

Особенности распространения высокочастотного ультразвука в области структурных и магнитных фазовых переходов в манганите $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.175$)

© Х.Г. Богданова, А.Р. Булатов, В.А. Голенищев-Кутузов*, М.М. Шакирзянов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

* Казанский государственный энергетический институт,
420066 Казань, Россия

E-mail: acustica@dionis.kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 5 декабря 2000 г.
В окончательной редакции 8 февраля 2001 г.)

Исследовано распространение ультразвуковых волн в монокристалле $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ на частоте 770 МГц в температурном диапазоне 350–150 К. Обнаружены изменения в скорости и затухании, а также перестройка модового состава ультразвуковых импульсов вблизи температур 315–280 и 220 К. Они коррелируют со структурными и магнитными фазовыми переходами и могут быть объяснены на основе учета ян-теллеровских искажений кристаллической решетки.

Работа поддержана грантом РФФИ (грант № 99-02-16268).

1. Различные механизмы, предложенные для объяснения причины возникновения колоссального магнитосопротивления (КМС) в перовскитоподобных манганитах, например, модель ферро-антиферромагнитного разделения фаз [1] и двойного обмена [2,3], не могут дать однозначную трактовку экспериментальным фактам. Как показано в ряде теоретических работ (см., например, обзор [4]), положение может быть улучшено при учете сильного эффекта Яна–Теллера (ЯТ) для ионов Mn^{3+} .

Ультразвуковая спектроскопия, как это ранее было показано при изучении ЯТ фазовых переходов в ряде сегнетоэлектриков и магнетиков [5], может дать богатую информацию при исследовании ряда особенностей кристаллической и магнитной структур манганитов. Уже первые эксперименты, выполненные на частотах ~ 1 МГц, в которых было обнаружено изменение скорости ультразвуковых волн, отнесенное к структурным или магнитным фазовым переходам [6–8], подтвердили перспективность акустических исследований.

2. Нами было выполнено более полное исследование с использованием ультразвука на частотах, почти на три порядка превышающих ранее применявшиеся, и с одновременной регистрацией скорости и затухания. Выбор образца $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.175$ обусловлен тем обстоятельством, что именно такая композиция, как следует из фазовой диаграммы (рис. 1 в [4]), обладает рядом температурных и магнитных фазовых переходов и одновременно КМС в относительно большом температурном диапазоне. Кроме того, именно такой композит уже был объектом ряда исследований транспортно-магнитных характеристик. Монокристалл $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ выращен методом зонной плавки оптическим пучком и приготовлен в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами $4.85 \times 8.2 \times 7.9$ мм и с гранями, перпендикулярными осям [100], [010], [001] с точностью до 0.5° . Рент-

геноструктурный анализ показал однофазность состава. Ультразвуковые измерения выполнены на ультразвуковом спектрометре [9], работавшем на частоте 770 МГц. Ультразвуковая продольная волна возбуждалась в виде коротких акустических импульсов ($\tau_p = 1 \mu\text{s}$) и распространялась вдоль оси [100] образца. Температура образца, помещенного в криостат с азотной продувкой, могла изменяться ступенчато от 350 до 150 К и в обратном направлении. Каждая температурная точка образца выдерживалась до достижения однородной по образцу температуры.

В результате проведенных ультразвуковых измерений был обнаружен ряд температурных аномалий в скорости v и затухании α акустических волн (рис. 1, 2). Во-первых, в интервале $\sim 325 - 305$ К было обнаружено увеличение скорости v_l и уменьшение затухания α_l продольной моды акустической волны. При дальнейшем снижении температуры — от 305 до 285 К — наблюдалось резкое увеличение α_l с одновременным уменьшением v_l . При $T = 285$ К продольная мода почти полностью исчезла.

В области температур ~ 315 К возникала новая мода акустических колебаний, скорость которой соответствовала поперечной волне v_t (рис. 3). Временное разделение продольной и поперечной мод происходит во втором, приемном пьезопреобразователе за счет разности скоростей v_l и v_t . В интервале температур $\sim 315 - 285$ К амплитуда поперечной моды постепенно росла (рис. 3). При $T = 280$ К наблюдался резкий скачок в сторону увеличения скорости v_t . При дальнейшем уменьшении температуры от 275 до 230 К значения v_t и α_t сохранялись практически неизменными. Однако при $T = 220$ К наблюдалось новое увеличение скорости v_t и уменьшение затухания α_t . Следует отметить, что поперечная мода прослеживается во всем температурном диапазоне

