

УДК 534.2

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРНЫЕ, ЯН–ТЕЛЛЕРОВСКИЕ, МАГНИТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛАБОДОПИРОВАННЫХ ЛАНТАН-СТРОНЦИЕВЫХ МАНГАНИТАХ

© 2019 г. В. А. Голенищев-Кутузов¹, А. В. Голенищев-Кутузов¹*, Р. И. Калимуллин¹, А. В. Семенников¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

*E-mail: catpocеbe@gmail.com

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

С использованием результатов измерения упругих модулей, электропроводности и намагниченности для лантан-стронциевых манганитов вида $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.165 \leq x \leq 0.18$) построена фазовая диаграмма, описывающая структурные, магнитные, транспортные и ян-теллеровские свойства и их взаимосвязь как функции состава и температуры. Изучены локальные и кооперативные ян-теллеровские искажения структурных октаэдров MnO_6 и их влияние на физические свойства материалов.

DOI: 10.1134/S0367676519060164

Необычные физические свойства слабодопированных манганитов типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.20$) уже более двух десятилетий являются объектом многочисленных исследований, что вызвано разнообразием структурных и магнитных состояний, электропроводности, обнаруженным эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС) и возможностями практических применений. Фазовая диаграмма структурных, электрических и магнитных состояний в зависимости от состава (x) приведена на рис. 1. В наши дни стало очевидным, что объяснение природы обнаруженных эффектов невозможно без привлечения процессов ян–теллеровского (Я–Т) искажения октаэдров MnO_6 и различных видов структурного упорядочения. Причем, если ранее в основном изучалось только кооперативное упорядочение MnO_6 , то сейчас уже установлено возникновение локального упорядочения MnO_6 в виде наноразмерных кластеров, по-видимому, также влияющих на физические свойства манганитов. Наибольший интерес представляют лантан-стронциевые манганиты состава $0.165 \leq x \leq 0.18$, обладающие наибольшим значением колоссального магнитосопротивления и у которых на фазовой диаграмме (\bar{x}, T) наблюдается пересечение кривых для фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик (T_C), перехода от изолированной к металлической проводимости ($I-M$) и структурного фазового перехода (T_S) от ромбоэдрической к ор-

торомбической фазе ($R-O$), стрикции. Как отмечается в работах последних лет для изучения особенностей Я–Т эффекта в манганитах наиболее эффективны различные виды рентгеновской, электронной и нейтронной дифракции [1, 2]. Од-

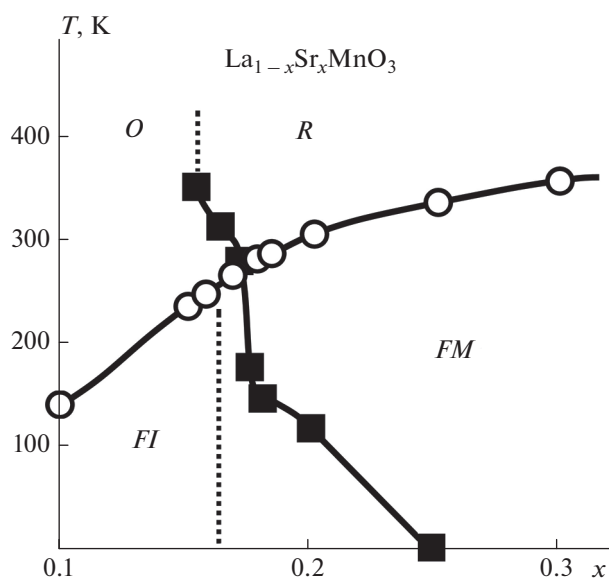


Рис. 1. Температуры структурного (T_S) и магнитного (T_C) переходов для ромбоэдрического (R) и орторомбического (O) состояний в магнитодиэлектрической (FI) и ферромагнитной металлической (FM) фазах в зависимости от состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$).

