

# Аномалии магнитоупругих свойств и индуцированные магнитным полем фазовые переходы изолятор–металл в замещенных манганитах празеодима

© Ю.Ф. Попов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов\*, А.А. Мухин\*, А.М. Балбашов\*\*

Московский государственный университет,  
119899 Москва, Россия

\* Институт общей физики Российской академии наук,  
117942 Москва, Россия

\*\* Московский энергетический институт,  
105835 Москва, Россия

E-mail: popov@phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2000 г.)

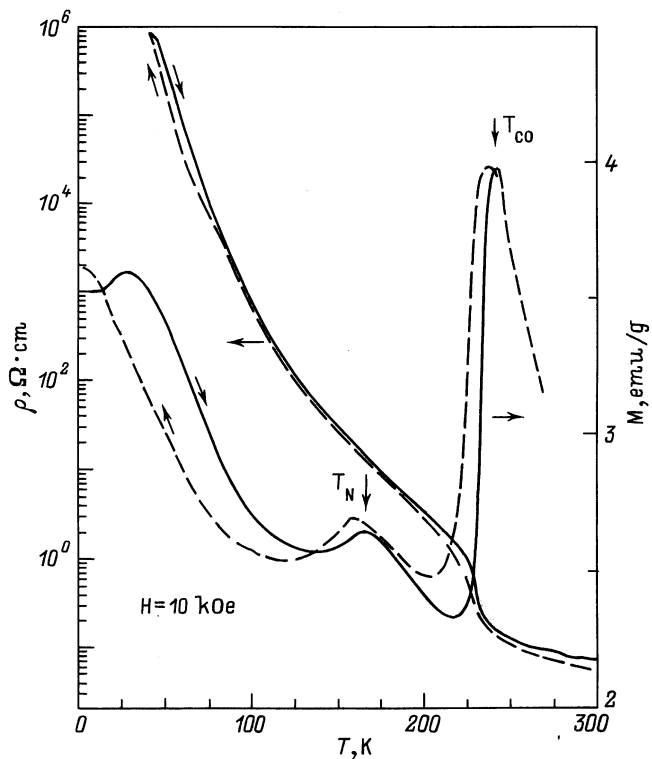
На основе магнитострикционных исследований кристаллов манганитов  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  в импульсных магнитных полях до 250 кОе изучены индуцированные полем фазовые переходы из зарядово-упорядоченного антиферромагнитного (парамагнитного) состояния в металлическое ферромагнитное состояние. Обнаружено, что названные переходы сопровождаются резкими отрицательными скачками как продольной, так и поперечной магнитострикции и сильным гистерезисом при низких температурах. Определены пороговые поля переходов и получены фазовые  $H-T$ -диаграммы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16500), INTAS (97-30850) и Миннауки РФ (97-0-07.3-153).

1. Огромный интерес, проявляемый в последнее время к исследованию манганитов системы  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $R$  — редкоземельные ионы,  $A$  — ионы  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$ ), обусловлен необычной взаимосвязью их магнитных, кинетических и структурных свойств. Последнее относится как к эффекту колоссального магнитосопротивления, так и ко многим другим интересным явлениям, связанным, например, с зарядовым и орбитальным упорядочением и сильным влиянием на него внешнего магнитного поля (например, обзор [1]). Зарядовое упорядочение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  возникает, как правило, в манганитах с более искаженной перовскитной структурой (т.е. с меньшим фактором толерантности) и более узкой зоной проводимости и наиболее отчетливо проявляется, например, в  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  при  $0.3 \leq x \leq 0.75$  [2]. В этой системе с понижением температуры сначала происходит зарядовое и орбитальное упорядочение при  $T_{\text{CO}} \sim 220-240$  К, затем — антиферромагнитное упорядочение при  $T_{\text{N}} \sim 150-170$  К; при более низких температурах реализуется неколлинеарное (скошенное) состояние с отличным от нуля ферромагнитным моментом [2,3]. При этом во всей области температур система проявляет полупроводниковые свойства — в отличие, например, от классической системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , где в точке ферромагнитного упорядочения характер проводимости изменяется с полупроводникового на металлический при  $x > 0.16$  (спонтанный переход диэлектрик–металл) [4]. Такой переход диэлектрик–металл можно индуцировать и в  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  в сильном магнитном поле [3,5,6], причем он сопровождается подавлением зарядового упорядочения и гигантским скачкообразным уменьшением сопротивления (до  $10^{10}$  раз в некоторых составах [7]), а

