

СКОРОСТЬ ЗВУКА, ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$

*Р. И. Зайнуллина, Н. Г. Бебенин**, *В. В. Машкауцан,*
А. М. Бурханов, В. С. Гавико, В. В. Устинов

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

Я. М. Муковский, Д. А. Шулятев

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

В. Г. Васильев

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 22 декабря 2000 г.

Приведены результаты исследования температурной зависимости скорости звука v , внутреннего трения Q^{-1} и термического расширения $\Delta L/L$ монокристалла $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ в температурном интервале 5–400 К. Обнаружены выраженные особенности упругих свойств при температуре зарядового упорядочения $T_{co} \approx 200$ К. Рентгеновскими структурными исследованиями, проведенными при комнатной температуре, определены ориентации и оценены размеры двойников. Установлена существенная связь между магнитными и структурными неоднородностями. На основе анализа температурных зависимостей внутреннего трения и термического расширения сделано предположение о наличии в монокристалле $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ не наблюдавшегося ранее структурного перехода в температурном интервале 15–60 К.

PACS: 62.65.+k, 65.70.+y

1. ВВЕДЕНИЕ

В манганитах лантана с колоссальным магнитосопротивлением (КМС) наблюдается сильная взаимосвязь между решеточной, электронной и магнитной подсистемами кристалла. Это приводит к наличию фаз, различающихся кристаллической структурой, характером проводимости и типом магнитного упорядочения. Переходы между этими фазами могут индуцироваться изменением температуры, давления или магнитного поля.

Для системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ предложен ряд фазовых (x, T) -диаграмм [1–3], отображающих магнитные и структурные переходы, а также области зарядового и орбитального упорядочений. Наиболее су-

щественные расхождения между диаграммами разных авторов относятся к области $x < x_c$ ($x_c = 0.17$ — концентрация, при которой в ферромагнитной фазе происходит переход металл–диэлектрик). В связи с этим нами были предприняты исследования температурной зависимости скорости звука, внутреннего трения и термического расширения монокристалла $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$. Изучение упругих свойств этого соединения представляет и самостоятельный интерес, поскольку такие данные в литературе отсутствуют.

В отличие от большинства публикаций по КМС-манганитам в настоящей работе приводятся результаты детального рентгеновского исследования указанного монокристалла.

*E-mail: bebenin@imp.uran.ru

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристалл $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ был выращен методом плавающей зоны с радиационным нагревом и представлял собой цилиндрический стержень диаметром 3.5 мм и длиной 32 мм. Этот стержень использовался при исследовании упругих свойств. Для других измерений образцы вырезались из различных частей исходного монокристалла.

Образцы ориентировались в камере РКВ-86А в Мо-излучении и исследовались в камере РКУ-114М и на дифрактометре ДРОН в монохроматизированном K_α Cr-излучении при комнатной температуре. При исследовании в дифрактометре образцы предварительно измельчались. Расчет порошковых дифрактограмм проводился с использованием программы «FullProff» [4].

Упругие свойства и термическое расширение исследовались в интервале 5–400 К. Для определения скорости звука и внутреннего трения использовался метод составного вибратора [5] на частотах около 70 кГц. Этот метод основан на измерении резонансной частоты и добротности механической системы, состоящей из исследуемого образца и приклеенного к нему пьезоэлектрического преобразователя. В качестве преобразователя применялся кварцевый вибратор, возбуждающий продольные колебания. Методика вычисления скорости звука и внутреннего трения образца описана, например, в [6].

Термическое расширение определялось тензометрическим методом с применением мостовой схемы на постоянном токе. Один тензодатчик с базой 3 мм наклеивался на плоскую поверхность образца, параллельную направлению роста кристалла, другой — на кварцевую пластинку. Контрольные измерения в исследуемом интервале температур проведены на высокочистом алюминии.

Все измерения выполнялись в атмосфере газообразного гелия со средней скоростью изменения температуры 30 град/ч.