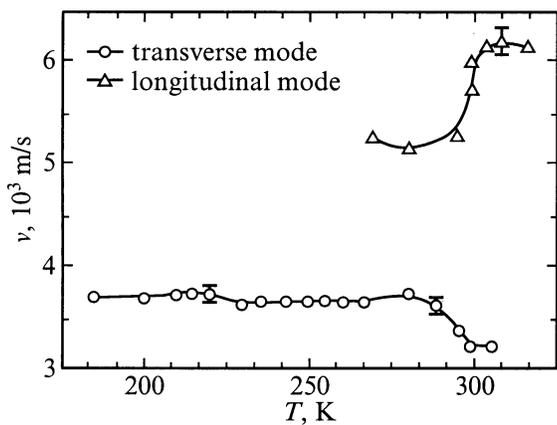


Рис. 1. Температурная зависимость скоростей ультразвуковых импульсов.

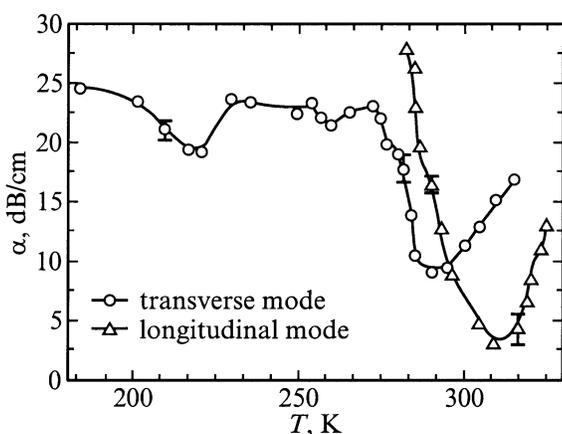


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента затухания ультразвуковых импульсов.

~ 315–150 K. В области температурных аномалий в скорости и затухании наблюдался гистерезис в 8–10 K от направления изменения температуры.

3. Обсуждение полученных результатов основано на ряде экспериментальных фактов и теоретических моделей, описывающих сильную связь магнитной и решеточной подсистем в манганитах. Большинство из них приведено в обзорах [1,4].

Идеальная структура перовскита ABO_3 — кубическая [4]. Ее можно представить в виде совокупности касающихся вершинами октаэдров BO_3 . В центре каждого октаэдра расположен ион B , а в вершинах — ионы кислорода O . Каждый лиганд, образованный ионами O^{2-} , принадлежит двум ближайшим октаэдрам. Вследствие этого независимые деформационные повороты отдельных октаэдров затруднены [4]. Перовскиты с кубической симметрией крайне редки. Понижение симметрии может возникать за счет смещения ионов лигандов из положения равновесия в кубе путем регулярных поворотов или деформаций октаэдров, которые оставляют ионы переходных металлов B в их центрах. При повороте ок-

таэдра вокруг оси $[110]$ куба возникает орторомбическое искажение ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), а вокруг оси $[111]$ — ромбоэдрическое искажение. Причины искажения решетки в кристалле $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ можно разделить на две группы: несоответствие размеров катионов при интервалентном замещении $La^{3+} \rightarrow Sr^{2+}$, а также изменение валентности иона с промежуточной валентностью $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ при легировании ионами Sr^{2+} ; влияние кооперативного эффекта ЯТ для ионов Mn^{3+} . При этом снятие существующего двух- и трехкратного вырождения подуровней e_g и t_{2g} приводит к сдвигу ионов O^{2-} . Деформация октаэдров может быть наиболее сильна в плоскости (001) . Таким образом, кубический манганит превращается в орторомбический манганит с двумя ионами Mn в элементарной ячейке, т.е. происходит удвоение элементарной ячейки [4]. Определяющая роль ЯТ-искажений решетки проявляется в изменении кристаллической структуры в зависимости от степени легирования. Так, при $0 \leq x \leq 0.15$ и $T > T_c$ кристаллы

