

# Структурные и магнитные фазовые переходы в соединении $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$

© В.С. Гавико, В.Е. Архипов, А.В. Королев, В.Е. Найш, Я.М. Муковский\*

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

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

E-mail: gaviko@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 3 сентября 1998 г.)

Проведено комплексное изучение фазовых переходов в легированном соединении  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  с помощью рентгеновских, электрических и магнитных измерений. Обнаружены структурные фазовые переходы, сопровождающиеся изменением объема ячейки при температурах 100–110 К и 300–340 К. Установлено, что эти изменения структуры связаны с различным вкладом ромбической ян-теллеровской моды  $Q_2$  в формирование кристаллической решетки. Структурный переход при 100–110 К сопровождается особенностями магнитных и электрических свойств. Дан подробный анализ полученных результатов.

Возросший в последнее время интерес к исследованиям магнитных свойств, электронного состояния и кристаллической структуры в перовскито-подобных манганитах типа  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ , где  $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$  или  $\text{Pr}$ , а  $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$  или  $\text{Ba}$ , обусловлен недавно обнаруженным в них колоссальным магнитосопротивлением. Особый интерес для исследований представляют ферромагнитные соединения со стронцием, обладающие температурами Кюри вблизи комнатной температуры [1–9]. Это обстоятельство облегчает использование подобных соединений в практических целях, поскольку колоссальный всплеск магнитосопротивления наблюдается как правило в районе  $T_c$ . Кроме того, именно для соединений со стронцием существенно проще удастся получить высококачественные монокристалльные образцы [6,7].

Несмотря на большое число работ по этим соединениям, результаты структурных, магнитных и электрических исследований разных авторов различаются. Особенно это относится к области концентраций допирующего элемента  $x < 0.2$ . Устройство фазовых  $(T, x)$ -диаграмм в этой области концентраций оказывается наиболее сложным и противоречивыми [2–5,8]. Например, из диаграммы [3] видно, что соединение  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ , выбранное нами в качестве объекта исследований, в температурном интервале 80–400 К имеет только одну орторомбическую  $O'$  фазу. Согласно другой диаграмме, приведенной в [2], это же соединение может иметь три модификации орторомбической фазы, обозначенные авторами как  $O, J$  и  $P$ . (Символами  $O$  авторы обозначили фазу, в формирование которой практически не вносят вклад ян-теллеровские J-T-моды,  $J$  — с участием J-T-мод и  $P$  — с упорядочением катионов  $\text{Mn}^{4+}$ , поляронно-упорядоченную фазу.) Однако в [2] не приводятся количественные структурные дифракционные данные, отличающие все эти фазы. В работе [8] с помощью нейтронографических исследований показано, что  $J$  фаза является орторомбической, а  $O$  и  $P$  ( $J$  и  $P$  в [8] обозначены как  $O'$  и  $O''$  соответственно) — псевдокубическими

фазами. Следует отметить, что области существования псевдокубических модификаций  $Pbnm$  фаз в [2,3,8] сильно различаются.

Противоречивы также литературные данные по магнитному состоянию слабодопированных стронцием манганитов. Согласно [1,8], соединение  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  име-

