

ПОВЕДЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ЗВУКА СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ В ОКРЕСТНОСТИ МАГНИТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Ю.П.Гайдуков¹⁾, Н.П.Данилова, А.А.Мухин⁺, А.М.Балбашов*

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, физический факультет
119899 Москва, Россия

⁺ Институт общей физики РАН
117924 Москва, Россия

* Московский энергетический институт
105835 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 июня 1998 г.

Резонансным методом исследованы температурные зависимости поперечной (V_t) и продольной (V_l) скоростей звука в монокристаллах перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.175, 0.2, 0.25$) в интервале температур $T = 70 - 350$ К. В точках Кюри обнаружены аномалии в виде небольших минимумов и изломов в поведении $V_t(T)$ и $V_l(T)$. В окрестностях температур структурных переходов между ромбоэдрической и орторомбической фазами ($x = 0.175, 0.2, 0.25$), а также при фазовом переходе в поляронно упорядоченное состояние ($x = 0.1$) наблюдалось сильное скачкообразное возрастание (до 30%) как продольной, так и поперечной скоростей звука, свидетельствующее о значительном ужесточении акустических ветвей фононного спектра.

PACS: 62.65.+k, 75.50.Pp

Несмотря на огромный экспериментальный материал, нет единой точки зрения на физическую природу необычных свойств манганитов [1], и эта тема остается дискуссионной. В частности, обсуждается вопрос о сильной связи электронной и магнитной подсистем с решеткой. Однако исследованию поведения упругих модулей, дающих ценную информацию об этом, посвящено крайне мало публикаций. Нам известны лишь две работы [2,3], в которых исследовалось поведение скорости звука в керамических образцах манганитов и сообщается об обнаружении аномалий порядка нескольких процентов в точках фазовых переходов.

В данной работе представлены предварительные результаты исследования поведения скоростей звука в монокристаллических образцах соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в зависимости от содержания $x = 0.1, 0.175, 0.2, 0.25$ и температуры в интервале 70 – 350 К.

Образцы вырезались из монокристаллических заготовок определенного состава, приготовленных методом зонной плавки. Процедура приготовления и анализ состава заготовок описана в [4]. По длине заготовки наблюдалось небольшое различие по составу компонент. В общем случае, исследованные образцы имели форму не только дисков, но и полудисков, квадратов или близкие к ним формы. Толщина образцов – порядка 1 мм, размеры в плоскости – от 8 до 4 мм. В структурном отношении образцы можно называть монокристаллами лишь условно, так как они содержали крупные блоки двойниковых образований. Однако их плотность соответствовала

¹⁾ e-mail: gaidukov@ft.phys.msu.su

рентгеновской и ее можно характеризовать с точностью до 5% для всех составов величиной $6,5 \text{ г/см}^3$.

Скорость звука определялась резонансным методом. Для этой цели использовалась традиционная схема измерений для бесконтактного электромагнитного возбуждения звука в металлах с дифференциальным прохождением сигнала [5]. В отличие от металлов, в которых возбуждение механических мод собственных колебаний происходит за счет сил, возникающих в скин-слое, в манганитах из-за низкой электропроводности возбуждение и регистрация возможны лишь за счет магнитострикции в объеме. Образцы размещались свободно в двух параллельных идентичных узких прямоугольных катушках (по 10 витков медного провода диаметром 0,1 мм) и подключались, соответственно, к генератору и приемнику анализатора спектра СКЧ-59. Напряжение развертки высокочастотного сканирующего поля (диапазон частот $f = 100 \text{ кГц} - 10 \text{ МГц}$) дополнительно модулировалось напряжением частотой 37 Гц. Катушки с образцом размещались в электромагните так, что его магнитное поле H (до 10 кЭ) лежало в плоскости образцов и могло составлять угол с осью катушек α от 0° до 90° . Сигналы с приемной катушки – либо после первого детектирования $U(f)$, либо после второго синхронного детектирования $A = dU/df(f)$ – записывались на двухкоординатном самописце.