также скачком намагниченности. Величина порогового поля перехода максимальна для состава  $x = 0.5$  и составляет  $\sim 25$  Т при  $T \sim 4$  К, а с ростом  $T$  монотонно уменьшается до нуля при  $T = T_{\text{CO}}$  [6]. Уменьшение концентрации приводит к заметному понижению порогового поля перехода при низких  $T$  и его немонотонной температурной зависимости при  $x \leq 0.4$  (рост с повышением  $T$  и последующее обращение в нуль при  $T_{\text{CO}}$  [1,3,6]). Фазовый переход сопровождается также сильными магнитоупругими аномалиями, проявляющимися в скачках магнитострикции, которые наблюдались в  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  для  $x = 0.33$  (поликристаллы) [7] и  $x = 0.45$  (монокристаллы) [6]. Это указывает на сильную взаимосвязь кристаллической решетки с магнитной и электронной подсистемами, что может быть использовано для изучения соответствующих индуцированных полем фазовых переходов и особенностей взаимосвязи различных подсистем этих соединений.

2. В данной работе проведено исследование аномалий магнитоупругих свойств монокристаллов  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  при индуцированных магнитным полем фазовых переходах диэлектрик–металл и получены на этой основе соответствующие фазовые  $H-T$ -диаграммы. Выбор второго состава, обладающего меньшей степенью искажений перовскитной структуры, связан с идеей существенно увеличить тенденцию к переходу в металлическую ферромагнитную фазу, что уменьшает поле соответствующего индуцированного перехода и дает возможность изучить поведение системы практически на границе спонтанного перехода металл–диэлектрик. О наличии такого перехода свидетельствуют недавние



**Рис. 1.** Температурная зависимость сопротивления, измеренная в нулевом магнитном поле (левая ось), и намагниченности в поле 10 кОе (правая ось) при охлаждении и нагревании кристалла  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ . Вертикальные стрелки указывают температуры Нееля и зарядового упорядочения.

исследования магнитных и кинетических свойств и дифракции нейтронов в  $(\text{PrCaSr})\text{MnO}_3$  [8,9].

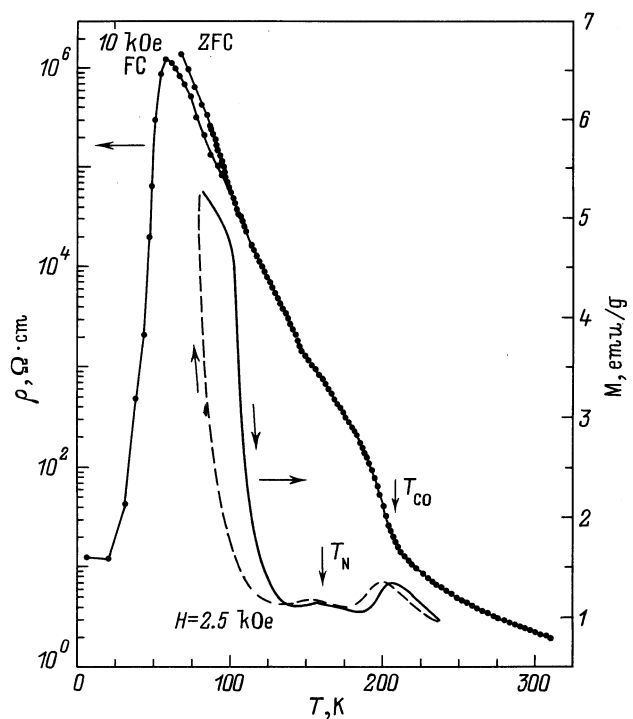
Монокристаллы исследуемых составов были выращены методом зонной плавки с оптическим нагревом. Измерения магнитоупругости в интервале температур 10–300 К проводились в импульсных магнитных полях до 250 кОе (с длительностью импульса порядка 20 мс) с использованием пьезоэлектрического кварцевого датчика. В дополнение к магнитоупругим исследованиям проводились также измерения намагниченности  $M(T, H)$  и сопротивления  $\rho(T, H)$  в статических магнитных полях  $H \leq 13$  кОе при  $T = 4.2\text{--}300$  К.