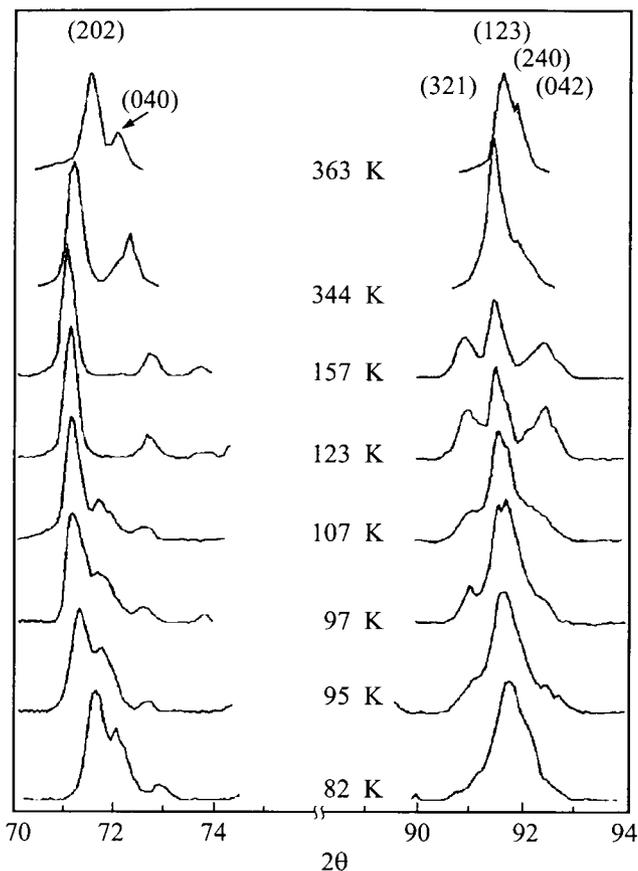


Рис. 1. Форма рентгеновских дифракционных линий при разных температурах измерения.

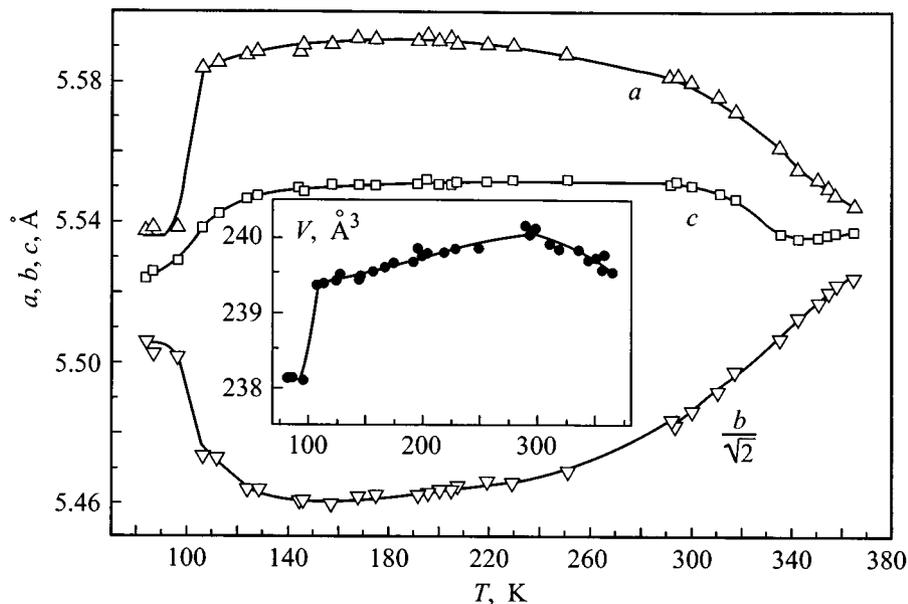


Рис. 2. Температурные изменения параметров кристаллической решетки соединения  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ .

ет две магнитоупорядоченные структуры, при низких температурах "скошенную" магнитоупорядоченную структуру (canted antiferromagnetic — CAF), переходящую при нагреве в ферромагнитную. Таким образом, по данным [1,8] в этом соединении существует два магнитных фазовых перехода. В то же время на основании диаграммы [2] можно заключить, что соединение имеет лишь один магнитный фазовый переход, совпадающий со структурным переходом, а именно — из низкотемпературной ферромагнитной орторомбической "поляронно-упорядоченной" Р-фазы в парамагнитную (О- или J-типа).

Задачей настоящей работы является комплексное изучение фазовых переходов в соединении  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  с помощью рентгеновских, электрических и магнитных измерений. В настоящее время в научной литературе данные по исследованию фазовых превращений магнитными методами и температурной зависимости параметров кристаллической решетки для этого соединения  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  практически отсутствуют.

## 1. Методика эксперимента

Образцы были получены методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом [5]. Заготовки для зонной плавки изготавливались спеканием предварительно синтезированного соединения при  $T = 1300^\circ\text{C}$  из предварительно прокаленных при  $T = 1000^\circ\text{C}$  порошков соединений  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и просушенного порошка  $\text{SrCO}_3$  с промежуточными перетираниями. Выращенный образец представлял собой цилиндр диаметром 4 и длиной 20 мм. Вдоль направления роста при комнатной

температуре в образцах присутствовали два типа структурных доменов с ориентацией  $[010]$  и  $[10\bar{1}]$ .

