

Переход металл–диэлектрик в радиационно разупорядоченном $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$

© В.Е. Архипов, А.Е. Карькин, Я.М. Муковский*, Р.В. Поморцев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Московский государственный институт стали и сплавов,
117936 Москва, Россия

E-mail: pomor@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 8 июня 2004 г.)

В окончательной редакции 26 октября 2004 г.)

В облученном нейтронами потоком $F = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ перовскитоподобном манганите лантана $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ и отожженном после облучения при различных температурах в интервале от 200 до 1000°C подробно исследованы температурные зависимости сопротивления $\rho(T)$ и АС магнитной восприимчивости $\chi(T, H = 0)$. При исследовании электросопротивления обнаружено, что облучение приводит к исчезновению в образце низкотемпературной диэлектрической фазы. С повышением температуры отжига происходит не восстановление диэлектрической фазы, а возникновение перехода системы в металлическое состояние. При изучении магнитных свойств облучение приводит лишь к уменьшению температуры перехода ферромагнетик–парамагнетик T_C и заметному снижению величины магнитной восприимчивости. С повышением температуры отжига наблюдаются увеличение как T_C , так и величины $\chi(T, H = 0)$ и постепенное их приближение к значениям, близким к величинам в необлученном образце. Дано качественное объяснение столь различного поведения электрофизических и магнитных свойств в радиационно разупорядоченном $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16425).

Интерес к изучению редкоземельных перовскитоподобных манганитов типа $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$, где R — редкоземельный металл, а M — двухвалентный элемент (Sr, Ba, Ca или Pb), несмотря на большое количество проведенных к настоящему времени исследований, не ослабеваает. Это вызвано в первую очередь открытием в них эффекта колоссального магнитосопротивления, перехода металл–диэлектрик, а также появлением целого ряда фазовых переходов с различными типами упорядочения (структурного, магнитного либо чисто электронного), что хорошо видно на фазовых диаграммах, которые для многих манганитов исследованы довольно подробно [1]. Для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ впервые электронная фазовая диаграмма подробно изучена в работе [2]. В дальнейшем она неоднократно уточнялась [3,4]. Наибольший интерес возникает при исследовании области составов $0.1 < x < 0.16$, в которой обнаружены две различные диэлектрические фазы: высокотемпературная фаза с полярной проводимостью и низкотемпературная диэлектрическая фаза, относительно происхождения которой существуют две различные точки зрения. В работе Yamada с сотрудниками [4] проведены экспериментальные исследования рассеяния нейтронов; полученные результаты были интерпретированы как следствие возникновения в орторомбической фазе при понижении температуры упорядоченного состояния ионов Mn(IV) в плоскостях (001), сопровождаемого динамическими искажениями решетки (поляроны малого радиуса). Несмотря на то что в последующих исследованиях эти результаты не были воспроизведены [5], существование зарядово-

упорядоченной фазы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $x < 0.16$ считается одной из основных причин появления при низких температурах области с полупроводниковым характером сопротивления в зависимости от температуры. Здесь уместно отметить, что в манганитах наряду с зарядовым упорядочением возможно также орбитальное упорядочение, которое также приводит к появлению щели в электронном спектре [6]. В этом случае существование полупроводникового типа проводимости в ферромагнитной фазе в слабелегированных манганитах имеет логичное объяснение. Однако, насколько нам известно, в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в области составов $0.1 < x < 0.16$ такого типа упорядочения до сих пор обнаружить не удалось. В последнее время появилась альтернативная точка зрения, согласно которой в манганитах, которые по существу являются системами с сильной корреляцией, возникает явление фазового расслоения. В этом случае в образце могут сосуществовать одновременно как области с повышенным содержанием носителей, так и области с обедненным содержанием носителей. Тогда для интерпретации экспериментальных результатов неизбежно придется привлекать в том или ином варианте теорию перколяции. Эта точка зрения находит многочисленное подтверждение как в теоретических [7–9], так и в экспериментальных работах [10–12].

В настоящей работе исследованы температурные зависимости электросопротивления и АС магнитной восприимчивости в поле $H = 0$ в области температур 1.7–385 К в соединении $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$. Монокристаллы $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ выращены методом плава-

Характеристика образцов 1–19 на рис. 1, 2

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
$F, 10^{19}$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	–	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	–

ющей зоны с радиационным разогревом. Вес исходных компонент выбран с учетом технологии получения кристаллов с реальным составом, близком к указанному. Структурный анализ и ориентация образцов выполнены рентгеновскими методами. Исследования температурной зависимости электросопротивления и АС магнитной восприимчивости проведены стандартными методами. Образцы облучены нейтронами спектра деления флюенсом $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ при температуре примерно 70°C и затем подвергнуты изохромному отжигу на воздухе. Температура отжига T_{ann} возрастала от 200 до 1000°C с интервалом 50°C . Нумерация образцов и температура отжига приведены в таблице. Время отжига на каждом этапе было неизменным и составляло 20 min.