На рис. 1 приведены температурные зависимости сопротивления в нулевом поле и намагниченности в фиксированном поле 10 кОе для состава  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ , которые отчетливо иллюстрируют фазовый переход в зарядово-упорядоченное состояние при  $T = T_{\text{CO}} = 240$  К и далее переход в антиферромагнитное состояние при температуре  $T = T_{\text{N}} = 170$  К. Возникновение зарядового и антиферромагнитного упорядочения при указанных выше температурах было установлено в [2]. Возрастание намагниченности в области низких температур связано, согласно [3], с появлением скошенного антиферромагнитного состояния; при этом кристалл остается изолятором.

Аналогичные зависимости  $\rho(T, H)$  и  $M(T, H)$  измерялись также для состава  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ , для которого  $T_{\text{CO}} = 210$ ,  $T_{\text{N}} = 160$  К (рис. 2). Отметим, что в этом составе охлаждение в поле 10 кОе уже индуцирует переход из антиферромагнитного зарядово-упорядоченного состояния в ферромагнитное состояние в области низких температур, где наблюдается резкое уменьшение сопротивления (рис. 2) и увеличение намагниченности по сравнению с намагниченностью охлажденного в нулевом поле образца. Допирование ионами  $\text{Sr}^{2+}$  в этих соединениях приводит к возрастанию толеранс-фактора, что усиливает тенденцию перехода в ферромагнитное состояние, подавляя зарядовое упорядочение [8,9].

3. Обратимся теперь к результатам исследования магнитоупругих свойств кристаллов манганитов празеодима при индуцированных магнитным полем фазовых переходах изолятор–металл в импульсных магнитных полях.

На рис. 3 представлены полевые зависимости продольной и поперечной магнитоупругости кристалла  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ , для которого, как отмечено выше, при температурах 170 и 240 К наблюдается соответственно антиферромагнитное и зарядовое упорядочение. Видно, что при температурах ниже температуры зарядового упорядочения в ходе как продольной, так и поперечной магнитоупругости при достаточно большом магнитном поле происходят скачки, которые можно связать фазовыми переходами первого рода из антиферромагнитного



**Рис. 2.** Температурные зависимости сопротивления, измеренного при охлаждении в нулевом магнитном поле и в поле 10 кОе (левая ось), и намагниченности в поле 2.5 кОе (правая ось) кристалла  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ .

