

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЛЕГИРОВАННЫХ МАНГАНИТАХ

В.А. Хомченко¹, И.О. Троянчук¹, Г. Шимчак²

¹ГНУ “Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси”,
ул. П. Бровки 17, 220072 Минск, Республика Беларусь

²Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Lotnikow str. 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

Сложные марганец-содержащие оксиды со структурой перовскита (манганиты) в последнее время стали объектами интенсивных экспериментальных и теоретических исследований. Пристальное внимание к данному классу магнитных материалов возникло после обнаружения в них явления колоссального магнитосопротивления, представляющего особый интерес с позиции его практического использования. Кроме того, тесная взаимосвязь орбитальных, зарядовых и спиновых степеней свободы, присущая манганитам, делает их чрезвычайно интересными объектами с точки зрения фундаментальной физики.

Легирование LaMnO_3 четырехвалентными ионами марганца, которое может осуществляться либо посредством гетеровалентного замещения в А и В подрешетках перовскита ABO_3 , либо благодаря созданию катионных вакансий, приводит к радикальному изменению кристаллической структуры, магнитных и транспортных свойств кристалла. В частности, для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) в концентрационном интервале $0 \leq x \leq 0.2$ имеет место последовательность фазовых переходов антиферромагнитный полупроводник (AFI)- ферромагнитный полупроводник (FI)- ферромагнитный металл (FM) [1]. При увеличении концентрации ионов Mn^{4+} наблюдается исчезновение статических ян-теллеровских искажений, связанных с антиферродисторсионным упорядочением d_{z^2} орбиталей ионов Mn^{3+} .

Несмотря на многочисленные исследования, природа взаимосвязи между кристаллической структурой, магнитными и транспортными свойствами, присущая манганитам, все еще является предметом обсуждения. Первоначально, в основе теоретического рассмотрения магнитных и транспортных свойств замещенных манганитов лежала модель двойного обмена. В рамках данной модели предполагается, что концентрационный переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в манганитах происходит посредством формирования однородной по всему кристаллу неколлинеарной магнитной структуры [2]. Иной механизм фазового перехода антиферромагнетик- ферромагнетик в манганитах был предложен Нагаевым. Он предположил, что промежуточная магнитная фаза в манганитах представляет собой смесь антиферромагнитных и ферромагнитных областей, появление которых обусловлено сценарием электронного фазового расслоения [3]. Согласно гипотезе Гуденафа, магнитные свойства манганитов определяются типом их орбитальной структуры. В соответствии с правилами 180-градусного сверхобмена, статическое упорядочение d_{z^2} орбиталей ионов Mn^{3+} приводит к стабилизации антиферромагнитной структуры А- типа, тогда как динамические орбитальные корреляции обуславливают возникновение ферромагнитных взаимодействий. Таким образом, фазовый переход антиферромагнетик- ферромагнетик в манганитах может происходить посредством образования фаз с различной орбитальной динамикой [4].

В настоящей работе ставилась задача установления связи между типами орбитального и магнитного упорядочения в легированных манганитах и выявления механизма фазового превращения из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние, наблюдающегося при увеличении концентрации четырехвалентных ионов марганца. Для решения данной задачи было выполнено комплексное исследование кристаллической и магнитной структур,

магнитных и транспортных свойств образцов систем твердых растворов $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$ ($2.82 \leq x \leq 2.96$) и $\text{LaMn}_{0.94}\text{O}_x$ ($2.91 \leq x \leq 3.00$).

Необходимо отметить, что химические формулы $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$ и $\text{LaMn}_{0.94}\text{O}_x$ используются для удобства записи и являются номинальными, хотя они корректно отражают катион-катионные и катион-анионные соотношения. Для катион-дефицитных манганитов ионное распределение описывается формулами $[\text{La}_{6(1-x)}\text{Mn}_{3(1+x)-V}]_{1/[3(1-x)+V]}\text{MnO}_3$ (в случае дефицита лантана) и $\text{La}[\text{La}_{3-(1-y)V}\text{Mn}_{6(1-y)}]_{1/[(1-y)V+3]}\text{O}_3$ (в случае дефицита марганца) [5]. Здесь x , y и V -соответственно номинальный дефицит лантана, номинальный избыток лантана и средняя валентность ионов марганца. При окислении или восстановлении катион-дефицитных образцов имеет место перераспределение катионов между А и В позициями перовскита ABO_3 , при этом кислородный каркас остается бездефектным. Величины катионного дефицита, соответствующие системам $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$ и $\text{LaMn}_{0.94}\text{O}_x$, являются наибольшими для получения безпримесных перовскитов.