На рис. 1 представлена температурная зависимость сопротивления в интервале температур 1.7–385 К. Хо-

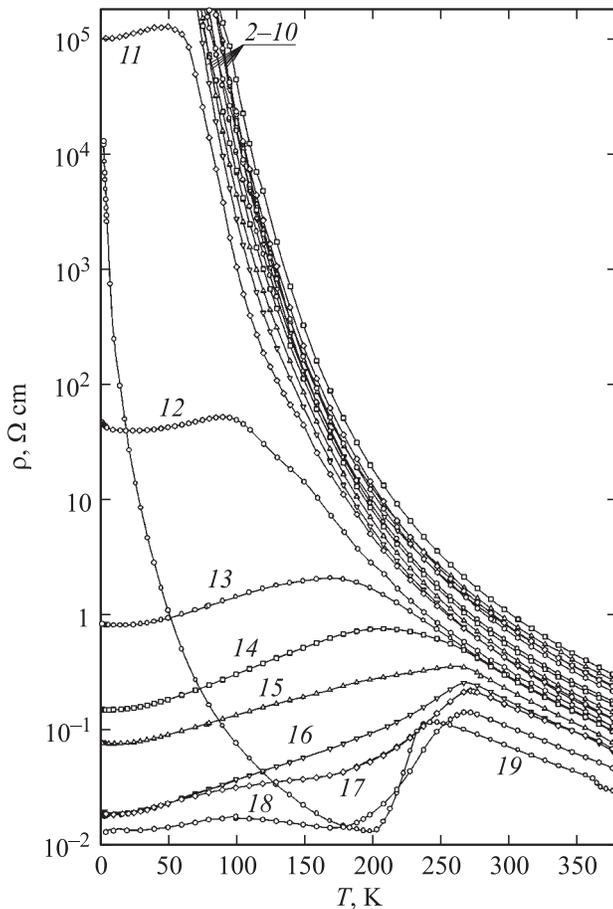


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ для исследованных образцов $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$. Образцы 2–10 дали близкие кривые.

рошо видно, что зависимость $\rho(T)$ для образца, который находится в исходном состоянии (необлученного), с возрастанием температуры имеет три характерных участка: область низких температур до 200 К, где сопротивление убывает, переходная область $200 < T < 240$ К резкого возрастания сопротивления и высокотемпературная область $T > 240$ К, когда сопротивление снова убывает с ростом температуры [2]. Одновременно с переходом в высокотемпературную диэлектрическую фазу происходит и магнитный фазовый переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Точка Кюри T_C , как по нашим данным (см. далее), так и по данным работы [2], находится в интервале 238–240 К. Носителями заряда в парамагнитной фазе являются поляроны малого радиуса, которые представляют собой локализованные дырочные состояния (ионы Mn^{4+}), окруженные ял-теллеровскими дилорсиями, при этом ориентация меняется от узла к узлу случайным образом [13]. При температурах ниже 200 К $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ представляет собой ферромагнитный диэлектрик. С понижением температуры сопротивление растет и в области температур $34.5 \leq T \leq 158.7$ сопротивление $\rho(T) \sim \exp\{(T_0/T)^\gamma\}$, где $\gamma = 1/4$, а $T_0^{1/4} = 42.89$ К. Ниже 34.5 К возрастание сопротивления с понижением температуры замедляется.

Изменение сопротивления $\rho(T) \sim \{(T_0/T)^{1/4}\}$ характерно для неупорядоченных систем в 3D случае, когда перенос заряда осуществляется между локализованными состояниями в режиме перескока с переменной длиной прыжка (моттовский механизм проводимости) [14]. Если в $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ при низких температурах возникает зарядовое упорядочение, спектр носителей заряда носит двумерный характер, ибо в этой области температур в $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ реализуется орторомбическая структура и заряженные дырки (ионы Mn(IV)) упорядочиваются в плоскостях (001). Тогда перескоковый механизм проводимости, обусловленный отклонением от стехиометрического состава $x = 1/8$, также носил бы двумерный характер, и показатель γ в моттовском законе был бы не $1/4$, а $1/3$.

При диэлектризации системы по сценарию фазового расслоения возникающая экспоненциальная температурная зависимость сопротивления, которая весьма похожа на температурную зависимость моттовского типа, может быть обусловлена различными причинами. Во-первых, фаза, обладающая металлической проводимостью, может возникнуть в виде мелких капель [15,16], концентрация которых недостаточна, для возникновения перколяционных путей, имеющих металлический характер проводимости, но проводимость, обусловленная прыжковым механизмом (или туннельными переходами), между эти-

ми каплями существует и ее температурная зависимость носит активационный характер [16], близкий к моттовскому. В этой же работе отмечено, что мелкие металлические капли с понижением температуры начинают конденсироваться подобно „туману холодным вечером“. Другими словами, в фазово-расслоенной системе удельная доля фазы (проводящей) по отношению к другой может зависеть от температуры. Такая возможность в рамках простой двухуровневой модели была также рассмотрена в работе [17].

