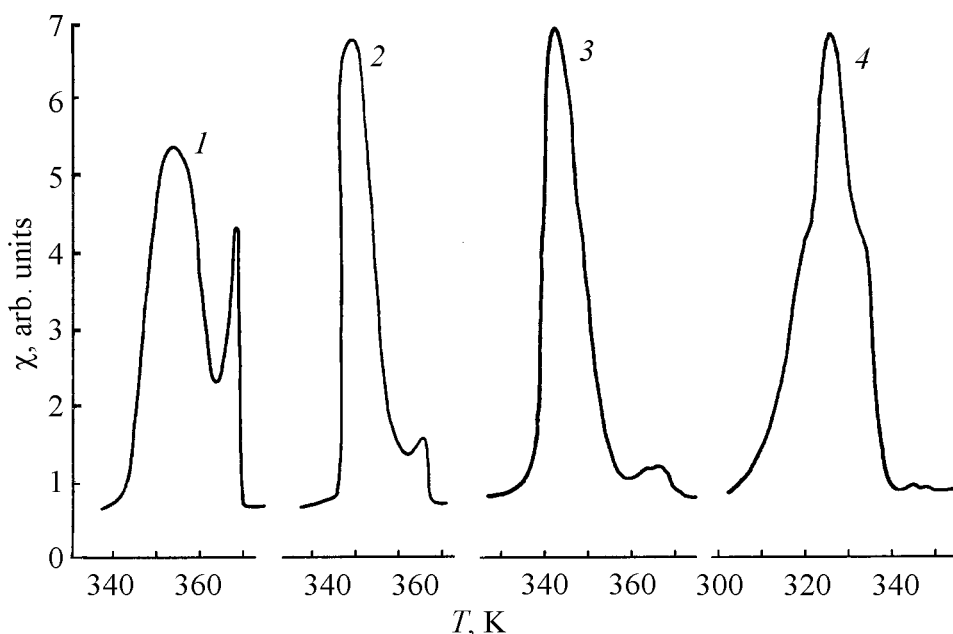
**Рис. 3.** Зависимость электросопротивления  $R$  от температуры  $T$  монокристаллического образца состава  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  при воздействии внешнего давления  $P$ , kbar: 1 – 0; 2 – 10

$\chi$  проявились «ярко» в результате существования напряжений и блочного строения монокристалла.

На рис. 3 представлены температурные зависимости сопротивления  $R$  при давлении  $P = 0$  и 10 kbar. Видно, что при  $P = 10$  kbar электросопротивление уменьшается, а экстремумы  $R(T)$  смещаются. Отметим важный факт, что в области низких температур мы не обнаружили смены металлического характера проводимости на полупроводниковый (резкого роста сопротивления, связанного с орбитальным и зарядовым упорядочением). Возмож-

но, что при более низких температурах полупроводниковый ход сопротивления будет наблюдаться [18,19]. Гидростатическое давление уменьшает расстояние связей Mn–O, асимметрию решетки, угол  $\varphi$  (изгиб линии связи Mn–O–Mn) и угол между спинами  $t_{2g}$  соседних ионов Mn, что сопровождается увеличением обменного интеграла соседних ионов Mn. Возрастание двойного обмена приводит к увеличению ферромагнитной фазы, что, в свою очередь, вызывает уменьшение сопротивления при давлении  $P = 10$  kbar [20,21]. Тем не менее в некоторых работах отмечается, что данного механизма недостаточно для наблюдаемых больших изменений сопротивления и смещения точки Кюри и что гораздо большее влияние оказывает изменение электрон-решеточного взаимодействия [21–23]. Альтернативой такой широко распространенной точке зрения может быть модель эволюции ферромагнитных «кластеров» (увеличения их действующего объема и, следовательно, повышения электропроводности образца) под воздействием внешнего давления.

Представляется интересным сравнить результаты, полученные для монокристалла, с аналогичными результатами для керамических образцов. С этой целью были исследованы керамики состава  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ). По нашим измерениям зависимость  $R(T)$  в этих образцах испытывает такой же пик вблизи  $T_C$ , как и в исследованном монокристалле. Результаты измерений температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости в данных керамических образцах представлены на рис. 4. Видно, что зависимость  $\chi(T)$  демонстрирует два максимума. Согласно фазовой диаграмме (см. рис. 2) образцы данного состава при изменении температуры должны испы-



**Рис. 4.** Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  керамических образцов состава  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  для  $x$ , равных: 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 – 0.4 (температура отжига 1150°C, 21 h)

тывать переход из FM/M-состояния в PM/I, т.е. на зависимости  $\chi(T)$  должен наблюдаться один пик. Мы интерпретируем «двугорбый» характер  $\chi(T)$  как магнитнеоднородное состояние керамического образца: ферромагнитная фаза имеет различные степени спинового упорядочения и температуру Кюри. Следует отметить, что пик на зависимости  $R(T)$  наблюдается при тех же температурах, что и «двугорбый» пик  $\chi(T)$  (это относится как к керамике, так и к монокристаллу). Однако, хотя пик  $R(T)$  занимает заметно более широкий температурный диапазон, он не проявляет аномалии, характерной для  $\chi(T)$ .

### Выводы

1. Температурные зависимости сопротивления имеют два экстремума, совпадающие по температуре с пиками магнитной восприимчивости. Низкотемпературный пик  $\chi(T)$  для монокристалла La–Sr-системы связан с разрушением орбитального и зарядового упорядочения и увеличением числа носителей (соответствует минимуму  $R(T)$ ), в то время как высокотемпературный пик соответствует исчезновению обменных взаимодействий и разрушению самопроизвольной намагниченности (точка Кюри).

2. Осцилляции  $\chi(T)$  в области высокотемпературного пика ( $T_C$ ), которые наблюдаются и в парамагнитной области фазовой диаграммы, связаны, по видимому, с существованием магнитных кластеров.