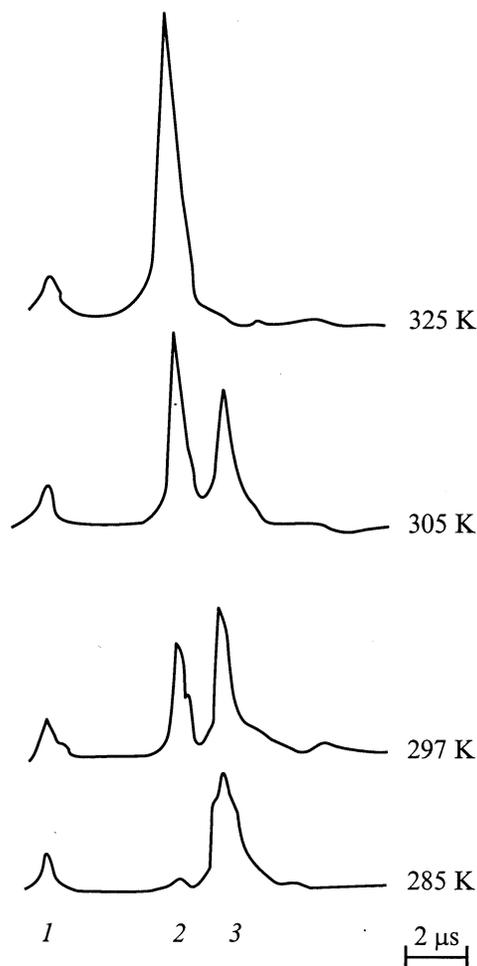


Рис. 3. Осциллограммы распространения ультразвуковых импульсов через образец. 1 — возбуждающий электромагнитный импульс, 2 — прошедший через составной резонатор импульс продольной акустической моды, 3 — импульс поперечной акустической моды.

имеют орторомбическую решетку, при $x \geq 0.15$ происходит переход к ромбоэдрической решетке. Повышение симметрии не может быть объяснено первой причиной, однако вполне соответствует эффекту ЯТ. Действительно, с ростом x должно убывать ЯТ-искажение как за счет уменьшения концентрации ионов Mn^{3+} при переходе $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$, так и за счет стимулированного с ростом T перераспределения зарядовых состояний $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Mn^{2+}$. Магнитная структура манганитов ниже перехода в основном определяется степенью легирования [10]. При $0 \leq x \leq 0.15$ они имеют антиферромагнитную структуру. В этом случае соседние базисные плоскости (001) имеют встречное направление намагниченностей вследствие слабого межплоскостного обмена. С ростом x в пределах (0.15–0.5) на смену АФМ упорядочению приходит ферромагнитное упорядочение, что связывают с увеличением концентрации ионов Mn^{4+} и сильным обменом между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . Металлическая проводимость при $T \leq T_c$ в пределах $0.15 \leq x \leq 0.5$ в механизме двойного зарядового обмена [2,3] возникает при параллельной ориентации спинов ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , причем свободные носители осуществляют перескоки со спина на спин практически без потери энергии по системе $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$. Эффект ЯТ приводит к созданию дополнительного барьера на пути движения носителей, поскольку каждый перескок носителя между узлами, занятыми ионами Mn, вызывает локальное изменение валентности, а следовательно — локальное деформационное смещение лигандов. Таким образом, носитель становится магнитоупругим поляроном, что приводит к дополнительному сужению зоны проводимости [11].

В модели Миллиса, Литтлвуда и Шраймана [11] коллективизация ЯТ-деформаций отдельных ячеек приводит к значительному повышению электрического сопротивления выше T_c . В результате магнитного фазового перехода в ферромагнитную фазу ЯТ-искажения начинают подавляться за счет возрастания намагниченности и сопротивление резко уменьшается, что наиболее характерно для значения $x \sim 0.175$ [12]. Приложение внешнего магнитного поля в несколько тесла практически полностью подавляет ЯТ-искажения, что приводит к эффекту КМС в области 300–200 К для $x \sim 0.175$. Использование обобщенной модели двойного обмена и ЯТ-искажений решетки позволяет, на наш взгляд, объяснить полученные результаты.

Большие значения скорости v_l , наблюдаемые в интервале температур 325–305 К, связаны, по нашему мнению, с увеличением акустической жесткости кристалла в ромбоэдрической фазе и соответствуют результатам работы [6]. Увеличение акустической жесткости обусловлено, согласно [11], уменьшением средней амплитуды поворотов октаэдров при переходе в ромбоэдрическую фазу.