Рентгеновские дифракционные исследования проводились на порошках с помощью автоматизированных рентгеновских дифрактометров типа ДРОН, оборудованных вакуумной камерой для исследований порошков при температурах от 77 до 370 К, с использованием монохроматизированного  $\text{CrK}_\alpha$ -излучения.

Электросопротивление  $R$  измеряли четырехзондовым методом, а магнитные измерения проводили на магнитометре MPMS-5-XL фирмы Quantum Design в полях до 50 кОе.

## 2. Результаты исследований

По данным рентгеновских исследований образцы  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  при комнатной температуре были практически однофазными и имели орторомбическую структуру  $O'$  (здесь и далее будут использованы обозначения, приведенные в [8]), пространственная группа  $Pbnm$  с параметрами кристаллической решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  равными 5.580, 7.754 и 5.554 соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными, см., например, [3,4,10]. С понижением температуры орторомбическая  $O'$ -фаза сохраняется практически без изменений до температуры  $T = 115$  К. Дальнейшее охлаждение образцов приводит к смещению положения некоторых дифракционных линий и к изменению их относительной интенсивности. Например, дифракционная линия  $(004)$   $O'$ -фазы смещается к линии  $(202)$  (в кубическом описании  $(220)$ ), а ее относительная интенсивность уменьшается. Линии  $(123)$ ,  $(042)$  и  $(240)$ , уменьшаясь по

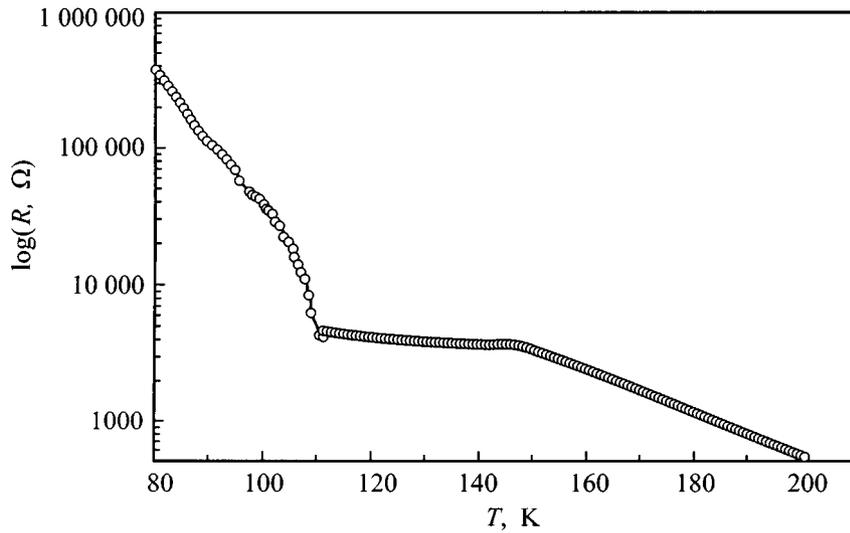


Рис. 3. Температурные изменения электросопротивления.