нако они обладают достаточной разрешающей способностью только для изучения либо отдельных структурных элементов (MnO_6), либо их кооперативного упорядочения. При локальных упорядочениях Я–Т искаженных MnO_6 в пределах до 100 \AA они менее пригодны вследствие размытия дифракционных сигналов [2]. Поэтому, пока были исследованы Я–Т упорядочения MnO_6 только в недопированных образцах LaMnO_3 , а затем с помощью теоретического моделирования экспериментальных результатов была разработана модель температурного изменения кооперативных и локальных упорядоченностей Я–Т искаженных октаэдров MnO_6 [3, 4].

Для подобных исследований проявления Я–Т эффекта в слабопированных манганитах нами был разработан и использован комплексный метод, включающий высокочастотную (до 1000 МГц) акустическую спектроскопию, магнитные и резистивные измерения ($400\text{--}140 \text{ К}$) [5, 6]. На основе ранее принятой методики [6] определения характера упорядочения MnO_6 по изменению длин связей $\text{Mn}\text{--}\text{O}$ и углов связей $\text{Mn}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Mn}$ была разработана методика оценки этих параметров по измеренным температурным и магнитным изменениям набора упругих модулей C_{ij} . Так, значение $(C_{11} - C_{12})/2$ характеризует изменение длин связей $\text{Mn}\text{--}\text{O}$ вследствие поперечной деформации C_{ij} , изменение C_{44} соответствует отклонению углов связей от 180° , объемный модуль C_B отражает изменение объема образца при кооперативном упорядочении. Изменения длин связей при Я–Т переходах определяли по значениям соответствующих деформаций (ϵ), пропорциональных смягчению C_{ij} .

Таким образом, на основе измерения температурных и полевых зависимостей модулей C_{11} , $(C_{11} - C_{12})/2$, C_{44} , C_B при напряженности поля до 1.5 Тл с использованием модели Я–Т упорядочений для LaMnO_3 , а также анализа ранее выполненных акустических измерений на низких частотах ($1\text{--}10 \text{ МГц}$) в подобных образцах манганитов [7], были сделаны определенные выводы и предположения, распространяющиеся на ряд слабопированных $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.165 \leq x \leq 0.18$). Они касаются видов Я–Т упорядочений и их влияния на некоторые физические свойства данного класса манганитов.

Возникновение Я–Т искажений индивидуальных октаэдров MnO_6 происходит вблизи высокотемпературного структурного перехода от квазикубической (K) к ромбоэдрической (R) фазе [3, 4]. Структура и степень деформации отдельных MnO_6 практически мало зависят от температуры, кристаллического и магнитного состояний, но ϵ уменьшается с ростом x . Однако по отношению к процессам локального и кооперативного упорядочения октаэдров MnO_6 магнитное упорядоче-