3. Воздействие на монокристалл внешнего гидростатического давления до 10 kbar приводит к изменению хода зависимости низкотемпературной ветви  $R(T)$  с полупроводниковой на металлическую в данном температурном интервале. Уменьшение сопротивления образца и смещение по температуре экстремумов  $R(T)$  связано с увеличением двойного обмена и доли FM-фазы.

1. S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
2. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, V. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
3. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
4. A.P. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
5. A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
6. A.J. Millis, B.I. Shraiman, R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1996).
7. Л.И. Королева, Р.В. Демин, А.М. Балбашов, Письма в ЖЭТФ **65**, 449 (1997).
8. О.Ю. Горбенко, Р.В. Демин, А.Р. Кауль, Л.И. Королева, Р. Шимчак, ФТТ **40**, 290 (1998).
9. Р.В. Демин, Л.И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак, Письма в ЖЭТФ **75**, 402 (2002).
10. К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.Е. Архипов, А.В. Королев, Я.М. Муковский, А.А. Арсенов, Письма в ЖЭТФ **72**, 867 (2000).
11. К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.В. Сериков, И.А. Фогель, А.Р. Кауль, ФММ **93**, № 4, 32 (2002).

12. Т.И. Арбузова, И.Б. Смоляк, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, А.В. Мостовицков, Н.И. Солин, ЖЭТФ **116**, 1664 (1999).
13. A.M. Balbashov, S.G. Karabashev, Va.M. Mukovskii, S.A. Zverkov, J. Cryst. Growth **167**, 365 (1996).
14. M. Paraskevopoulos, F. Mayr, J. Hemberger, A. Loidl, R. Heichele, D. Maurer, V. Muller, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 3993 (2000).
15. H. Nojiri, K. Kaneko, M. Motokawa, K. Hirota, Y. Endoh, K. Takahashi, Phys. Rev. **B60**, 4142 (1999).
16. M. Paraskevopoulos, F. Mayr, C. Hartinger, A. Pimenov, J. Hemberger, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, A.M. Balbashov, JMMM **211**, 118 (2000).
17. B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dybzinski, P.W. Klamut, J.E. Siewenie, O. Chmaissem, J. Shaffer, C.W. Kimball, J.D. Jorgensen, S. Short, Phys. Rev. **B60**, 7006 (1999).
18. B. Martines, R. Senis, L.I. Balcells, V. Laukhin, I. Fontcuberta, L. Pinsard, A. Revcolewshi, Phys. Rev. **B61**, 8643 (2000).
19. R. Senis, V. Laukhin, B. Martines, I. Fontcuberta, X. Obradors, A.A. Arsenov, Y.M. Mukovskii, Phys. Rev. **B57**, 14680 (1998).
20. X. Xiong, B. Dabrowski, O. Chmaisem, Z. Bukowski, S. Kolesnik, R. Dybrinski, C.W. Kimball, Phys. Rev. **B60**, 10186 (1999).
21. Е.С. Ицкевич, В.Ф. Крайденев, А.Е. Петрова, В.А. Вентцель, А.В. Руднев, ФНТ **29**, 39 (2003).
22. Guo-Meng Zhao, K. Conder, H. Keller, K.A. Muller, Nature (London) **381**, 676 (1996).
23. V. Laukhin, J. Fontcuberta, J.L. Garcia-Munoz, X. Obradors, Phys. Rev. **B56**, R10009 (1997).

V.T. Dvoggii, A.I. Linnik, V.K. Prokopenko, V.I. Mikhailov, V.A. Khokhlov,  
A.M. Kadomtseva, A.A. Shemyakov, V.P. Pashchenko, N.G. Kisel, N.V. Davydeiko,  
N.E. Pismenova, A.I. Puzynya, V.Ya. Sycheva

## INHOMOGENEOUS MAGNETIC STATE OF La–Sr SYSTEM MANGANITES

The temperature dependence of magnetization  $M$ , initial magnetic susceptibility  $\chi$ , and electroresistance  $R$  for single-crystal manganite  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  has been studied. It is shown that low-temperature maximum of  $\chi$  ( $T \cong 150$  K) matches the minimum of  $R$  and is caused by distortion of orbital ordering and occurrence of large quantity of carriers. Near the Curie point ( $T \cong 200$  K) there is a weak oscillating maximum of  $\chi$  that is caused by transition into paramagnetic state. «Oscillations» are associated with existence of magnetic clusters in the sample. External hydrostatic pressure up to 10 kbar decreases the electroresistance and displaces in temperature the extrema of  $R$  due to increase of double exchange and fraction of ferromagnetic phase. It has been found for ceramic samples  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) that the temperature dependence of  $\chi$  has two maxima. This indicates that the ceramics have large magnetic inhomogeneities.

**Fig. 1.** Temperature dependence of magnetization  $M$  (curve 1), relative resistance  $R/R_{273\text{K}}$  (2) and initial magnetic susceptibility  $\chi$  (arb. units) (3) of single-crystal sample  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$

**Fig. 2.** Phase diagram of single crystals  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [14]. Crystal structures: O, O', O'' – orthorhombic, R – rhombohedral. Magnetic structures: PM – paramagnetic, FM – ferromagnetic, CA – canted antiferromagnetic. Electronic states: I – dielectric insulator, M – metallic

**Fig. 3.** Dependence of electroresistance  $R$  on temperature  $T$  for single-crystal sample  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  under external pressure  $P$ , kbar: 1 – 0; 2 – 10

**Fig. 4.** Temperature dependence of initial magnetic susceptibility  $\chi$  for ceramic samples  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  at  $x$ : 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 – 0.4 (annealing temperature 1150°C, 21 h)