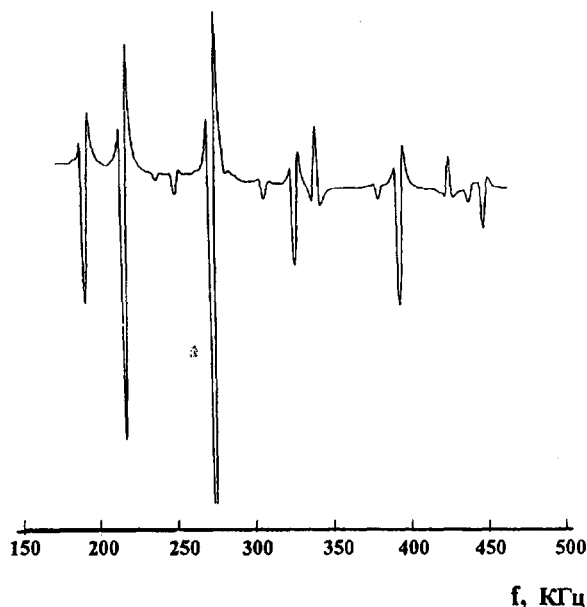


Рис.1. Вид записи $dU/df(f)$ для образца с $x = 0,2$, $\alpha = 0$, $P = 800 \text{ Э}$ при $T = 78$; форма – диск $\varnothing 8 \text{ мм}$, толщина 1,5 мм; температура Кюри $T_C = 305 \text{ К}$

В области частот выше 2 МГц лишь в редких случаях удавалось регистрировать многомодовую резонансную структуру записи $dU/df(f)$, которая относится к первым номерам резонанса по толщине, связанного с продольной скоростью звука. Выделить же толщинные резонансы, связанные с поперечной скоростью, не удавалось из-за сложной картины спектрального состава $dU/df(f)$. Напротив, в области низких частот до 1 МГц наблюдались четкие сильные одномодовые резонансы (рис.1). Мы провели теоретическое и экспериментальное исследования для выяснения природы этих резонансов, моделируя образцы манганитов никелем. Оказалось, что в

описанной выше геометрии и условиях возбуждения должны возникать лишь моды колебаний, симметричные относительно срединной плоскости образцов и слабо зависящие (или вообще не зависящие) в довольно широких пределах от их толщины [6]. Генезис этих колебаний связан со сдвиговой поперечной волной и нулевой симметричной волной Лэмба для тонких пластин.

В работе [6] для случая дисков из изотропного материала были рассчитаны и подтверждены экспериментально соотношения между радиусом диска r , поперечной скоростью звука V_t , коэффициентом Пуассона σ и резонансными частотами f_n первых десяти мод колебаний. Две из них были известны ранее (радиальные и крутильные) и широко применяются для возбуждения звука в пьезоэлектриках [7].

Для других форм плоских образцов из-за отсутствия аналитической связи между указанными выше величинами приходилось прибегать к моделированию ситуации с помощью образцов никеля, трансформируя их форму от диска к квадрату, полудиску или другим формам. Это позволяло следить за изменением резонансных частот той или иной моды колебаний. Наиболее удобной для анализа является наименее первая мода колебаний диска частотой f_1 , так как она практически не зависит от коэффициента Пуассона. Для тонкого диска $f_1 = 2,35V_t/2\pi r (\pm 0,15\%)$. Приводимые ниже результаты связаны главным образом с поведением частоты f_1 .

Наконец, последнее методическое замечание: записи $U(f)$ представляют собою прямые линии в широкой области частот (от 100 кГц до ≈ 1 МГц). На их фоне можно наблюдать слабые (в лучшем случае порядка нескольких процентов) резонансные особенности. Тангенс угла наклона этих прямых пропорционален дифференциальной магнитной восприимчивости образца. Наблюдение за этой величиной в слабом магнитном поле ($H \sim 20$ Э) позволяло фиксировать точки магнитных T_C и структурных T_s переходов (рис.2). Значения величин температур T_C и T_s хорошо соответствуют данным других работ [8,9].

Резонансные особенности $dU/df(f)$ ниже точки Кюри начинали фиксироваться с очень малых полей ($H \sim 20$ Э), и до полей $H_{max} \approx 500$ Э их амплитуда сильно возрастает, проходит через максимум, затем, в случае $\alpha=0$, столь же резко устремляется к нулю в полях $H \approx 1 - 2$ кЭ. В случае $\alpha = 90^\circ$ после достижения максимума амплитуда слабо спадала с ростом поля и резонансы можно было наблюдать вплоть до полей 10 кЭ. Изменение (возрастание) частот резонансов с ростом магнитного поля не превышало 1–2%. При фиксированном значении $H < H_{max}$ и повышении температуры для одних мод колебаний амплитуда резонансов падает и резонанс уже не наблюдается при подходе к точке Кюри T_C . Для других мод, а также толщинных резонансов, амплитуда растет, достигает в точке Кюри ярко выраженного максимума, затем резко спадает. Иногда удавалось проследить за этими резонансами на 10° выше точки Кюри (рис.3).