Проводились также обычные для КМС-манганитов измерения удельного электросопротивления. Температура Кюри определялась по методу термодинамических коэффициентов Белова–Аррота обработкой изотерм намагниченности, измеренных на вибрационном магнитометре. Для исследованного нами монокристалла $T_C = 232$ К, что согласуется с литературными данными [7].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

По данным рентгеновских исследований при комнатной температуре монокристалл имеет орторомбическую кристаллическую структуру $Pnma$ с параметрами

$$a = 5.546 \text{ \AA}, \quad b = 7.175 \text{ \AA} \quad (b/\sqrt{2} = 5.073 \text{ \AA}),$$

$$c = 5.509 \text{ \AA}.$$

Эти величины хорошо согласуются с данными работы [8]. В таблице приведены результаты расчета дифрактограмм, полученных при комнатной температуре, а именно, позиции атомов в элементарной ячейке, изотропный температурный фактор B и заполнение атомных позиций. Видно, что состав исследуемого монокристалла соответствует химической формуле $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$.

Установлено, что монокристаллический образец разбит на структурные домены, у которых ориентации осей [010], $[\bar{1}01]$ и [101] орторомбической решетки совпадают. Эти данные согласуются с результатами нейтронографических исследований LaMnO_3 [9]. В кубическом описании указанные направления соответствуют направлениям [001], [010] и [100]. Вдоль направления роста монокристалла располагаются структурные домены с ориентацией [201], [161] и [323] (для кубической решетки — это направление типа [310]). На рентгенограммах от специально приготовленного игольчатого образца толщиной не более 0.5 мм присутствуют рефлекссы от трех ориентаций двойников практически одинаковой интенсивности, поэтому можно полагать, что размер двойников заметно меньше 0.1 мм.

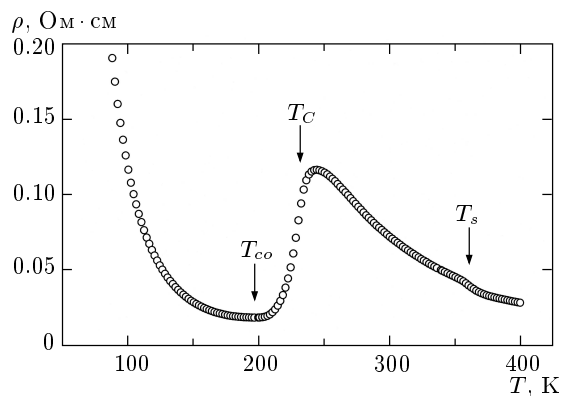


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления монокристалла $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$

Позиции атомов, температурный фактор B и заполнение атомных позиций монокристалла $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ при комнатной температуре, полученные из расчета рентгеновских дифрактограмм

	x	y	z	$B, \text{Å}^2$	Заполнение
La	-0.01708	0.25000	-0.00801	0.04047	0.8498
Sr	-0.01708	0.25000	-0.00801	0.04047	0.1500
Mn	0.00000	0.00000	0.50000	0.07944	1.0000*
O(1)	0.49666	0.25000	0.05306	0.11620	1.0078
O(2)	0.24762	-0.02380	-0.26813	1.26803	0.9935

* Значение не уточнялось. Факторы достоверности: $R_p = 4.52\%$, $R_{wp} = 5.32\%$, $R_{exp} = 6.2\%$, $R_{Bragg} = 3.7\%$.

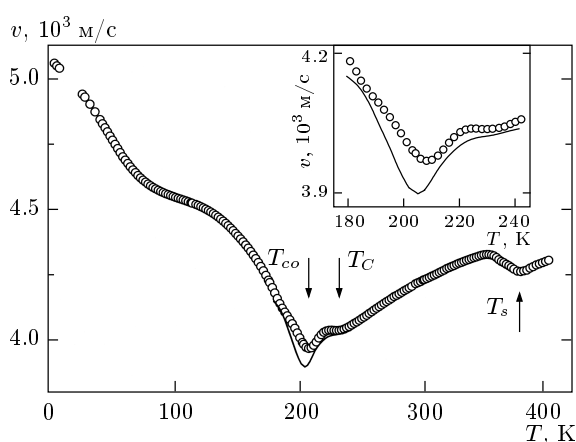


Рис. 2. Температурная зависимость скорости ультразвуковых волн для монокристалла $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$. Сплошная линия — скорость звука, рассчитанная для дополнительной моды

Кривая температурной зависимости сопротивления исследуемого монокристалла, $\rho(T)$, (рис. 1) имеет вид, типичный для образцов манганитов лантана такого состава. В области $T_s \approx 360$ К имеется гистерезис, обусловленный структурным переходом из высокотемпературной ромбоэдрической $R\bar{3}c$ в орторомбическую $Pnma$ фазу [10]. Температура Кюри выявляется в виде максимума производной $d\rho/dT$. В ферромагнитной области на кривой $\rho(T)$ имеется минимум при температуре около 198 К; температуру минимума сопротивления в $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ принято считать температурой T_{co} зарядового (поляризованного) упорядочения [2, 11, 12].

