

PACS: 61.10.Nz, 71.30.+h, 75.50.Dd, 76.60.-k

В.А. Бородин, В.Д. Дорошев, В.И. Каменев, А.С. Мазур, Т.Н. Тарасенко

МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА САМОДОПИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА ПРИ НОРМАЛЬНОМ И ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИЯХ

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

Исследованы магнитные, транспортные и резонансные (ЯМР) свойства серии самодопированных манганитов лантана La_xMnO_3 ($x = 1.0, 0.97, 0.94, 0.90, 0.815$) при нормальных и высоких давлениях. Показано, что при увеличении степени нестехиометрии образцы становятся более магнитно-упорядоченными и меняют характер проводимости от полупроводникового ($dp/dT < 0$) к металлическому ($dp/dT > 0$) при низких температурах. Высокое (~ 12 kbar) гидростатическое давление вызывает переход образца с $x = 0.94$ из полупроводникового в металлическое состояние. Полученные значения барических коэффициентов $dT_C/dP = 1.44, 2.3$ и 2.1 K/kbar при $x = 0.94, 0.90$ и 0.815 соответственно близки к значениям, полученным для допированных составов. Обнаружена корреляция резонансных и транспортных свойств исследованной серии образцов.

1. Введение

Стехиометрический манганит лантана $LaMnO_3$ – это антиферромагнитный (AFM) изолятор A -типа, имеющий температуру Нееля $T_N = 140$ К. Допирование исходного $LaMnO_3$ двухвалентными ионами (Ca, Sr, Ba и т.д.) в узлах La существенно изменяет его магнитные и транспортные свойства. Помимо допирования двухвалентными ионами, свойства исходного $LaMnO_3$ можно изменить, нарушая его стехиометрию, т.е. создавая вакансии в узлах La или Mn. Свойства таких «самодопированных» составов и влияние на них внешних воздействий, например высокого гидростатического давления, изучены значительно меньше, чем для допированных составов [1–5]. Кроме того, имеющиеся литературные данные сильно отличаются друг от друга ввиду разных условий синтеза образцов. Нами была поставлена задача исследовать серию La-дефицитных образцов, полученных при одинаковых условиях и перекрывающих широкий диапазон степени нестехиометрии исходного $LaMnO_3$.

2. Эксперимент

Серия поликристаллических образцов $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($\text{La}/\text{Mn} = 1.0, 0.97, 0.94, 0.90, 0.815$) была синтезирована по стандартной керамической технологии. Выбор диапазона изменений La/Mn сделан согласно фазовой диаграмме [6]. В качестве исходных материалов были взяты предварительно прокаленные окислы La_2O_3 и MnO_2 высокой степени чистоты. Первоначальный обжиг производили при 1000°C в течение 28 h, затем образцы были размолоты, спрессованы и окончательный обжиг был проведен при 1100°C в течение 30 h на воздухе.

Кристаллическую структуру полученных образцов изучали методом рентгеновской дифракции в K_α -излучении Ni. Все образцы имели ромбоэдрическую структуру $R\bar{3}c$, посторонние фазы не были обнаружены даже при соотношении $\text{La}/\text{Mn} = 0.815$. Параметры решетки образцов и полные химические формулы приведены в таблице. Содержание Mn^{4+} и δ оценивали на основании данных исследований [2,6,7]. Подобный анализ связи структуры с ионным составом самодопированных манганитов был проведен в работах [8,9].

Таблица

Параметры структуры образцов

Образец	Параметр решетки a , Å	α , deg	Объем решетки V , Å ³	Содержание Mn^{4+} , %	δ	Формула соединения
L _{1.00}	5.523	60.56	241.3	12	0.06	$\text{La}_{0.98}\text{Mn}_{0.98}\text{O}_3$ $(\text{La}_{0.98}\square_{0.02})(\text{Mn}_{0.98}\square_{0.02})\text{O}_3$
L _{0.97}	5.477	60.66	235.8	–	–	–
L _{0.94}	5.482	60.55	235.9	24	0.03	$\text{La}_{0.93}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_3$ $(\text{La}_{0.93}\square_{0.07})(\text{Mn}_{0.99}\square_{0.01})\text{O}_3$
L _{0.90}	5.479	60.63	235.9	22	–0.04	$\text{La}_{0.90}\text{MnO}_{2.96}$ $(\text{La}_{0.9}\square_{0.1})\text{MnO}_{2.94}\square_{0.04}$
L _{0.815}	5.484	60.55	236.2	–	–	–

Удельное электросопротивление образцов ρ измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе. Начальную магнитную восприимчивость χ регистрировали радиочастотным методом на частоте 1 МГц. Высокие гидростатические давления до 12 kbar (при $T = 300$ К) создавали в контейнере типа цилиндр–поршень с фиксированным объемом. Средой, передающей давление, являлся полиэтилсилоксан ПЭС-5. Величину давления измеряли манганиновым манометром, температуру в диапазоне 77–300 К – термопарой медь–константан. Исследования ЯМР ^{55}Mn выполнены на импульсном некогерентном спектрометре с разверткой частоты и аналоговым накоплением сигнала.