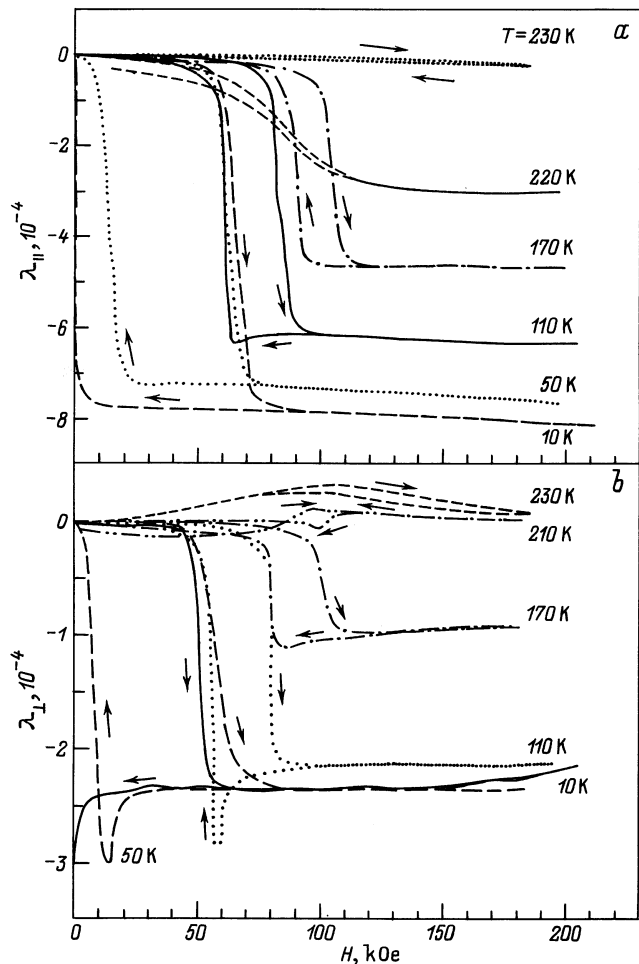


Рис. 3. Зависимость продольной (а) и поперечной (б) магнитострикции от магнитного поля для кристалла  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ .

зарядово-упорядоченного состояния в ферромагнитное металлическое состояние, сопровождающиеся подавлением зарядового упорядочения. Переходы имеют значительный гистерезис по полю при низких температурах. Так, при  $T = 10$  К магнитострикция  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$  на обратном ходе сохраняет свое высокополевое значение вплоть до нулевого магнитного поля, а затем уже релаксирует к исходной величине. По-видимому, этот эффект носит динамический характер и связан с временным запаздыванием по отношению к полю измеряемых деформаций. Однако с ростом температуры величина гистерезиса существенно уменьшается и приближается к значению  $\sim 20$  кОе, полученному из статических измерений проводимости [3]. Следует отметить, что скачки продольной и поперечной магнитострикции имеют одинаковый знак, что указывает на большую величину объемной магнитострикции ( $\lambda_V = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp} \sim -1.8 \cdot 10^{-3}$ ). При приближении к температуре зарядового упорядочения величина скачков магнитострикции уменьшается, они размываются и при  $T \geq T_{CO}$  вообще исчезают.

На основе полученных полевых зависимостей магнитострикции были определены критические поля фа-

зовых переходов и построена фазовая  $H-T$ -диаграмма  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  (рис. 4, а). Характерными ее особенностями является рост поля перехода с температурой и наличие заметной области сосуществования двух фаз, определяющей достаточно большой гистерезис перехода. Вблизи точки зарядового упорядочения  $T_{CO}$  рост порогового поля замедляется и оно начинает уменьшаться, обращаясь в нуль при  $T_{CO}$ . К сожалению, определить достаточно достоверно вблизи  $T_{CO}$  пороговые поля затруднительно из-за размывания соответствующих полевых зависимостей магнитострикции. Однако исследования проводимости  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  в статических магнитных полях [3] свидетельствуют именно о таком поведении порогового поля вблизи  $T_{CO}$ . В целом оно хорошо согласуется с фазовой диаграммой, полученной из наших измерений магнитострикции в импульсных полях. Небольшое отличие связано с поведением границы существования ферромагнитной металлической фазы при низких температурах (нижняя линия на рис. 4, а), которая в нашем случае обращается в нуль при конечной температуре, а в [3] — при  $T \rightarrow 0$ . Это связано, как отмечалось выше, с проявлением релаксационных процессов при измерениях в импульсных полях.