Магнитная фазовая диаграмма манганитов $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$ ($2.82 \leq x \leq 2.96$) представлена на рис. 1. Твердый раствор $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_{2.82}$ является антиферромагнетиком с температурой Нееля 140 К. Свойства данного образца сходны со свойствами соединения LaMnO_3 . Данные нейтронной дифракции свидетельствуют о том, что твердый раствор $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_{2.82}$ характеризуется антиферромагнитной структурой А- типа. При увеличении концентрации кислорода вплоть до образца с $x=2.85$ происходит понижение T_N и увеличение удельной намагниченности. Результаты нейтронографического исследования, выполненного для твердого раствора $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_{2.84}$, подтверждают появление ферромагнитной компоненты.

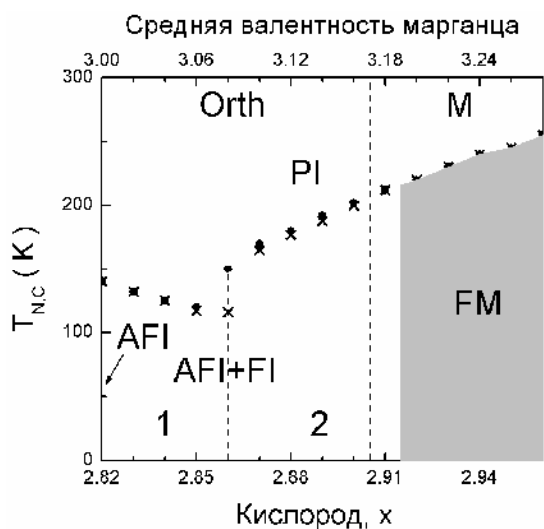


Рис. 1 Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$ ($2.82 \leq x \leq 2.96$). Области 1 и 2 соответствуют концентрационным интервалам, в которых доминирует соответственно антиферромагнитная или ферромагнитная фаза.

Последующее увеличение концентрации кислорода (концентрации четырехвалентных ионов марганца) приводит к значительному увеличению ферромагнитного вклада. Температура перехода в парамагнитное (PI) состояние начинает возрастать, а сам переход становится более размытым. Данные нейтронной дифракции, полученные для образца с $x=2.87$ указывают, что ферромагнитное взаимодействие между ионами марганца становится доминирующим. Вместе с тем, уточненный магнитный момент ($3.3 \mu_B$) является более низким по сравнению с моментом, который можно ожидать, исходя из соотношения между разновалентными ионами марганца ($3.9 \mu_B$). Кроме того, значительное различие между ZFC и FC кривыми, наблюдаемое для этого образца в низкотемпературной области, предполагает присутствие анизотропного магнитного вклада, отличного от изотропного ферромагнитного. Это может быть обусловлено либо существованием антиферромагнитных кластеров, которые в силу своей малости не дают антиферромагнитного вклада в спектр нейтронной дифракции, либо присутствием спин-стекольной фазы. Однако, исследование динамической магнитной восприимчивости не выявляет никаких признаков, характерных для спиновых стекол. Различие между ZFC и FC кривыми исчезает при $x \geq 2.92$.

Величины удельной намагниченности, оцененные для образцов с $x \geq 2.92$, близки к значениям, ожидаемым для коллинеарного ферромагнитного упорядочения спинов марганца.

Твердые растворы с $2.82 \leq x \leq 2.90$ характеризуются полупроводниковым типом зависимости электросопротивления от температуры. Переход металл-полупроводник вблизи температуры Кюри наблюдается в образцах с $x \geq 2.92$.