3. Результаты

На рис. 1 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости. Для образца $L_{1.0}$ данные, полученные с помощью СКВИД-магнетометра, приведены в [10]. Наблюдаются переходы в ферромагнитное состояние для образцов $L_{0.94}$, $L_{0.90}$ и $L_{0.815}$, причем для последнего такой переход наиболее резкий. Можно заключить, что образец $L_{0.815}$ самый магнитно-однородный из всех ферромагнитных образцов.

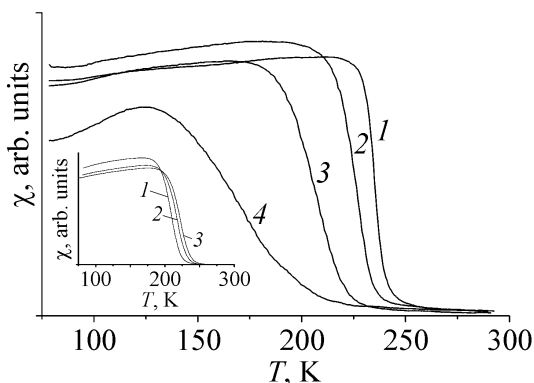


Рис. 1. Начальная радиочастотная магнитная восприимчивость образцов La_xMnO_3 при нормальном давлении: 1 – $L_{0.815}$, 2 – $L_{0.90}$, 3 – $L_{0.94}$, 4 – $L_{0.97}$. На вставке показано влияние на магнитную восприимчивость образца $La_{0.94}$ высокого давления P , kbar: 1 – 0, 2 – 7.95, 3 – 11.77

Для образца $L_{0.97}$ характерен размытый переход с широким максимумом при $T = 125$ К. Согласно [10] зависимость $\chi(T)$ образца $L_{1.0}$ имеет практически такой же вид с максимумом при $T = 60$ К. Подобные температурные зависимости восприимчивости обычно характерны для суперпарамагнитных или спин-стекольных состояний, что свидетельствует о сильной магнитной неоднородности. Учитывая данные таблицы, можно отметить качественное различие в поведении допированных и «самодопированных» манганитов. В допированных (La–Sr) манганитах температура магнитного упорядочения, вызванного механизмом двойного обмена, растет от $T_C = 145$ до 370 К при увеличении содержания Mn^{4+} от 10 до 30% [11]. В исследованных самодопированных манганитах уменьшение содержания Mn^{4+} (которое близко к оптимальному для допированных двухвалентными металлами) от 24 до 22% вызывает не падение, а рост T_C и переход к магнитно более однородным состояниям. Причиной такого поведения, на наш взгляд, является понижение дефектности марганцевой подсистемы вследствие уменьшения концентрации вакансий от 2% в образце $L_{0.94}$ до ~ 0 в образце $L_{0.9}$, поскольку вакансии Mn вызывают фрустрацию магнитного порядка. Очень наглядно это показано в работе [7] на образцах $LaMn_yO_3$, где видно, что образец с 5% вакансий Mn ферромагнитен при $T_C \approx 175$ К, в то время как образец с 10% вакансий не испытывает магнитного упорядочения. На вставке рис. 1 показано влияние высокого давления на поведение магнитной восприимчивости образца $L_{0.94}$. Отмечается рост T_C под давлением со скоростью 1.44 К/kbar.