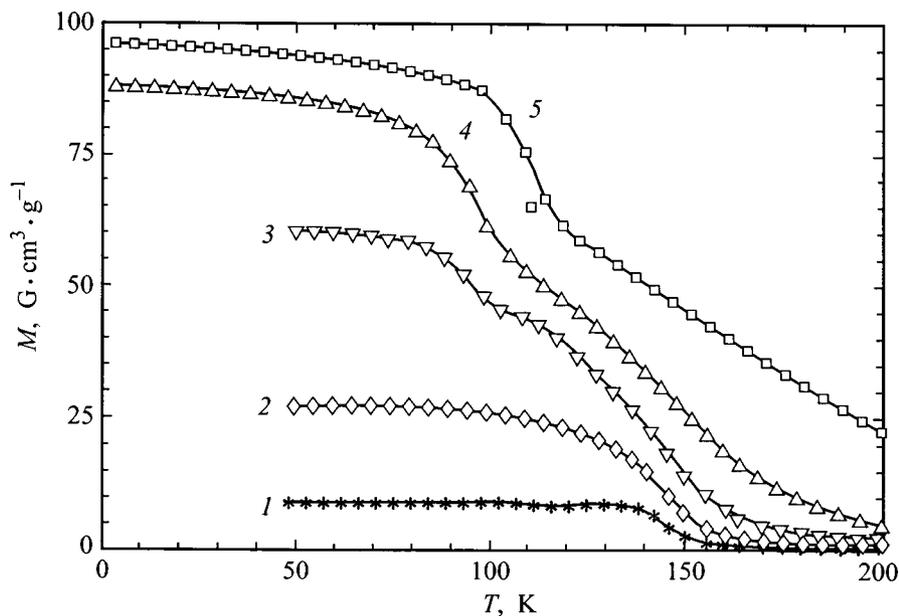
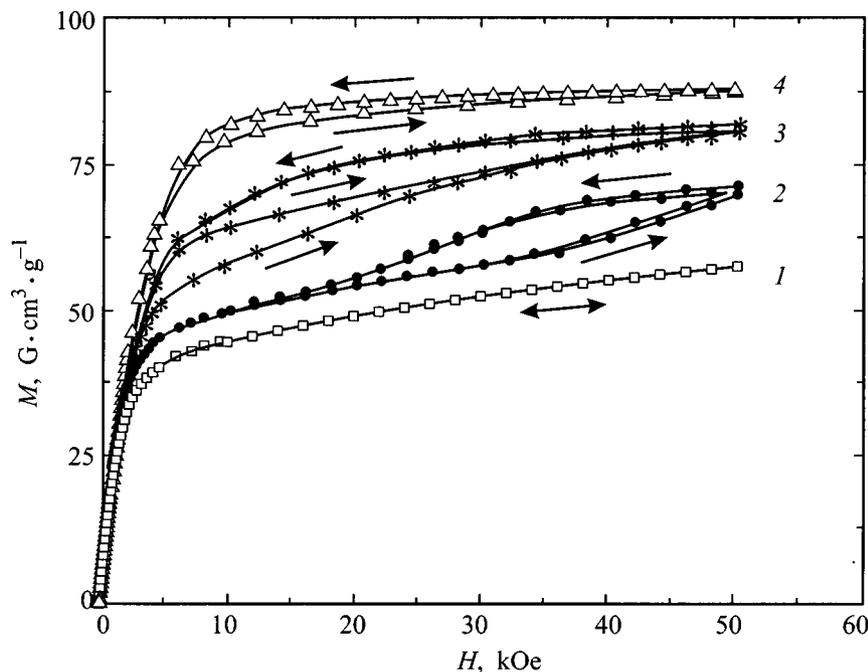


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности псевдомонокристалла  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  при разных значениях напряженности магнитного поля, kOe (1 — 0.3; 2 — 1; 3 — 3; 4 — 10; 5 — 50); измерения выполнены при охлаждении образца в магнитном поле, приложенном вдоль направления легкого намагничивания.

интенсивности, смещаются к линии (321) (в кубической системе (222)) и т.д. (см. рис. 1). Следует отметить, что при охлаждении образцов на дифрактограммах в первую очередь обнаруживаются изменения интенсивностей дифракционных линий (см. рис. 1), начинающиеся уже с  $T \sim 115$  К, в то время как их смещение практически до  $T \sim 105$  К небольшое. Затем, вблизи  $T = 105$ – $100$  К наблюдается скачкообразное смещение дифракционных линий, сопровождающееся изменением объема ячейки с  $239.2$  до  $238.3 \text{ \AA}^3$  (рис. 2). Ниже этой температуры на дифрактограммах образцов вблизи интенсивных и

широких основных линий появляются дополнительные, слабые дифракционные линии, индцировать которые для целых индексов  $h, k, l$  не удалось. С охлаждением интенсивность этих линий уменьшается. На рис. 2 приведены температурные изменения величин параметров орторомбической решетки  $a, b, c$  и объема  $V$ .