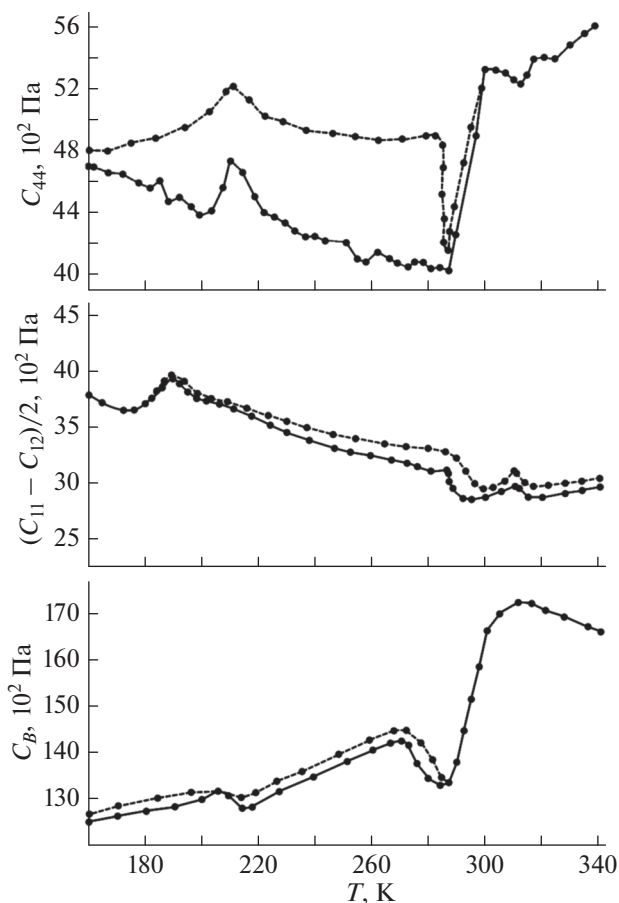


Рис. 2. Температурные зависимости упругих модулей для образца $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.175$). $H = 0$ – сплошные линии, $H = 1.5 \text{ Тл}$ – штриховые линии.

ние является конкурирующим процессом. Причем для достижения минимума внутренней энергии магнитное упорядочение будет уменьшать или даже подавлять Я–Т упорядочение. Как показали эксперименты во всех образцах с $x = 0.165, 0.17, 0.175$ и 0.180 изменения значений упругих модулей имели место уже в ромбоэдрической (R) фазе [6–10]. Причем по характеру температурных зависимостей упругих модулей нами было установлено возникновение локальных упорядочений (кластеров) уже Я–Т искаженных октаэдров MnO_6 [8]. Такие кластеры, как это было установлено нами, также влияют на физические характеристики исследованных манганитов. Начавшиеся ниже 400 К в ромбоэдрической (R) фазе плавные уменьшения модулей $(C_{11} - C_{12})/2$ и C_{66} и небольшие изменения C_{44} , соответствующие изменению длин связей $\text{Mn}\text{--}\text{O}$ и углов $\text{Mn}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Mn}$ в октаэдрах, можно отнести к линейному возрастанию локального упорядочения полностью искаженных октаэдров MnO_6 (рис. 2). Этот процесс логично связать с увеличением электрического сопротивления (ρ) (рис. 3), поскольку возраста-

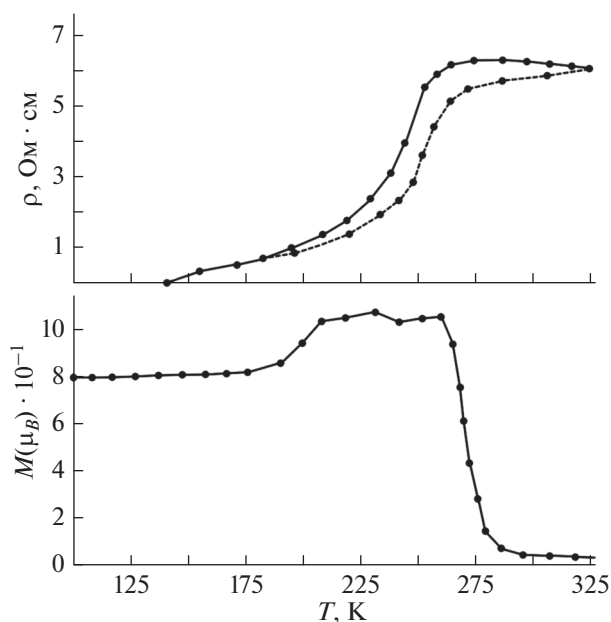


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ (при $H = 0$ – сплошные линии, $H = 1.5$ Тл – штриховые линии) и намагниченности M для образца с $x = 0.175$.