Магнитные свойства твердых растворов $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$ коррелируют с типом их орбитального состояния. Структурная фазовая диаграмма манганитов $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$ ($2.82 \leq x \leq 2.96$) показана на рис. 2. Согласно данным, полученным при исследовании упругих свойств, разрушение кооперативного орбитального упорядочения для образца $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_{2.82}$ начинает происходить при температуре 650 К. Дифференциальный термический анализ выявляет выделение теплоты в температурном интервале 650-730 К, указывая на сосуществование орбитально упорядоченной (O') и орбитально разупорядоченной (O) орторомбических фаз вплоть до температуры 730 К. Другая тепловая аномалия, связанная с переходом в моноклинную (M) фазу, наблюдается в более узком температурном интервале $915 \leq T \leq 960$ К. Для образца с $x=2.83$ температуры переходов орбитальный порядок-орбитальный беспорядок и орторомбическая симметрия-моноклинная симметрия значительно понижаются. Температурный интервал сосуществования O'- и O-орторомбических фаз становится более широким.

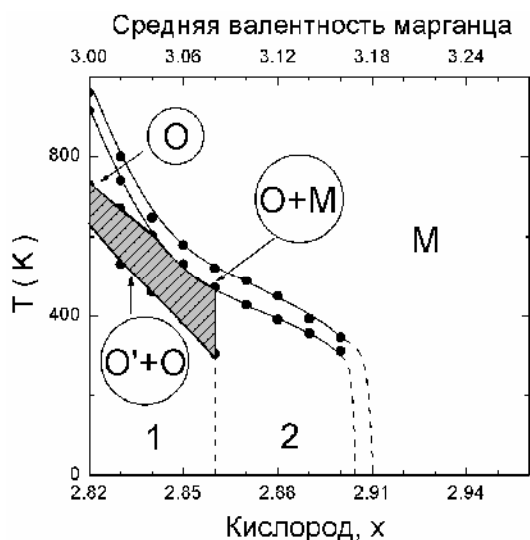


Рис. 2 Структурная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$. Области 1 и 2 соответствуют концентрационным интервалам, в которых соответственно преобладают статические ян-теллеровские искажения или динамические орбитальные корреляции, связанного с переходом в орбитально упорядоченное состояние. По мере увеличения содержания кислорода температура фазового перехода от орторомбической к моноклинной симметрии элементарной ячейки понижается и начиная с образца $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_{2.91}$ происходит стабилизация моноклинной фазы.

Сравнение магнитной и структурной фазовых диаграмм системы твердых растворов $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$ (рис. 1, 2) позволяет сделать вывод, что A- тип антиферромагнитной структуры обусловлен кооперативным статическим упорядочением d_{z^2} орбиталей ионов Mn^{3+} . Легирование образца не ян-теллеровскими ионами Mn^{4+} приводит к снятию статических ян-

Начиная с образца $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_{2.84}$, дифференциальный термический анализ не выявляет каких-либо тепловых эффектов, которые можно было бы связать с переходом в однородное орбитально разупорядоченное состояние, однако аномалия, связанная с переходом из орторомбической в моноклинную фазу, остается ярко выраженной. Данные нейтронной дифракции в совокупности с результатами исследования упругих свойств указывают на существование преимущественно статических ян-теллеровских искажений при комнатной температуре и двухфазный характер кристаллической структуры выше $T \sim 470$ К. Неоднородное структурное состояние наблюдается вплоть до температуры 650 К, выше которой стабилизируется моноклинная фаза.

Дальнейшее увеличение концентрации кислорода приводит к расширению и постепенному исчезновению минимума на температурных зависимостях модуля упругости,

теллеровских искажений. Возникающие динамические орбитальные корреляции обуславливают ферромагнитное взаимодействие между ионами марганца.