На рис. 2 приведена температурная зависимость скорости v продольных ультразвуковых волн в мо-

нокристалле $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$. Упомянутые выше переходы проявляются в виде минимумов соответственно при 377, 232 и 208 К. С понижением температуры в интервале между T_s и T_C наблюдается значительное уменьшение скорости звука. Ниже T_C скорость звука продолжает уменьшаться, при $T \approx T_{co}$ достигает минимума, а при дальнейшем понижении температуры монотонно возрастает. Интервал от 50 до 100 К выделяется малой величиной производной dv/dT .

В температурном интервале 180–240 К, включающем T_C и T_{co} , помимо основного резонанса на более низкой частоте нами наблюдался дополнительный резонанс, интенсивность которого была максимальной вблизи T_{co} . На рис. 2 сплошной линией показана температурная зависимость скорости звука для дополнительной моды. Видно, что кривые $v(T)$ для основной и дополнительной мод подобны. Возникновение дополнительной моды ранее наблюдалось при исследовании упругих свойств керамических образцов ВТСП [6].

На рис. 3 показана кривая температурной зависимости внутреннего трения, $Q^{-1}(T)$. Наблюдаются пики внутреннего трения при 377, 232 и 205 К. Отметим, что пик в точке Кюри сравнительно мал. В интервале 120–190 К внутреннее трение мало и слабо зависит от температуры. При дальнейшем понижении температуры наблюдается значительный рост внутреннего трения. При $T = 60$ К величина Q^{-1} достигает максимума, после чего начинает уменьшаться.

Температурная зависимость термического расширения $\Delta L/L$ для образцов, вырезанных из разных частей стержня, оказалась несколько различной, но положение особенностей оставалось неизмен-

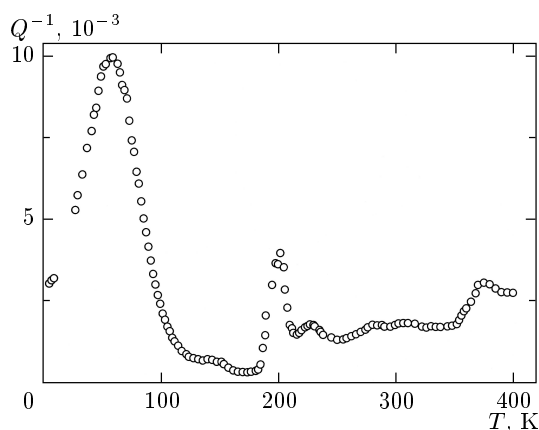


Рис. 3. Температурная зависимость внутреннего трения монокристалла $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$

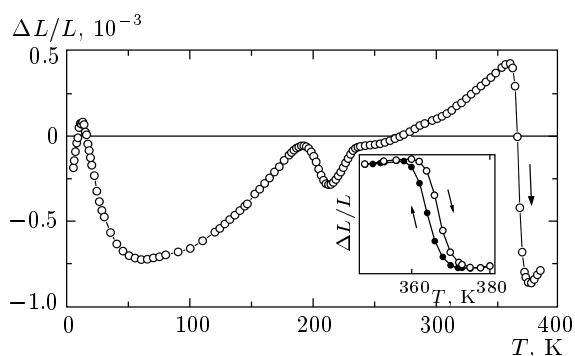


Рис. 4. Температурная зависимость термического расширения. На вставке показан температурный гистерезис в области температуры структурного перехода T_s

ным. На рис. 4 показана кривая $\Delta L/L(T)$ для одного из образцов. При $T \approx 367$ К наблюдается скачок, связанный со структурным переходом из фазы $R\bar{3}c$ в фазу $Pnma$. Переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние выявляется в виде характерного излома на кривой $\Delta L/L(T)$ при $T \approx 234$ К. В окрестности T_{co} имеются особенности, вид которых оказался различным для образцов, вырезанных из разных частей исходного стержня. При дальнейшем уменьшении температуры наблюдается плавное уменьшение $\Delta L/L$ вплоть до $T = 60$ К. Далее $\Delta L/L$ возрастает, достигает максимума при $T \approx 15$ К, после чего быстро уменьшается.