Нагрев образцов выше комнатной температуры до  $360$  К, так же как и охлаждение ниже  $\sim 100$  К, приводит к смещению дифракционных линий, сближению параметров  $a, b$  и  $c$  (рис. 2) и уменьшению объема ячейки, с той же разницей, что в отличие от охла-



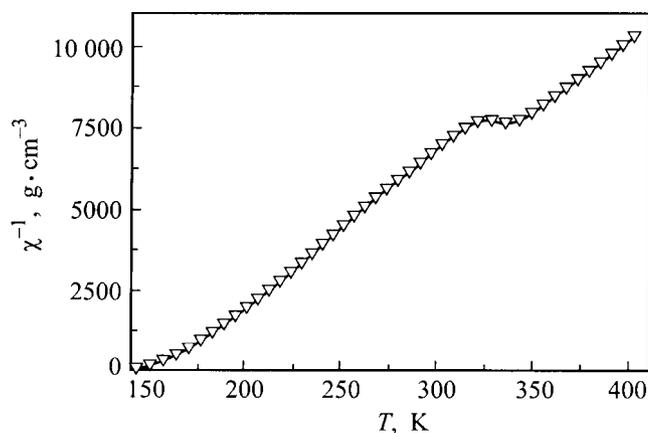
**Рис. 5.** Изотермы  $M(H)$  псевдомонокристалла  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (1 — 120 К, 2 — 110 К, 3 — 100 К, 4 — 50 К); измерения выполнены вдоль легкого направления по циклу изменения поля  $H$  (kOe):  $0 \rightarrow +50 \rightarrow 0 \rightarrow -50 \rightarrow 0 \rightarrow +50 \rightarrow 0$ .

ждения при нагреве неиндифицированные дифракционные линии не наблюдаются. Кроме того, объем ячейки с охлаждением при 100 К уменьшается скачком, а с нагревом от 310 до 340 К изменение осуществляется монотонно. Характер изменения параметров при охлаждении и нагреве образцов свидетельствует о превращении орторомбической  $O'$ -фазы в псевдокубическую, что согласуется с данными работы [8], полученными с помощью нейтронографических исследований соединения  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ .

Температурные изменения электросопротивления  $R$ , измеренные в интервале температур 80–300 К имеют особенности при  $T_1 \sim 100$  К и  $T_2 \sim 150$  К (рис. 3). При этих температурах изменяется характер зависимости  $R(T)$ . Как видно из рисунка, на всем интервале температур от 200 до 80 К электросопротивление с охлаждением растет, но рост этот по своему характеру в интервалах 80–107 К, 107–150 К и 150–200 К разный. Наиболее сильные изменения электросопротивления наблюдаются в области 80–107 К, тогда как наиболее слабые в интервале 107–150 К.

Температурные измерения намагниченности  $M(T)$  псевдомонокристалла, измеренные вдоль легкого направления, приведены на рис. 4, а кривые намагничивания  $M(H)$  на рис. 5. Измерения  $M(T)$  выполнены при охлаждении образца в магнитном поле, приложенном вдоль этого же направления, а значение  $M(H)$  измеряли по циклу изменения поля  $H$ :  $0 \rightarrow +50 \text{ kOe} \rightarrow 0 \rightarrow -50 \text{ kOe} \rightarrow 0 \rightarrow +50 \text{ kOe} \rightarrow 0$ . Как хорошо видно из этих рисунков, соединение  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  при температурах

$T < T_2$  является магнитоупорядоченным. Температура Кюри соединения, измеренная с использованием методики Белова–Аррота, равна 152 К. При  $T = T_1$  наблюдается изменение магнитного состояния: изменяется величина намагниченности и вклад намагниченности парапроцесса. Кроме того, в небольшом интервале температур  $50 < T < 115$  К на кривых намагничивания в полях  $> \sim 10$  kOe наблюдается особенность — хорошо выраженный перегиб. При больших температурах этот перегиб на зависимости  $M(H)$  смещается в область больших полей (см. кривые 2 и 3 на рис. 5).



**Рис. 6.** Зависимость обратной величины магнитной восприимчивости  $\chi^{-1} = H/M$  от температуры для псевдомонокристалла  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ , эксперимент при  $H = 100$  Oe.