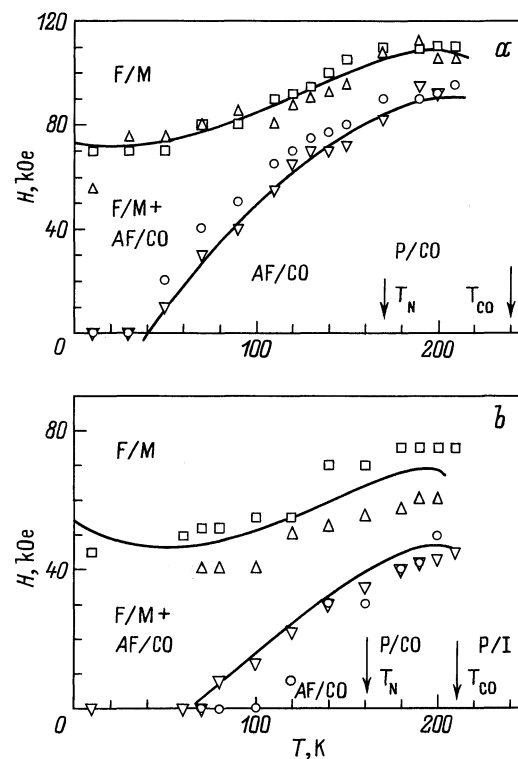


Рис. 4. Фазовая  $H-T$ -диаграмма, полученная из зависимости  $\lambda_{\parallel}(H, T)$  (квадраты и кружки) и  $\lambda_{\perp}(H, T)$  (треугольники) для  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  (а) и  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  (б).  $F/M$  — ферромагнитное металлическое состояние,  $AF/CO$  — антиферромагнитное зарядово-упорядоченное состояние,  $P/CO$  — парамагнитное зарядово-упорядоченное состояние,  $P/I$  — парамагнитное неметаллическое состояние.

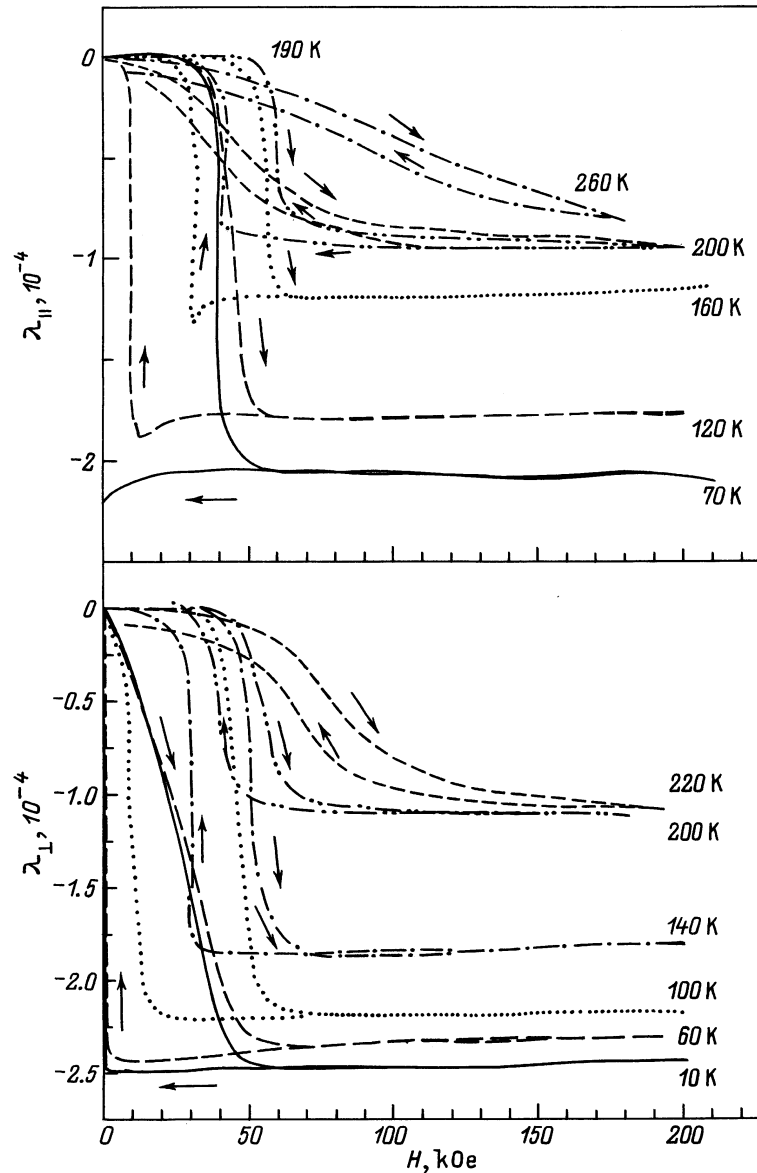


Рис. 5. Зависимость продольной и поперечной магнитострикции от поля для кристалла  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ .

Аналогичное поведение магнитострикции в магнитном поле имело место для монокристалла  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  (рис. 5) ( $T_N = 160$ ,  $T_{CO} = 210$  K), где также наблюдались отрицательные скачки  $\lambda_{||}$  и  $\lambda_{\perp}$  при фазовом переходе, связанные с подавлением зарядового упорядочения. Однако в этом составе при низких температурах проявились специфические черты, связанные с меньшей стабильностью зарядового упорядочения по отношению к переходу в металлическое ферромагнитное состояние под действием поля. При  $T < 60$  K высокополевое ферромагнитное металлическое состояние оставалось стабильным после исчезновения внешнего магнитного поля. Это проявлялось в том, что первоначальное поведение магнитострикции, сопровождаемое отрицательным скачком, при последующих измерениях уже не воспроизводилось

и магнитострикция во внешнем поле имела наоборот положительное значение. Фактически это означает, что обе фазы при низких температурах могут сосуществовать и реальное состояние кристалла существенно зависит от его предыстории. В результате после "переключения" системы магнитным полем из зарядово-упорядоченного антиферромагнитного состояния в металлическое ферромагнитное состояние при  $T < 60$  K возврат в первоначальное состояние возможен только после отогрева образца в нулевом поле до температуры выше 90–100 K. Отмеченное поведение магнитострикции хорошо согласуется с поведением намагниченности и проводимости для данного состава в статических магнитных полях, где для восстановления исходного состояния также нужно было отогревать образец до 90–100 K. Как и для предыдущего состава, при высоких температурах на

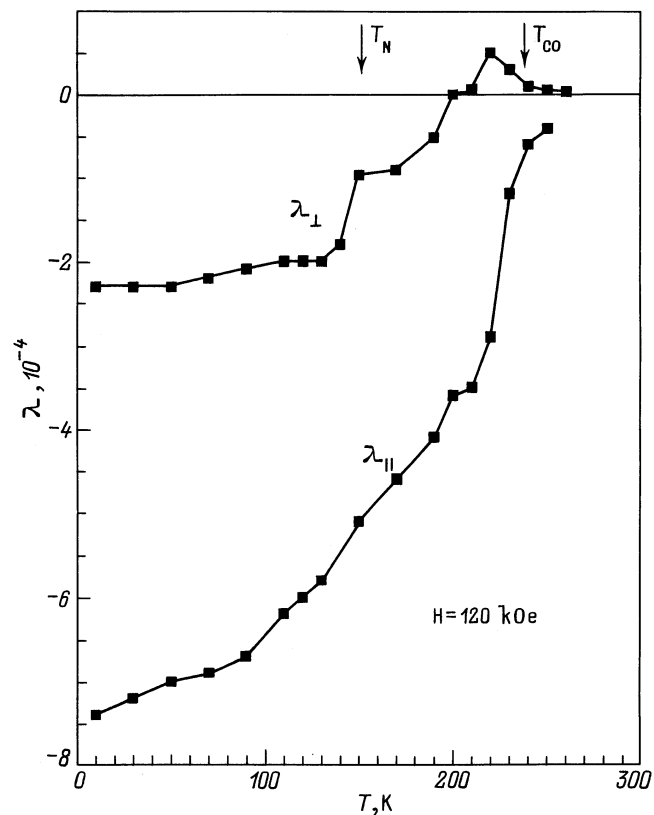


Рис. 6. Температурная зависимость магнитострикции при фиксированном магнитном поле  $H = 120 \text{ kOe}$  для кристалла  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ .

прямом и обратном ходе магнитострикции наблюдаются скачки, которые свидетельствуют об обратимом характере перехода и уменьшении гистерезиса.

На рис. 4, *b* приведена фазовая  $H$ – $T$ -диаграмма для  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ , полученная из полевых зависимостей магнитострикции, которая соответствует основным чертам диаграммы для  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ . Однако отличительной ее особенностью является то, что поле, соответствующее термодинамическому фазовому переходу в  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  имеет весьма малое значение и, возможно, обращается в нуль при низких температурах, что означает наличие спонтанного перехода из зарядово-упорядоченного состояния в металлическое ферромагнитное. Отметим, что подобная фазовая  $H$ – $T$ -диаграмма имеет место также и в  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [3].