Для облученных образцов вид температурной зависимости сопротивления существенно зависит от температуры отжига (рис. 1). Видно, что вплоть до температуры отжига 600°C с понижением температуры сопротивление увеличивается и при температуре 69 K достигает величины порядка $10^5\ \Omega\text{cm}$. Начиная с $T_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$ на кривых, представляющих температурную зависимость сопротивления, появляется максимум, левее которого температурная зависимость сопротивления носит металлический характер. Стоит отметить, что при первом проявлении признаков перехода в металлическое состояние сопротивление образца столь велико, что об истинном переходе системы в металлическое состояние говорить не приходится. Лишь с дальнейшим ростом T_{ann} (кривые 12–18) величины сопротивления и его температурные зависимости левее максимума соответствуют металлическому поведению системы. Заметим, что наименьшая величина сопротивления левее максимума достигается при $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$ и составляет $0.0142\ \Omega\text{cm}$. Эта величина близка к величине сопротивления в минимуме на кривой $\rho(T)$ для необлученного образца, которая равна $0.0131\ \Omega\text{cm}$. С дальнейшим понижением температуры поведение сопротивления в этих двух случаях принципиально различно. Если в необлученном образце, как отмечалось выше, происходит переход в новое диэлектрическое состояние, то в радиационно-разупорядоченном образце это состояние не возникает, и с понижением температуры он остается в металлическом состоянии.

Температурная зависимость сопротивления отожженных образцов, находящихся в диэлектрическом состоянии, при понижении температуры от 375 до 200 K (в некоторых случаях до 100 K) изменяется с температурой в соответствии с законом $\rho \sim \exp\{(T_0/T)^\gamma\}$, причем величина γ не является универсальной для всех кривых. В зависимости от температуры отжига показатель γ меняется от 0.9 для $T_{\text{ann}} = 200^\circ\text{C}$ до 0.6 для $T_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$. Такая температурная зависимость сопротивления существенно отличается от простой экспоненциальной, которая возникает при поляронном механизме проводимости. Для более высоких T_{ann} область температур, в которой наблюдается диэлектрическое состояние слишком мала, чтобы можно было говорить о какой-либо закономерности.

На рис. 2 представлены температурные зависимости АС восприимчивости в поле $H = 0$. Кривые $\chi(T, H = 0)$ имеют обычный для ферромагнетика вид. Хотя радиа-

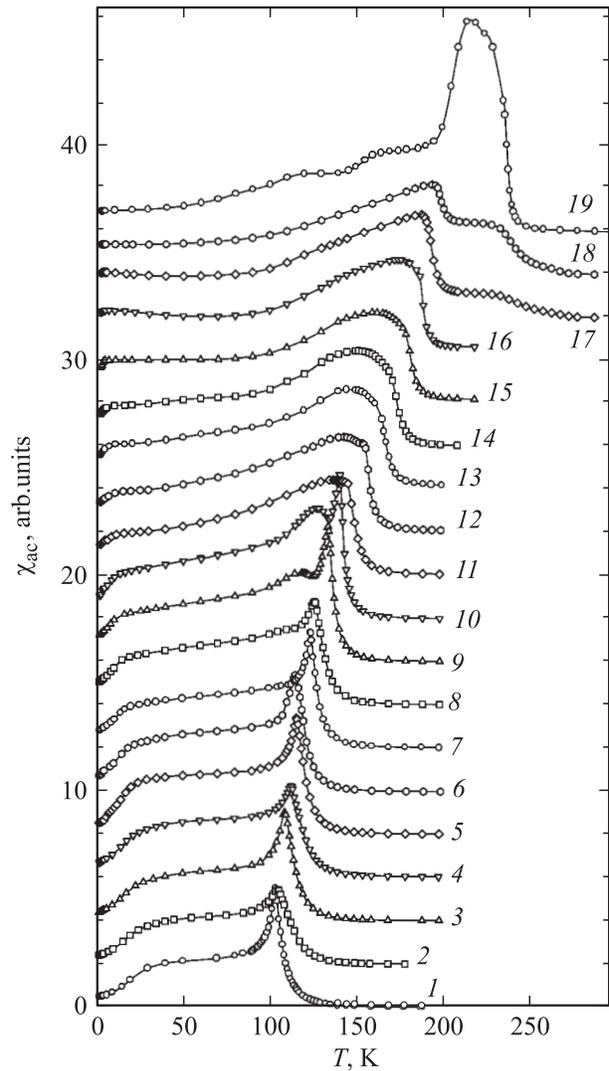


Рис. 2. АС восприимчивость в поле $H = 0$. Кривые смещены по оси χ на 1.