Для всех составов (с разбросом 10%) при температуре порядка 300 К величина поперечной скорости V_t , определенная по частотам первого резонанса, равна ≈ 2.5 км/с. Величина продольной скорости, определенная по толщинным резонансам там, где это оказалось возможным (для $x = 0.2, 0.175$), равна ~ 6 км/с. Такие величины скоростей приводят к значению коэффициента Пуассона $\sigma \approx 0.35$. К этой же величине σ приводит и анализ соотношений между частотами в низкочастотном спектре резонансов, проведенный согласно [6].

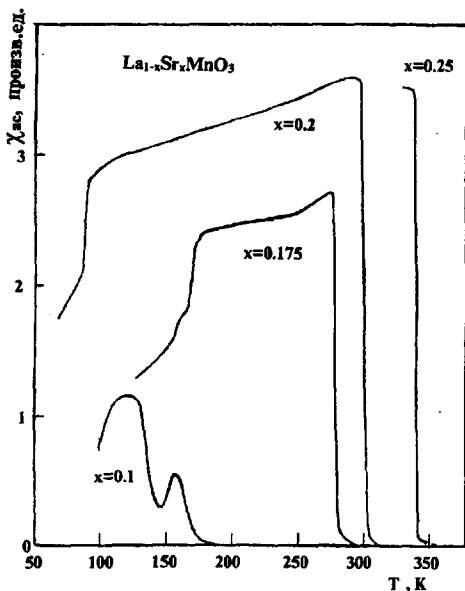


Рис.2. Зависимость от температуры нормированной на объем дифференциальной восприимчивости для разных x . Измерено при $f = 300$ кГц

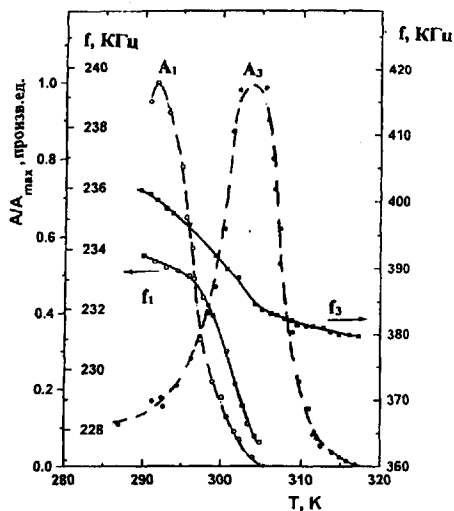


Рис.3. Зависимость от температуры частоты и амплитуды резонанса двух мод колебаний для образца с $x = 0.2$; форма - диск $\varnothing 8$ мм, толщина 1.5 мм; $T_C = 305$ К

На рис.4 представлены зависимости от температуры относительных изменений V_t и V_l для образцов различных составов. В окрестностях точек Кюри (кроме состава с $x = 0.1$) скорости имеют либо слабый минимум, либо излом (см. также рис.3), характерные для обычных ферромагнитных материалов [10]. Ниже T_C скорости плавно возрастают, примерно на 5% до температур 250–200 К, достигая пологого максимума. Дальнейшее поведение скоростей существенно зависит от состава. Для $x = 0.25$ скорость V_t уменьшается на 5% до температуры ~ 80 К. Для одного из двух образцов состава с $x = 0.2$ ($T_C = 305$ К, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{2.95}$) скорость V_t падает примерно на 20%, не испытывая до $T = 70$ К каких-либо аномалий. В то же время для другого образца ($T_C = 300$ К, $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Mn}_{0.82}\text{O}_{2.66}$) после уменьшения скорости V_t на 5% она скачкообразно увеличивается на 20% при $T_s \approx 90$ К, соответствующей температуре структурного перехода из ромбоэдрической в орторомбическую фазу [11,12]. Для состава с $x = 0.175$ удалось во всем интервале температур проследить за толстыми резонансами и определить, соответственно, величину V_l . После достижения максимума в точке структурного перехода $T_s \approx 180$ К V_l испытывает впечатляющий скачок на 30% (гистерезис до 20°), а затем плавно возрастает еще на 6%.