ние размеров кластеров может создавать дополнительное рассеяние высокочастотных акустических волн. Для образцов с $x \geq 0.165$ процесс увеличения кластеров обрывается, а их количество значительно уменьшается вблизи $T_{Я-Т} = 310$ К, что подтверждается скачкообразным изменением большинства упругих модулей и уменьшением ρ . Поскольку этот процесс по температуре соответствует началу возрастания спонтанной намагниченности (рис. 3), то можно предполагать, что уменьшение локальной упорядоченности среди комплексов MnO_6 при 310 К связано с его подавлением возрастающей магнитной упорядоченностью среди ионов. Причем с ростом приложенного магнитного поля этот процесс несколько сдвигается в сторону больших температур, что подтверждает наши выводы. Отсутствие изменений в объемном модуле C_B вблизи 310 К указывает на то, что деформации отдельных октаэдров практически сохраняются. Подобные изменения локальной упорядоченности искаженных октаэдров, содержащих Я–Т ионы, мы отнесли (как и кооперативный процесс упорядочения) к фазовому переходу первого рода Я–Т типа. Обратным этому переходу является обнаруженный при более низких температурах (180–200 К) процесс возникновения локальной упорядоченности вблизи перехода в орторомбическую фазу (O) (рис. 4).

Итак, первичное образование локальных упорядочений среди Я–Т искаженных MnO_6 (кластеров) начинается еще в фазе R, причем размеры

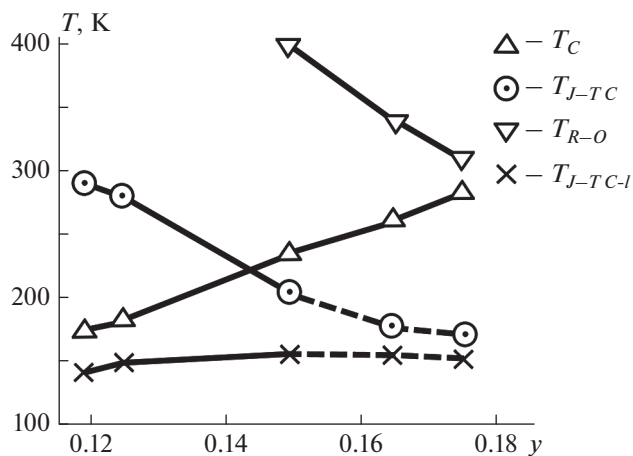


Рис. 4. Зависимости температур магнитного упорядочения T_C , структурного перехода из ромбоэдрической (R) в орторомбическую (O) фазу T_{R-O} , возникновения кооперативного Я–Т упорядочения $T_{J-T C}$ и локального упорядочения $T_{J-T C-I}$.

кластеров возрастают с понижением температуры. При переходе в орторомбическую фазу O кластеры увеличиваются до 100 Å, но общие размеры образцов сохраняются. Для образцов с $x \leq 0.165$ внутри фазы O при понижении температуры возникает резкое изменение всех модулей C_{ij} , сопровождающееся значительным повышением электросопротивления ρ . Эти скачкообразные изменения C_{ij} и ρ , включая их гистерезисный характер, позволили представить их как проявление Я–Т кооперативного структурного фазового перехода первого рода с искажением формы образца и превращением кластеров в единый домен. Поэтому Я–Т кооперативное упорядочение можно отнести к самостоятельной структурной фазе O'. При дальнейшем понижении температуры возникающее ферромагнитное упорядочение конкурирует с Я–Т упорядочением и подавляет его, что отражается в переходе O'–O. Оба Я–Т перехода O–O' и O'–O относятся к типу переходов “порядок–беспорядок”, но первый из них имеет спонтанный характер, а второй является вынужденным переходом под действием ферромагнитного упорядочения. Повышение точки Кюри до 277 К для образца с $x = 0.175$ приводит к подавлению Я–Т кооперативного упорядочения с сохранением элементов локального упорядочения.