ционное разупорядочение существенно понижает температуру Кюри T_C (почти до 100 K) с увеличением температуры отжига T_C начинает монотонно расти, стремясь достичь того значения, которое имело место в необлученном образце. Таким образом, в отличие от транспортных свойств, когда под влиянием облучения переход между состояниями с различными режимами проводимости существенно изменяется и даже может исчезнуть совсем, магнитный переход ферромагнетик–парамагнетик не исчезает в принципе.

Полагаем, что объяснение такого поведения $\chi(T, H = 0)$ и $\rho(T)$ заключается в следующем. Радиационное разупорядочение приводит к изменению угла связи Mn-O-Mn и росту распределения этого угла. Как следствие, происходит уменьшение амплитуды перехода между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , в результате чего температура Кюри T_C уменьшается, а угол наклона неколлинеарной антиферромагнитной фазы возрастает [18]. Одновременно с уменьшением амплитуды перехода t

происходит сдвиг границы между ферромагнитной и неколлинеарной антиферромагнитной фазами в сторону больших концентраций, ибо критическая концентрация носителей, при которой возникает этот переход, в классическом случае обратно пропорциональна t [8]. С другой стороны, как отмечено в работах [9,19], однородное скошенное антиферромагнитное состояние является неустойчивым, поскольку сжимаемость электронного газа в таком состоянии отрицательна. По этой причине системе выгодно перейти в неоднородное состояние, в котором, например металлические ферромагнитные капли существуют в диэлектрической антиферромагнитной матрице. Естественно, что проводимость такой системы носит перколяционный характер.

В пользу этого сценария в облученном нейтронами $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ свидетельствует отмеченное ранее появление максимума при понижении температуры на кривых $\rho(T)$. Такое поведение $\rho(T)$ возникает при температурах отжига $T_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$ и выше. При этом величина сопротивления остается столь высока, что говорить о переходе системы в состояние с металлической проводимостью не приходится. Однако, если облученный нейтронами $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ представляет собой неоднородную систему, в которой на фоне диэлектрической матрицы имеются металлические капли, проводимость системы будет зависеть от того, существует ли перколяционный путь, обладающий металлической проводимостью, и как сильно проводимость этого перколяционного канала отличается от проводимости диэлектрической матрицы. Полагаем, что с ростом температуры отжига концентрация металлических включений возрастает, а проводимость перколяционного металлического канала растет. Вследствие этого сопротивление в максимуме на кривых зависимости сопротивления от температуры уменьшается, а сам максимум сдвигается в сторону более высоких температур.

Список литературы

- [1] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [2] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. B **51**, 14 103 (1995).
- [3] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, A. Asamitsu, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **79**, 3234 (1997).
- [4] Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, S. Katano. Phys. Rev. Lett. **77**, 904 (1996).
- [5] L. Vasiliu-Doloc, J.W. Lynn, A.H. Moudden, A.M. de Leon-Guevara, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **58**, 14 913 (1998).
- [6] J. van den Brink, G. Khaliullin, D.I. Khomskii. Phys. Rev. Lett. **83**, 5118 (1999).
- [7] E. Dagotto. Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance. Springer-Verlag, Berlin (2002).
- [8] D. Khomskii. Physica B **280**, 217 (1999).
- [9] M.Yu. Kagan, A.V. Klaptson, I.V. Brodsky, K.I. Kugel, A.O. Sboychakov, A.L. Rakhmanov. J. Phys. A **36**, 9155 (2003).
- [10] P.B. Демин, Л.И. Королева, А.М. Балбашов. Письма в ЖЭТФ **70**, 314 (1999).
- [11] T. Egami. J. of Low Temp. Phys. **105**, 791 (1996).
- [12] T. Egami, D. Louca, R.J. McQueeney. J. of Superconductivity **10**, 323 (1997).
- [13] Despina Louca, T. Egami, E.L. Brosha, H. Roder, A.R. Bishop. Phys. Rev. B **56**, R8475 (1997).
- [14] Н. Мотт, Э. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974).
- [15] Л.П. Горьков, В.З. Кресин. Письма в ЖЭТФ **67**, 934 (1998).
- [16] L. Khomskii, D. Khomskii. Phys. Rev. B **67**, 52 406 (2003).
- [17] P.B. Поморцев. ФММ **78**, 19 (1994).
- [18] P.G de Gennes. Phys. Rev. **118**, 141 (1951).
- [19] M.Yu. Kagan, D.I. Khomskii, M.V. Mostovoy. Europ. Phys. J. B **12**, 217 (1999).