В окрестности T_s наблюдается температурный гистерезис (см. вставку на рис. 4), характерный для фазовых переходов первого рода. Вне области структурного перехода кривые, снятые при нагреве и охлаждении, практически совпадают.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обнаруженные аномалии в температурных зависимостях скорости звука в целом хорошо согласуются с температурами известных магнитных и структурных переходов и свидетельствуют о сильном изменении упругих модулей исследуемого манганита при фазовых превращениях. Наиболее радикальные изменения упругих модулей происходят при структурных переходах при температурах T_s и T_{co} , что указывает на сильную перестройку фононного спектра. Заметим, что на температурных зависимостях параметров решетки, определенных рентгеновскими методами, особенности при $T = T_{co}$ не проявляются.

Обращает на себя внимание увеличение скорости звука с повышением температуры в парамагнитной области вплоть до окрестности T_s . Поскольку проводимость $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ в этой области температур заметно растет с ростом температуры (см. рис. 1) из-за возрастания числа носителей тока в делокализованных состояниях [13], можно предположить, что указанное увеличение скорости звука связано с увеличением вклада делокализованных носителей в упругие модули.

Наличие дополнительного резонанса вблизи температур T_C и T_{co} свидетельствует о взаимодействии нормальных мод в стержне. Источником такого взаимодействия может быть отклонение направления распространения звука от главных кристаллографических осей. Действительно, направление $[310]$ роста кристалла, которое в нашем случае совпадает с направлением распространения звука, несколько отклоняется от оси $[100]$ (в кубическом приближении). Однако дополнительный резонанс отсутствует в парамагнитной области. Это свидетельствует о том, что данная причина не является основной.

Другая возможная причина взаимодействия нормальных мод — наличие неоднородностей в образце [14]. В манганитах можно выделить несколько видов неоднородностей, реализующихся на различных масштабах. Во-первых, магнитные [15] и упругие [16] свойства, а также тепловое расширение образцов, вырезанных из различных частей исходных монокристаллов, несколько различаются. Во-вторых, образец разбит на структурные домены малых размеров. Наконец, могут существовать микродомены моноклинной фазы [17]. Поскольку дополнительный резонанс при $T > T_C$ отсутствует, наличие структурных неоднородностей само по себе недостаточно для его объяснения. Так как дополнительный резонанс наблюдается только в ферромаг-

нитной области вблизи T_C , причина его формирования, по-видимому, связана с неоднородным распределением намагниченности. Эта неоднородность, однако, не может быть обусловлена магнитной доменной структурой, поскольку при достаточном удалении от T_C дополнительный резонанс исчезает и, кроме того, особенность на кривой $Q^{-1}(T)$ при $T = T_C$ является слабовыраженной.

Причиной дополнительного резонанса может быть взаимосвязь структурных и магнитных неоднородностей. Согласно [12], магнитострикция в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $x < x_c$ велика вблизи T_C и T_{co} . В окрестности магнитного фазового перехода спонтанная намагниченность в разных частях кристалла заметно различается из-за разброса значений температуры Кюри, который в манганитах лантана порядка, по крайней мере, нескольких градусов [15]. Поскольку образец разбит на структурные домены малых размеров, которые, по-видимому, характеризуются разными значениями T_C , вблизи температуры перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние магнитострикция должна приводить к появлению неоднородных внутренних напряжений. При удалении от T_{co} в глубь ферромагнитной области магнитострикционные константы и разброс значений намагниченности уменьшаются, в результате чего дополнительный резонанс должен ослабевать, что и наблюдается.