С помощью магнитных методов исследования обнаружено, что в парамагнитной области температур  $> 252$  К наблюдается аномалия температурной зависимости обратной величины магнитной восприимчивости  $\chi^{-1} = H/M$ , измеренная в поле 100 Ое (рис. 6). Температура этой аномалии совпадает с областью сильных изменений параметров кристаллической решетки, обнаруженной при 300–340 К.

### 3. Обсуждение результатов

Для установления природы структурных фазовых переходов, обнаруженных при температурах 100–115 К и 300–340 К, были рассчитаны межионные расстояния Mn–O ( $m, s, l$ ) в октаэдре  $MnO_6$  (рис. 7). С этой целью использовались выражения (1)–(3), приведенные в работе [9]

$$m^2 = \frac{1}{32}(a^2 + b^2 + c^2), \quad (1)$$

$$s^2 = \frac{1}{8}b^2 - m^2, \quad (2)$$

$$l^2 = \frac{a^2 s^2}{16s^2 - a^2}, \quad (3)$$

здесь  $a, b$  и  $c$  — параметры кристаллической решетки. В данных расчетах вращение октаэдров не учитывается. Результаты расчета приведены на рис. 8. Как видно из рисунка, рассчитанное таким способом значение  $m$  во всем температурном интервале не изменяется, тогда как  $l$  скачком возрастает с нагревом при 100 К и медленно снижается выше 300 К. Тенденция изменения величины  $s$  обратная: резкое падение при 100 К и медленный подъем выше 300 К. Можно также отметить, что наблюдаемое изменение  $l$  более сильное, чем величины  $s$ .

Из характера температурной зависимости межионных Mn–O расстояний следует, что при температурах ниже 100 или выше 340 К вклад ромбической J-T-моды  $Q_2$ -типа в формирование кристаллической решетки соединения  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$  отсутствует. "Включение" моды  $Q_2$  с

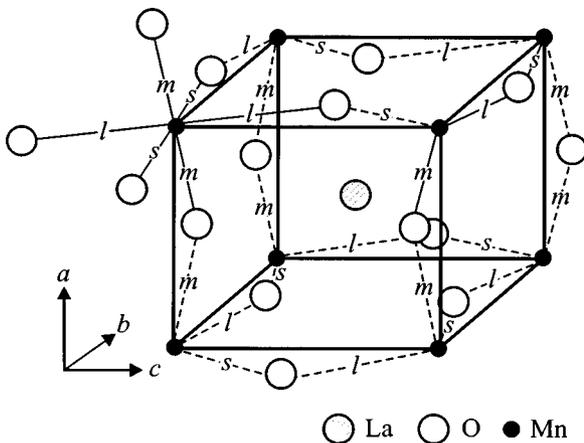


Рис. 7. Структура соединения  $LaMnO_3$

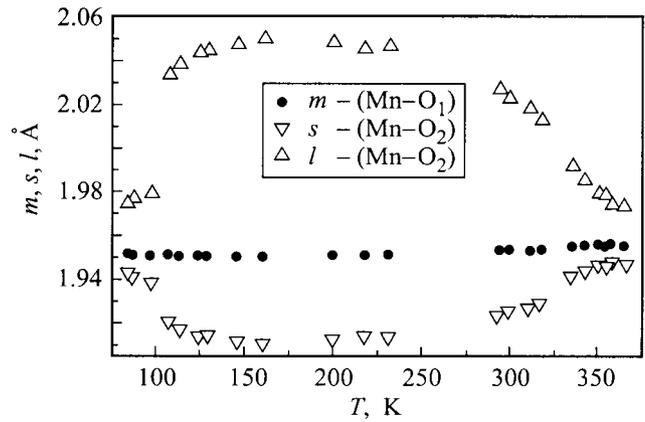


Рис. 8. Температурные изменения межионных расстояний Mn–O.

нагревом образца при 100 К приводит к структурному фазовому переходу из низкотемпературной псевдокубической модификации орторомбической  $O''$ -фазы в ян-теллеровскую орторомбическую  $O'$ . Как уже отмечалось выше, этот переход приводит к скачкообразному изменению объема ячейки, характерному для фазовых переходов 1-го рода. Изменение интенсивности дифракционных линий, наблюдающееся в области температур от 100 до 115 К, связано с тем, что переход осуществляется не одновременно во всем объеме образца. Последнее обстоятельство приводит к существованию в данной области температур смеси двух орторомбических фаз  $O''$  и  $O'$ .