Однако наиболее существенным результатом стало обнаружение вблизи пересечения температур структурных и магнитных переходов (рис. 1) скачкообразного несимметричного по температуре и значительного по интенсивности (20–30%) изменения модулей упругости и затухания акустических волн в образцах с $x = 0.17$ и 0.175. Эти изменения имели гистерезисный характер по

температуре и происходили в интервале температур 280–300 К. Значительному уменьшению модулей C_{44} , C_{11} и увеличению $(C_{11} - C_{12})/2$ можно сопоставить такое же резкое изменение длин связей Mn–O и увеличение углов Mn–O–Mn, что свидетельствует о макроскопическом изменении образцов с $x = 0.17$ и 0.175 : уменьшении вдоль оси c и увеличении вдоль осей a и b . Ранее уже сообщалось [10] о возникновении сильной стрикции в образце с $x = 0.17$. Поскольку процесс резкого изменения макроскопических размеров происходил в условиях возрастания намагниченности и переходе в ферромагнитную фазу, то мы отнесли его к магнитоупругому переходу первого рода. Одновременно в том же температурном интервале происходило значительное уменьшение значения ρ , что характерно для перехода в ферромагнитную металлическую фазу. Приложение магнитного поля с напряженностью до 1.5 Тл сдвигало высокотемпературные (280–310 К) Я–Т фазовые переходы в сторону более низких температур, а низкотемпературные переходы (180–200 К) – вверх, что может быть объяснено взаимосвязанным магнитным упорядочением электронных спинов ионов Mn^{3+} и изменением характера решеточных степеней свободы для Я–Т октаэдров. Это подтверждается фактом растяжения низкотемпературного структурного перехода T_{R-C} на десятки градусов в образцах с $x = 0.17$ и 0.175 .

Таким образом, ферромагнитное упорядочение при своем росте приводит к конкуренции как с кооперативным, так и с локальным упорядочениями и частично или полностью подавляет их при переходе в металлическую фазу. Особенности локального и кооперативного Я–Т упорядочений определяются, в свою очередь, характером орбитального и магнитного упорядочений. Следовательно, приложение сильного магнитного поля приводит к подавлению и локального упорядочения, причем совокупность температурных характеристик Я–Т и магнитных фаз свидетельствует в пользу предложенного механизма КМС – подавления локального Я–Т упорядочения внешним полем в условиях спонтанного ферромагнитного упорядочения.

Анализ результатов показал, что такие формы Я–Т переходов, отличные от обычных структур-

ных переходов типа $R-O$ (несимметричность, узкий температурный интервал, значительное (до 30%) изменение значений C_{ij} , сильное влияние магнитных полей), характерны только для узкого состава образцов, для которых существует близость T_C и T_S в пределах до 30 К. Эти особенности образцов с $0.17 \leq x \leq 0.175$ позволили нам создать регулируемую линию задержки акустических волн на температурно-управляемом фазовом переходе в манганите с $x = 0.175$, работающую при практически комнатных температурах (280–300 К) и управляемую температурным регулятором [11].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 18-08-00203.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kotani A., Nakajima H., Harada K., Mori S.* // AIP Adv. 2016. V. 6. Art. № 056403.
2. *Geck J., Wochner P., Bruns D. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. Art. № 104413.
3. *Xiangyun Qiu, Proffen Th., Mitchell J.F., Billinge S.J.L.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. Art. № 177203.
4. *Sartbaeva A., Wells S.A., Thorpe M.F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. Art. № 155503.
5. *Булатов А.Р., Богданова Х.Г., Голенищев-Кутузов В.А. и др.* // ФТТ. 2010. Т. 52. № 11. С. 2238; *Bulatov A.R., Bogdanova K.G., Golenishchev-Kutuzov V.A. et al.* // Phys. Sol. St. 2010. V. 52. № 11. P. 2392.
6. *Golenishchev-Kutuzov V.A., Golenishchev-Kutuzov A.V., Kalimullin R.I., Semennikov A.V.* // J. Low Temp. Phys. 2016. V. 185. P. 558.
7. *Darling T.W., Migliori A., Moshopoulou E.G. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 5093.
8. *Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И., Семенников А.В.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 8. С. 1596; *Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Kalimullin R.I., Semennikov A.V.* // Phys. Sol. St. 2015. V. 57. № 8. P. 1633.
9. *Katani A., Nakajima H., Harada K. et al.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. Art. № 024407.
10. *Asamitsu A., Moritomo Y., Kumai R. et al.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 1716.
11. *Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Исмаилов И.Р. и др.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 21. С. 9.