Наличие отчетливых аномалий на кривых $\Delta L/L(T)$ и $Q^{-1}(T)$ в интервале 15–60 К позволяет предположить, что в этом температурном интервале происходит не наблюдавшийся ранее структурный фазовый переход. Заметим, что, согласно результатам нейтронографических исследований монокристалла $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ [11], на температурной зависимости интенсивности линии $(2, 2, -0.5)_0$ в интервале 10–50 К также имеется особенность. В близком по составу манганите $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ при $T_1 \approx 100$ К имеется переход из орторомбической в псевдокубическую фазу, сопровождающийся уменьшением объема [18]. Поскольку температура перехода из ромбоэдрической в орторомбическую фазу в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ уменьшается с ростом концентрации двухвалентного иона [1, 10], можно ожидать, что с ростом x уменьшается и температура перехода из орторомбической в псевдокубическую фазу. Следовательно, можно предположить, что низкотемпературный переход в $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ является, как и в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, переходом из орторомбической в псевдокубическую фазу. Для того чтобы подтвердить или опровергнуть эти соображения, необходимо проведение

рентгеновских исследований в указанном интервале температур.

5. ВЫВОДЫ

Исследованный монокристалл $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ разбит на структурные домены с характерным размером меньше 0.1 мкм.

Наличие выраженного минимума на кривой температурной зависимости скорости продольного звука при $T = T_{co}$ свидетельствует о существенной перестройке решетки при зарядовом упорядочении. Делокализованные носители заряда, по-видимому, дают заметный вклад в упругие модули.

Обнаруженное взаимодействие нормальных мод в ферромагнитной области вблизи T_C и T_{co} указывает на существенную связь структурных и магнитных неоднородностей.

Проведенный анализ температурной зависимости внутреннего трения и термического расширения позволяет предположить, что в $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ в интервале 15–60 К происходит структурный переход.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 00-02-17544 и 00-15-96745).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Urushubara, Y. Moritomo, T. Arima et al., Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
2. А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, В. Д. Травкин и др., Письма в ЖЭТФ **68**, 331 (1998).
3. M. Paraskevopoulos, F. Mayer, C. Hartinger et al., J. Magn. Magn. Mat. **211**, 118 (2000).
4. J. Rodrigues-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
5. H. J. McSkimin, in *Physical Acoustics. Principles and Methods*, ed. by W. P. Mason, Academic Press, New York and London (1964), Vol. I, Part A, p. 272. Русский перевод: Г. Мак-Скимин, в сб. *Физическая акустика. Методы и приборы ультразвуковых исследований*, под ред. У. Мэсона, Мир, Москва (1966), т. 1А, с. 327.
6. А. М. Бурханов, В. В. Гудков, И. В. Жевстовских и др., ФММ вып. 1, 68 (1990).
7. L. Vasiliu-Doloc, J. W. Lynn, A. H. Moudden et al., J. Appl. Phys. **81**, 5491 (1997).

8. A. M. De Leon-Guevara, P. Berthet, J. Berthon et al., *Phys. Rev. B* **56**, 6031 (1997).
9. F. Mousa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal et al., *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996).
10. A. Asamitsu, Y. Moritomo, R. Kumai et al., *Phys. Rev. B* **54**, 1716 (1996).
11. Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 904 (1996).
12. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., *ФТТ* **42**, 1077 (2000).
13. Н. Г. Бебенин, Р. И. Зайнуллина, В. В. Машкауцан и др., *ЖЭТФ* **117**, 1181 (2000).
14. T. R. Meeker and A. H. Meitzler, in *Physical Acoustics. Principles and Methods*, ed. by W. P. Mason, Academic Press, New York and London (1964), Vol. I, Part A, p. 112. Русский перевод: Т. Микер и А. Мейтцлер, в сб. *Физическая акустика. Методы и приборы ультразвуковых исследований*, под ред. У. Мэзона, Мир, Москва (1966), т. 1А, с. 140.
15. S. E. Lofland, S. M. Bhagat, K. Ghosh et al., *Phys. Rev. B* **56**, 13705 (1997).
16. Ю. П. Гайдуков, Н. П. Данилова, А. А. Мухин, А. М. Балбашов, *Письма в ЖЭТФ* **68**, 141 (1998).
17. M. Hervien, G. Van Tendeloo, V. Caignaert et al., *Phys. Rev. B* **53**, 14274 (1996).
18. A. V. Korolyov, V. Ye. Arkhipov, V. S. Gaviko et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **213**, 63 (2000).