Резкое увеличение затухания α_l и уменьшение скорости v_l в интервале температур ~ 305 –285 К, очевидно, определяется структурным фазовым переходом из

ромбоэдрической в орторомбическую фазу, сопровождающимся понижением акустической жесткости образца. Понижение акустической жесткости, как уже упоминалось выше, связано с усилением эффекта ЯТ для ионов Mn^{3+} [5], концентрация которых растет вследствие перехода ионов Mn^{4+} в Mn^{3+} в рассматриваемом интервале [4]. Интервал температур структурного фазового перехода совпадает с ранее обнаруженным типом электрического сопротивления [12]. Скачок в значениях скорости v_l и затухания α_l при $T \approx 280$ К соответствует магнитному фазовому переходу, при котором также происходит повышение акустической жесткости. Возрастание акустической жесткости вполне соответствует теоретической модели [13], в которой предполагается увеличение скорости и уменьшение затухания акустической волны при $T < T_c$. Эти изменения упругих параметров после перехода изучаемого кристалла в ферромагнитное состояние объясняются частичным подавлением ЯТ-искажений решетки спонтанными деформациями, связанными с намагничиванием образца. Обычно при подобных магнитных переходах в отсутствие эффекта ЯТ ниже T_c затухание ультразвука возрастает вследствие рассеяния на магнитных доменах [3]. Изменения в скорости v_l и затухании α_l при $T = 220$ К могут быть связаны с новым структурным переходом, связанным с дальнейшим подавлением ЯТ-искажений за счет возрастания намагниченности. Появление новой моды колебаний, очевидно, следует связать с возникновением сильного магнитоупругого взаимодействия. Поэтому саму моду можно считать поперечной магнитоупругой. Этот факт также подтверждается обнаруженным ранее эффектом электромагнитной генерации звука при подходе к температуре T_c [7]. А резкое уменьшение интенсивности продольной моды свидетельствует о перекачке энергии из нее в магнитоупругую моду.

Рассмотренные изменения скорости и затухания продольной и поперечной мод акустической волны свидетельствуют о том, что спин-фононное взаимодействие обусловлено магнитострикцией отдельных элементарных ячеек, а не магнитострикцией всего объема образца, так как при объемном эффекте поперечные моды не испытывают каких-либо изменений [14]. Таким образом, наши экспериментальные результаты подтверждают предположение о возможности определять степень деформации кристаллических элементарных ячеек с помощью ультразвуковой спектроскопии.

Согласно результатам работы [15], приложение магнитного поля в интервале температур 300–200 К повышает акустическую жесткость кристалла, что свидетельствует о подавлении ЯТ искажений решетки и как следствие о переходе кристаллической структуры в ромбоэдрическую фазу. Таким образом, можно предположить, что при сильном обменном механизме явление КМС в исследуемых образцах в указанном интервале температур связано с полным подавлением ЯТ-искажений решетки.

В заключение авторы выражают признательность А.М. Балбашову за предоставленные монокристаллы манганитов.

Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8, 833 (1996)
- [2] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [3] X. Wang, A.E. Freeman. J. Magn. Magn. Mater. **171**, 103 (1997).
- [4] В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов. ФНТ **26**, 3, 231 (2000).
- [5] L. Melcher. In: Physical Acoustic / Ed. by W.P. Mason. Academic Press, N.Y. (1976). Part 1.
- [6] T.W. Darling, A. Migliori, E.G. Moshopoulon, A. Trugman, J.J. Neumeier, J.L. Sarrao, A.R. Boshop, J.D. Thomson. Phys. Rev. **B57**, 9, 5093 (1998).
- [7] Ю.П. Гайдуков, Н.П. Данилова, А.А. Мухин, А.М. Балбашев. Письма в ЖЭТФ **68**, 2, 141 (1998).
- [8] Ю.П. Гайдуков, Н.П. Данилова, Н.А. Васильева, А.М. Балбашов, Я.М. Муковский. Сб. Трудов XVII Международной школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники". Изд-во МГУ, М. (2000). С. 799.
- [9] Х.Г. Богданова, В.А. Голенищев-Кутузов, В.Е. Леонтьев, М.Р. Назипов, М.М. Шакирзянов. ПТЭ **4**, 60 (1997).
- [10] E.O. Wollan, W.C. Kochler. Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [11] A.I. Millis, R.B. Littlewood, B.I. Shraiman. Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- [12] A. Urushibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, Gt. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. **B51**, 14 103 (1995).
- [13] J.D. Lee, B.I. Min. Phys. Rev. **B55**, 18, 12 454 (1997).
- [14] H.S. Bennet, E. Pytte. Phys. Rev. **155**, 533 (1967).
- [15] A. Asamitsu, Y. Morimoto, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura. Nature **373**, 407 (1995).