Температурные зависимости удельного сопротивления при нормальном и высоком гидростатическом давлении представлены на рис. 2. Зависимость

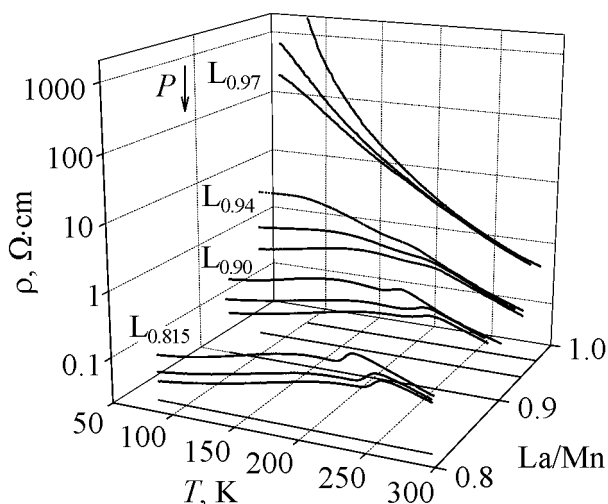


Рис. 2. Удельное электрическое сопротивление La_xMnO_3 при разных давлениях P , kbar: для $L_{0.97}$ – 0, 6.42, 11.63; для $L_{0.94}$ – 0, 7.77, 11.8; для $L_{0.90}$ – 0, 7.95, 11.45; для $L_{0.815}$ – 0, 7.77, 10.87

$\rho(T)$ образца $L_{1.0}$ приведена в [10]. Зависимости $\rho(T)$ образцов $L_{1.0}$ и $L_{0.97}$ имеют полупроводниковый характер, образец $L_{0.94}$ отличается широким максимумом ρ при 105 К и тенденцией перехода к металлическому типу проводимости, а образцы $L_{0.90}$ и $L_{0.815}$ демонстрируют часто встречающийся двухпиковый характер зависимости $\rho(T)$ [12] с металлической проводимостью при низких температурах.

Проводимость образца $L_{0.97}$ даже при максимальном давлении остается полупроводниковой, хотя ρ падает при 100 К почти в 30 раз. Ферромагнитный изолирующий (FMI) образец $L_{0.94}$ показывает переход в ферромагнитное металлическое (FMM) состояние, индуцируемый давлением, и уменьшение удельного сопротивления при 100 К в ~ 8.5 раза. Очень близкий результат ранее получен в работе [13] для монокристалла $\text{La}_{0.94}\text{Mn}_{0.98}\text{O}_3$, в котором металлическое состояние при температуре ниже $T_C = 210$ К реализовалось при давлении 9.4 kbar. FMM-образцы $L_{0.90}$ и $L_{0.815}$ не изменяют характера металлической проводимости под давлением (уменьшение сопротивления при 100 К в 3.5 и 2.5 раза соответственно).

Учитывая близость высокотемпературного максимума $\rho(T)$ к T_C для образцов $L_{0.90}$ и $L_{0.815}$, из зависимостей $\rho(T, P)$ определены барические коэффициенты dT_C/dP , равные 2.3 и 2.1 К/kbar соответственно. Полученные барические коэффициенты можно сравнить со значением 1.7 К/kbar для $\text{La}_{0.94}\text{Mn}_{0.98}\text{O}_3$ [13], а также со значениями 3.67 К/kbar для слабодопированного $\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{MnO}_3$ и 1.57 К/kbar для оптимально допированного $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [14].

Спектры ЯМР ^{55}Mn при 77 К приведены на рис. 3. Как видно, у всех образцов наблюдается одиночная линия поглощения, амплитуда которой монотонно уменьшается от $L_{0.815}$ к $L_{1.00}$. Характерно, что резонансная частота (~ 370 МГц) и ширина линии (~ 50 МГц) одинаковы для всех образцов. Спектры очень хорошо отвечают условию быстрого электронного $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ обмена. Лишь небольшое низкочастотное крыло в районе 320 МГц свидетельствует о присутствии ионов Mn^{4+} , не участвующих в обмене. Обычно их приписывают границам