Еще более драматично ведет себя образец с $x = 0.1$. Звук начинает возбуждаться с $T \approx 200$ К, то есть задолго до температуры Кюри ($T_C \approx 170$ К). С понижением температуры скорость плавно уменьшается, примерно на 15%, проходя точку Кюри без каких-либо заметных аномалий. Возможно, это связано с более размытым характером ферромагнитного перехода по сравнению с другими составами, как это видно из кривых $\chi_{ac}(T)$ на рис.2. Минимум V_t достигается при $T_p \approx 140$ К, после чего происходит ее сильное скачкообразное возрастание (со слабым 5-градусным гистерезисом).

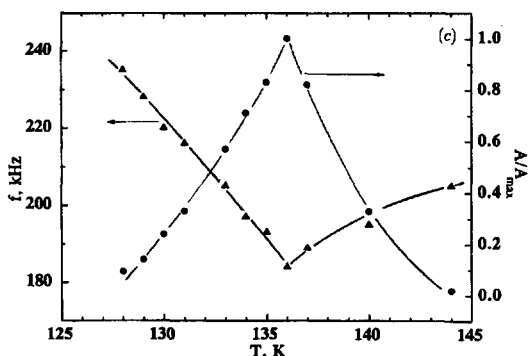
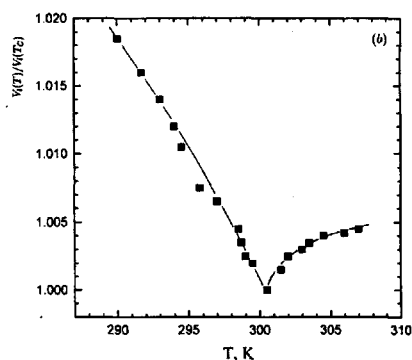
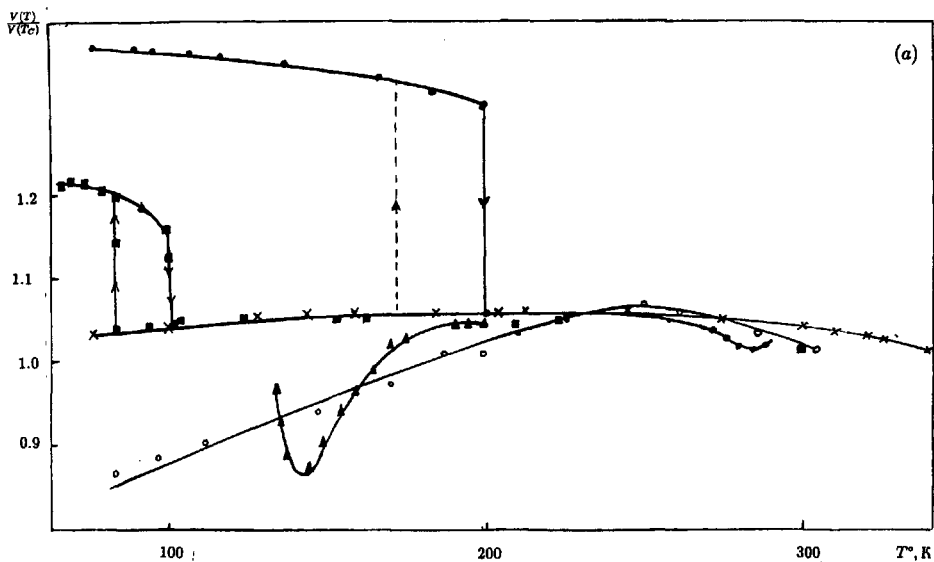


Рис.4. Зависимость от температуры скоростей звука для разных x : (a) \times - V_t ; $x = 0.25$; квадрат 5.8×5.8 мм; толщина 0.9 мм; $T_C = 340$ К; \circ - V_t ; $x = 0.2$; диск \varnothing 8 мм; толщина 1.5 мм; $T_C = 305$ К; \blacksquare - V_t ; $x = 0.2$; овал 8×7.6 мм; толщина 1.2 мм; $T_C = 300$ К; \bullet - V_l ; $x = 0.175$; полудиск, $r = 4$ мм; толщина 0.9 мм; $T_C = 288$ К; \blacktriangle - V_t ; $x = 0.1$; овал 6.5×6.1 мм; толщина 1.1 мм; $T_C = 170$ К. (b) - Зависимость от температуры продольной скорости V_l для $x = 0.2$; $T_C = 300$ К. (c) - Зависимость от температуры частоты и амплитуды резонанса f_2 для $x = 0.1$.