На рис. 6 приведены температурные зависимости магнитострикции  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  при фиксированном поле  $H = 120 \text{ kOe}$ . В температурной зависимости поперечной магнитострикции отметим небольшую аномалию в области точки антиферромагнитного упорядочения и смену знака в парамагнитной области. Для продольной магнитострикции следует констатировать монотонное уменьшение абсолютной величины индуцированных деформаций при приближении к температуре зарядового упорядочения  $T_{\text{CO}}$  и отсутствие видимых аномалий в точ-

ке Нееля  $T_N$ . Это указывает на то, что деформация кристалла обусловлена подавлением в основном зарядового (орбитального) упорядочения и в меньшей степени — антиферромагнитного порядка. Выше температуры зарядового упорядочения индуцированная магнитострикция практически отсутствует.

4. Интересным представляется механизм наблюдаемых в магнитном поле фазовых переходов. Можно предположить, что в основе его лежит сильная зависимость обменного взаимодействия от орбитального и зарядового порядка в системе. Об этом свидетельствует сильная аномалия намагниченности, наблюдаемая в точке зарядового/орбитального упорядочения (рис. 1, 2). В частности, заметное уменьшение намагниченности ниже  $T_{\text{CO}}$  указывает на подавление ферромагнитного обмена и, наоборот, на усиление антиферромагнитного взаимодействия в марганцевой подсистеме. Это фактически означает зависимость как парамагнитной температуры Кюри  $\Theta$ , так и константы Кюри  $C$  (в выражении для парамагнитной восприимчивости  $\chi = C/(T - \Theta)$ ) от параметра порядка, определяющего зарядовое и орбитальное упорядочение. Изменение константы  $C$  в точке  $T_{\text{CO}}$  может означать изменение числа ионов марганца, образующих магнитные кластеры, которые определяют эффективный магнитный момент в законе Кюри–Вейса. Отсюда легко понять, что подавление зарядового упорядочения сразу дает выигрыш в зеэмановской энергии и должно сопровождаться возрастанием (скачком) намагниченности, причем даже в парамагнитной фазе при  $T < T_{\text{CO}}$ . При этом наблюдаемая нами в магнитном поле большая объемная магнитострикция, которая обычно связывается с зависимостью обменных взаимодействий от межатомных расстояний, также подтверждает приведенные выше соображения. Отметим, что для  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  величина индуцированной магнитострикции заметно больше, чем в  $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ , что в определенной степени отражает величину локальных искажений в зарядово/орбитально-упорядоченном состоянии, которые исчезают при переходе системы в металлическое ферромагнитное состояние, сопровождаемое делокализацией  $e_g$ -электронов и усилением двойного обмена.

Наблюдаемое поведение магнитострикции в исследованных составах хорошо согласуется с подобными исследованиями на поликристаллах  $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  [10], где также наблюдалась отрицательная объемная магнитострикция при аналогичных индуцированных полях переходов.

Таким образом, проведенные исследования замещенных марганитов празеодима показывают, что существование отчетливых корреляций между электрическим, магнитным и магнитострикционным поведением марганитов, которые обусловлены сильной спин-зарядово-решеточной связью, позволяет эффективно использовать аномалии магнитоупругих свойств для изучения в этих соединениях разнообразных фазовых превращений в магнитном поле.

## Список литературы

- [1] Y. Tokura, Y. Tomioka. J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1 (1999).
- [2] Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Zimsa et al. J. Magn. Magn. Mater. **53**, 153 (1985).
- [3] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara et al. Phys. Rev. **B53**, R1689 (1996).
- [4] A. Urushibura, Y. Moritomo, T. Arima et al. Phys. Rev. **B51**, 14 103 (1995).
- [5] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, Y. Tokura. J. Phys. Soc. Japan **65**, 1043 (1996).
- [6] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka, Y. Tokura. Phys. Rev. **B57**, 5259 (1998).
- [7] A. Maignan, Ch. Simon, V. Caignaert, R. Raveau. Sol. Stat. Commun. **96**, 623 (1995).
- [8] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura. J. Phys. Soc. Japan **66**, 302 (1997).
- [9] M.R. Lees, J. Barratt, G. Balakrishnan, D.McK. Poul, C. Ritter. Phys. Rev. **B58**, 8694 (1998).
- [10] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, C. Marquina et al. Phys. Rev. **B54**, R12689 (1996).