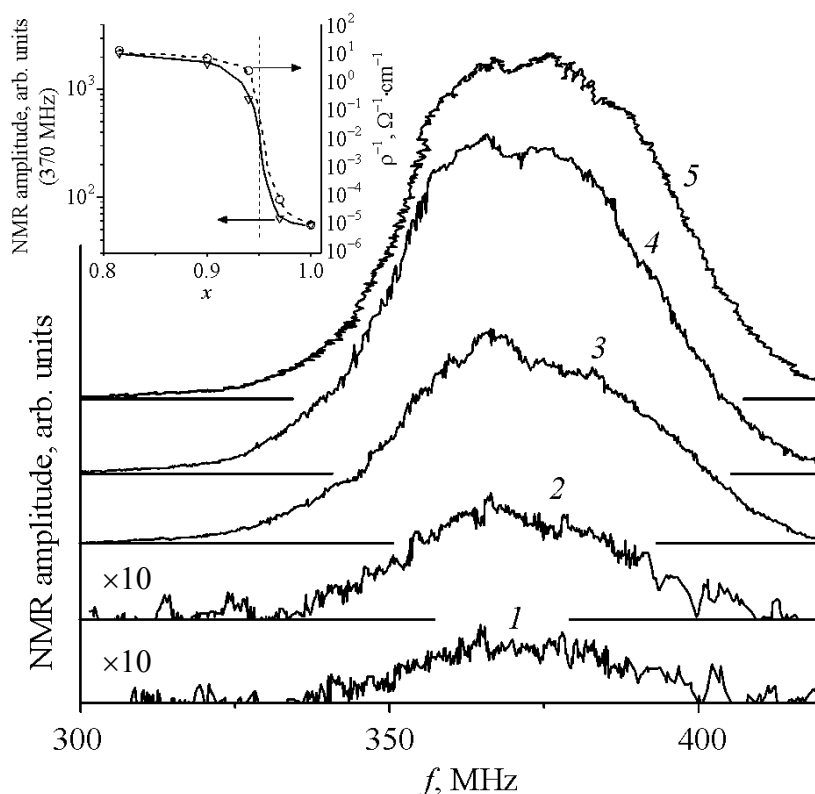


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{55}Mn образцов La_xMnO_3 при 77 К: 1 – $\text{L}_{1.00}$, 2 – $\text{L}_{0.97}$, 3 – $\text{L}_{0.94}$, 4 – $\text{L}_{0.90}$, 5 – $\text{L}_{0.815}$. На вставке представлены зависимости амплитуды спектров ЯМР при частоте 370 МГц и проводимости образцов от степени нестехиометрии

ферромагнитных кластеров или поверхности наночастиц [15,16]. Столь слабое проявление ЯМР Mn^{4+} свидетельствует, по-видимому, о том, что кластеры в исследованных образцах имеют мезоскопические размеры.

Отметим, что ширина линии ЯМР «самодопированных» манганитов (~ 50 МГц) приблизительно в 2.5 раза больше, чем для оптимально допированного $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ (~ 20 МГц) [17]. Уширение, вероятно, связано с меньшей подвижностью носителей в «самодопированных» манганитах по сравнению с оптимально допированными ввиду их большей неоднородности и коррелирует с тем фактом, что удельное сопротивление «самодопированных» манганитов на несколько порядков больше, чем допированных. Спектры ЯМР, отвечающие ферромагнитным кластерам, имеют одинаковую форму как для FMI-состояния (образцы $\text{L}_{1.00}$, $\text{L}_{0.97}$), так и для FMM-состояния ($\text{L}_{0.90}$, $\text{L}_{0.815}$). Такое постоянство формы спектров резко контрастирует со случаем слабодопированного $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, спектр которого [17] простирается от 310 до 470 МГц и состоит из трех широких линий Mn^{4+} , $\text{Mn}^{4+/3+}$ и Mn^{3+} .

Наиболее интересной особенностью спектров на рис. 3 является большое монотонное увеличение интенсивности резонансной линии при переходе от полупроводникового образца $\text{L}_{1.00}$ (интенсивность 55 arb. units) к металлическому $\text{L}_{0.815}$ (2300 arb. units). Поскольку коэффициенты усиления ЯМР η об-

разцов различаются незначительно, такое повышение интенсивности однозначно свидетельствует о росте суммарного объема ферромагнитных кластеров при увеличении степени самодопирования.

4. Выводы

Сопоставляя данные рис. 1, 2, можно классифицировать образцы следующим образом: $L_{1.0}$ и $L_{0.97}$ – спин-стекольные (или суперпарамагнитные) изолирующие; $L_{0.94}$ – FMI; $L_{0.90}$ и $L_{0.815}$ – FMM.

Сравнивая барические коэффициенты, можно заключить, что интеграл двойного обмена «самодопированных» манганитов при сжатии изменяется приблизительно с той же скоростью, что и допированных манганитов.

Из вставки рис. 3 видна явная корреляция между зависимостями удельной проводимости и интенсивности спектров ЯМР. Соотношение La/Mn , отвечающее перколяционному пределу и переходу из FMI- в FMM-состояние, составляет ~ 0.95 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № Ф7/471–2001).