С нагревом образцов до температуры  $\sim 340$  К J-T-мода  $Q_2$  вновь "выключается", приводя к еще одному структурному переходу из  $O'$ - в O-фазу. В отличие от низкотемпературного этот переход осуществляется плавно с ростом температуры, о чем свидетельствует монотонное изменение расстояний  $m, s, l$  и объема ячейки  $V$  (рис. 2, 8).

Выше нами также отмечалось, что низкотемпературный переход  $O'-O''$  сопровождается изменением величины намагниченности насыщения и изменением вклада парапроцесса. Скачок намагниченности, наблюдающийся с охлаждением образца на кривых  $M(T)$  в полях  $H > 1$  кОе при  $T \sim 100$  К (рис. 4), может быть связан с разными причинами, например, с возможным изменением магнитного момента ионов Mn или с разной величиной обменной энергии магнитоупорядоченных  $O'$ - и  $O''$ -фаз. Если величина энергии магнитной анизотропии  $O'$ -фазы существенна, существование в этой фазе структурных доменов разной ориентации также может являться причиной скачка намагниченности. Для более точного установления причин, приводящих к изменению магнитного состояния при 100 К, проводятся подробные дополнительные магнитные исследования соединения  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ , результаты которых будут опубликованы.

Что касается особенности, наблюдающейся на зависимости  $M(H)$  при температурах  $50 < T < 115$  К (рис. 5) в полях  $H > 10$  кОе, то она, по-видимому, связана с влиянием магнитного поля на фазовый переход  $O''-O'$ . Магнитное поле, по-видимому, в данном случае повышает температуру этого перехода. Механизм такого влияния до конца пока не выяснен. Можно предположить, что важную роль в этом механизме играет магнитострикция соединения  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ .

Таким образом, орторомбическая  $O'$ -фаза, в формировании которой участвует ромбическая ян-теллеровская мода  $Q_2$  в соединении  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  существует в ограниченной области температур 100–340 К. Ниже этого температурного интервала соединение переходит в псевдокубические модификации орторомбической фазы  $O''$  и  $O$ , в которых вклад  $Q_2$  практически отсутствует. Влияние моды  $Q_2$  приводит в этом соединении к увеличению объема ячейки в  $O'$ -фазе на  $\sim 0.5\%$ . Структурные изменения при  $T \sim 100$  К сопровождаются скачкообразным изменением объема ячейки и изменением магнитного состояния образцов. Согласно проведенным магнитным исследованиям, фазы  $O''$  и  $O'$  при  $T < 140$  К являются магнитоупорядоченными, а  $O$  парамагнитной. Магнитное поле, по-видимому, может приводить к изменению температуры структурного фазового перехода  $O''-O'$ , смещая его в область более высоких температур.

## Список литературы

- [1] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota. Phys. Rev. **B53**, 5, 2202 (1996).
- [2] Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, S. Katano. Phys. Rev. Lett. **77**, 5, 904 (1996).
- [3] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota. Phys. Rev. **B53**, 22, R14709 (1996).
- [4] J.F. Mitchel, D.N. Argyriou, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgense, S.D. Bader. Phys. Rev. **B54**, 9, 6172 (1996).
- [5] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamatsu, G. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. **B51**, 20, 14 103 (1995).
- [6] В.Е. Архипов, В.П. Дякина, С.Г. Карабашев, В.В. Марченков, Я.М. Муковский, В.Е. Найш, В.Е. Старцев, Е.П. Хлыбов, А. Чопник. ФММ **84**, 6, 93 (1998).
- [7] A.M. Balbashov, S.G. Karabashev, Y.M. Mukovskii, S.A. Zver'kov. J. Cryst. Growth **167**, 365 (1996).
- [8] L. Pinsard, J. Rodriguez-Carvajal, A. Revcolevschi. J. of Alloys and Compounds **262-263**, 152 (1997).
- [9] A.K. Bogush, V.I. Pavlov, L.V. Balyko. Crystal Res. Technol. **18**, 5, 589 (1983).
- [10] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8b, 833 (1996).