Как и катион-дефицитные манганиты $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$, твердые растворы $\text{LaMn}_{0.94}\text{O}_x$ ($2.91 \leq x \leq 3.00$) в зависимости от концентрации кислорода могут находиться в трех различных структурных формах (O'-орторомбической, O-орторомбической, моноклинной). Магнитные свойства наиболее восстановленного образца $\text{La}^{3+}\text{Mn}_{0.94}^{3+}\text{O}_{2.91}^{2-}$ ($T_N=140$ К) близки к свойствам манганита $\text{La}_{0.88}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.82}^{2-}$. Твердый раствор $\text{LaMn}_{0.94}\text{O}_{2.91}$ характеризуется низкой удельной намагниченностью ($0.17 \mu_B/\text{форм. ед.}$ в поле 15 кЭ) и высокой коэрцитивной силой (около 15 кЭ). Температура Нееля для этого образца составляет 140 К. При увеличении концентрации кислорода вплоть до твердого раствора с $x=2.95$ наблюдается уменьшение температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние (до 110 К), увеличение намагниченности и уменьшение коэрцитивной силы. Для O-орторомбического образца $\text{LaMn}_{0.94}\text{O}_{2.97}$ температура перехода в парамагнитное (P) состояние возрастает до 128 К. Вместе с тем, имеет место уменьшение удельной намагниченности. Ход FC и ZFC зависимостей в низкотемпературной области указывает на появление спин-стекольной (SG) компоненты. Значительное уменьшение удельной намагниченности наблюдается для моноклинного образца $\text{LaMn}_{0.94}\text{O}_{3.00}$. Температурная зависимость намагниченности для этого твердого раствора типична для спиновых стекол. Суперпарамагнитное (SP) поведение наблюдается ниже 136 К. Температура замерзания магнитных моментов кластеров равна 36 К.

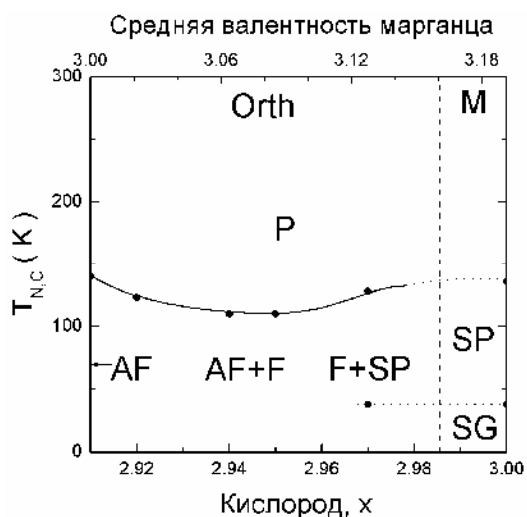


Рис. 3 Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{LaMn}_{0.94}\text{O}_x$ ($2.91 \leq x \leq 3.00$).

Магнитная фазовая диаграмма системы твердых растворов $\text{LaMn}_{0.94}\text{O}_x$ показана на рис. 3. Эволюция магнитного состояния исследуемых образцов по мере возрастания в них концентрации кислорода может быть описана следующим образом. Увеличение содержания кислорода выше значения $x=2.91$ приводит к появлению в решетке $\text{LaMn}_{0.94}\text{O}_x$ четырехвалентных ионов марганца. Статическое орбитальное упорядочение вблизи ионов Mn^{4+} снимается и обменное взаимодействие между ионами марганца становится ферромагнитным. Количество орбитально разупорядоченных ферромагнитных кластеров увеличивается с возрастанием концентрации кислорода. Это приводит к уменьшению температуры Нееля и возрастанию спонтанной намагниченности. Вместе с

тем, согласно модели ионного распределения $\text{La}[\text{La}_{3-(1-y)}\text{V}\text{Mn}_{6(1-y)}]_{1/[(1-y)\text{V}+3]}\text{O}_3$, увеличение концентрации кислорода влечет за собой возрастание количества вакансий в В позиции перовскита ABO_3 . Увеличение числа вакансий на кристаллоструктурных позициях ионов марганца приводит к подавлению дальнего магнитного порядка, и, как и в случае твердых растворов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta > 0.1$), магнитное состояние наиболее окисленных образцов $\text{LaMn}_{0.94}\text{O}_x$ описывается, как состояние спинового стекла.

1. P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S-W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **75**, 18, 3336 (1995).
2. P.-G. De Gennes. Phys. Rev. **118**, 1, 141 (1960).
3. Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8, 833 (1996).
4. J.B. Goodenough, J.-S. Zhou, F. Rivadulla, E. Winkler. J. Solid State Chem. **175**, 1, 116 (2003).
5. M. Wolczyk, R. Horyn, F. Bouree, E. Bukowska. J. Alloys Comp. **353**, 1, 170 (2003).