1. I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko, M. Tovar, H. Szymczak, K. Bärner, Phys. Rev. **B69**, 054432 (2004).
2. F. Prado, R.D. Sanchez, A. Caneiro, M.T. Caus, M.J. Tovar, Solid State Chem. **146**, 418 (1999).
3. Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Э.А. Нейфельд, В.Е. Архипов, А.В. Королев, В.С. Гавико, Е.В. Панфилова, В.П. Дякина, Я.М. Муковский, Д.А. Шулятев, ЖЭТФ **117**, 440 (2000).
4. I. Loa, P. Adler, A. Grzechnik, K. Syassen, U. Schwarz, M. Hanfland, G.Kh. Rozenberg, P. Gorodetsky, M.P. Pasternak, Phys. Rev. Lett. **87**, 125501 (2001).
5. J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Phys. Rev. Lett. **89**, 087201 (2002).
6. J.A.M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E.H.P. Cordfunke, W.L. IJdo, D.J.W. IJdo, J. Solid State Chem. **114**, 516 (1995).
7. A. Arulray, R. Manesh, G.N. Subbanna, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao, J. Solid State Chem. **127**, 87 (1996).
8. В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев, Неорган. материалы **35**, 1509 (1999).
9. В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак, ФТТ **45**, 870 (2003).
10. М.М. Савоста, В.Д. Дорошев, В.И. Каменев, В.А. Бородин, Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, М. Маришко, ЖЭТФ **124**, 633 (2003).
11. A. Urushibara, Y. Morytomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
12. А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый, С.М. Ковтун, ФНТ **25**, 1282 (1999).

13. *V. Markovich, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, M. Greenblatt, W.H. McCarroll*, Phys. Rev. **B63**, 054423 (2001).
14. *J.J. Neumeier, M.F. Hundley, J.D. Thompson, R.H. Heffner*, Phys. Rev. **B52**, R7006 (1995).
15. *M.M. Savosta, V.N. Krivoruchko, I.A. Danilenko, V.Yu. Tarenkov, T.E. Konstantinova, V.A. Borodin, V.N. Varyukhin*, Phys. Rev. **B69**, 024413 (2004).
16. *M. Bibes, Ll. Balcells, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski, E. Jedryka*, Appl. Phys. Lett. **82**, 982 (2003).
17. *A. Anane, C. Dupast, K. Le Dang, J.P. Renard, P. Veillet, A.M. de Leon Guevara, F. Millot, L. Pinsard, A. Revcolevschi*, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 7015 (1995).

V.A. Borodin, V.D. Doroshev, V.I. Kamenev, A.S. Mazur, T.N. Tarasenko

MAGNETIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF SELF-DOPED LANTHANUM MANGANITES UNDER NORMAL AND HIGH PRESSURES

Magnetic, transport and resonance (NMR) properties of a series of the self-doped lanthanum manganites La_xMnO_3 ($x = 1.0, 0.97, 0.94, 0.90, 0.815$) under normal and high pressures have been studied. It was shown that the samples become more magnetically-ordered with the change in conductivity character from semiconductor ($dp/dT < 0$) to metallic ($dp/dT > 0$) at low temperatures with the increase of nonstoichiometry degree. High hydrostatic pressure (~ 12 kbar) causes a semiconductor–metal transition of the sample with $x = 0.94$. The got pressure coefficients of $dT_C/dP = 1.44, 2.3$ and 2.1 K/kbar for $x = 0.94, 0.90$ and 0.815 accordingly, are close to values obtained for doped compositions. A correlation of resonance and transport properties of the explored series of samples was found.

Fig. 1. Initial radio-frequency magnetic susceptibility of the samples La_xMnO_3 under normal pressure: 1 – $\text{L}_{0.815}$, 2 – $\text{L}_{0.90}$, 3 – $\text{L}_{0.94}$, 4 – $\text{L}_{0.97}$. Magnetic susceptibility of the sample $\text{La}_{0.94}$ as a function of high pressure P , kbar: 1 – 0, 2 – 7.95, 3 – 11.77 is shown in the insert

Fig. 2. Electrical resistivity of the samples La_xMnO_3 under different pressures P , kbar: for $\text{L}_{0.97}$ – 0, 6.42, 11.63; for $\text{L}_{0.94}$ – 0, 7.77, 11.8; for $\text{L}_{0.90}$ – 0, 7.95, 11.45; for $\text{L}_{0.815}$ – 0, 7.77, 10.87

Fig. 3. ^{55}Mn NMR spectra of the samples La_xMnO_3 at 77 K: 1 – $\text{L}_{1.00}$, 2 – $\text{L}_{0.97}$, 3 – $\text{L}_{0.94}$, 4 – $\text{L}_{0.90}$, 5 – $\text{L}_{0.815}$. Dependences of the amplitude of NMR spectra with frequency of 370 MHz and conductivity of samples on the degree of nonstoichiometry are represented in the insert