Величину скачка не удалось точно определить, так как не представлялось возможным установить соответствие между модами колебаний до и после скачка вследствие обеднения частотного спектра. Однако можно утверждать, что он не менее 30%. Температура T_p соответствует второму фазовому переходу в этом составе, который, согласно нейтронографическим данным [13], обусловлен поляронным упорядочением. Оно связано с упорядоченным расположением разновалентных ионов Mn^{3+}/Mn^{4+} в чередующихся плоскостях (001) и возникновением соответствующей сверхструктуры. Переход в это состояние сопровождается изменением характера проводимости с металлического на полупроводниковый [11] и ростом (скачком) диэлектрической проницаемости, а также дополнительной (помимо точки Кюри) аномалией в маг-

нитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ [9]. Последняя также отчетливо наблюдается на измеренной нами зависимости $\chi_{ac}(T)$ для состава $x = 0,1$ (рис.2).

Таким образом, обнаруженные аномалии в температурных зависимостях скоростей звука в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в целом хорошо согласуются с температурами известных магнитных и структурных переходов и свидетельствуют о сильном изменении упругих модулей этих веществ при фазовых превращениях. Величины и характер аномалий упругих модулей в точках Кюри T_C являются сходными с традиционными ферромагнитными металлами с незаполненными d - и f -оболочками [10]. Наиболее радикальные изменения упругих модулей (до 30%) происходят при структурных переходах при T_s и T_p и указывают на сильную перестройку фононного спектра этих соединений.

В заключение необходимо отметить, что в самое последнее время появилась работа [14] в которой на монокристалле $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ размером $0.172 \times 0.139 \times 0.117$ см в интервале температур 200–310 К измерены упругие модули. При структурном переходе ($T_s = 285$ К) наблюдается скачкообразное уменьшение модулей (до 60%), что не согласуется с наблюдаемым нами увеличением скоростей на близком составе $x = 0.175$.

Авторы благодарят И.Ф.Волошина за помощь в проведении дополнительного анализа составов образцов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект # 97-02-17325) и программой "Статистическая физика" Миннауки Российской Федерации.

-
1. R.von Helmont, J.Wecker, B.Holzapfel et al., Phys.Rev.Lett. **71**, 2331 (1993).
 2. A.P.Ramirez, P.Shiffer, S.W.Cheong et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 3188 (1996).
 3. H.Fujishiro, M.Ikebe, Y.Konno et al., J.Phys. Soc. Jap. **66**, 3703 (1997).
 4. A.M.Balbashov, S.G.Karabashev, Ya.M.Mukovskiy et al., J.Crystal Growth **167**, 365 (1996).
 5. В.Ф.Гантмахер, В.Т.Долгополов, Письма в ЖЭТФ **5**, 17 (1967).
 6. Ю.П.Гайдуков, Н.П.Данилова, О.А.Сапожников, Акуст. журн., 1998, в печати.
 7. *Физическая акустика: принципы и методы*. Под ред. У.Мэзона, т.5, М.: Мир, 1973, 134. (Physical Acoustics/Ed.W.P.Mason; N.Y.Academic Press, 1969).
 8. A.Asamitsu, Y.Moritomo, R.Kimai et al., Phys. Rev. **B54**, 1716 (1996).
 9. V.Yu.Ivanov, V.D.Travkin, A.A.Mukhin et al., J. Appl. Phys. **83**, 1 (1998).
 10. К.П.Белов, М.А.Белянчикова, Р.З.Левитин, С.А.Никитин, *Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики*, М., Наука, 1965.
 11. A.Urushibura, Y.Moritomo, T.Arima, et al., Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
 12. Y.Moritomo, A.Asamitsu, Y.Tokura, Phys. Rev. **B56**, 12190, (1997).
 13. Y.Yamada, O.Hono, S.Nohdo et al. Phys. Rev. Lett. **77**, 904 (1996).
 14. T.W.Darling, A.Migliori, E.G.Moshopoulou et.al., Phys. Rev. **B57**, 5093 (1998).