

## Аномалии теплового расширения и магнитострикции при фазовых переходах в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

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

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

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

\*\* Московский энергетический институт,  
111250 Москва, Россия

E-mail: popov@plms.phys.msu.su

(Поступила в окончательном виде 14 декабря 1999 г.)

Исследованы спонтанные и индуцированные импульсным магнитным полем до 250 кОе фазовые переходы в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , сопровождаемые аномалиями магнитоупругих свойств. Наблюдается хорошее согласие температур полярного (зарядового) и магнитного упорядочений, а также температур структурных переходов с результатами, полученными другими методами. Обнаружены скачки в полевой зависимости продольной и поперечной магнитострикций, которые связаны с индуцированным полем орбитальным упорядочением. Наблюдается сильная температурная зависимость соответствующих пороговых полей.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 96-02-17350).

В последние несколько лет к исследованию замещенных оксидов системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  проявляется огромный интерес, который, в первую очередь, обусловлен обнаружением в них эффекта колоссального магнитосопротивления. Проводимые исследования выявили ряд новых и интересных явлений в этих материалах, связанных с локализацией носителей тока и зарядовым упорядочением ионов  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , орбитальным упорядочением ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , а также индуцированными магнитным полем магнитными и структурными фазовыми переходами и фазовыми переходами типа полупроводник–металл [1–4].

Механизм этих явлений связан, с одной стороны, с появлением сильного ферромагнитного обменного взаимодействия, которое возникает при легировании кристалла двухвалентными ионами  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (двойной обмен Зиннера). С другой стороны, как показали недавние теоретические исследования, важную роль здесь играют искажения кристаллической решетки, обусловленные эффектом Яна-Теллера на ионах  $\text{Mn}^{3+}$  и образованием магнитных полярных состояний [5], а также структурные неоднородности, связанные с замещением редкоземельного иона на двухвалентный  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

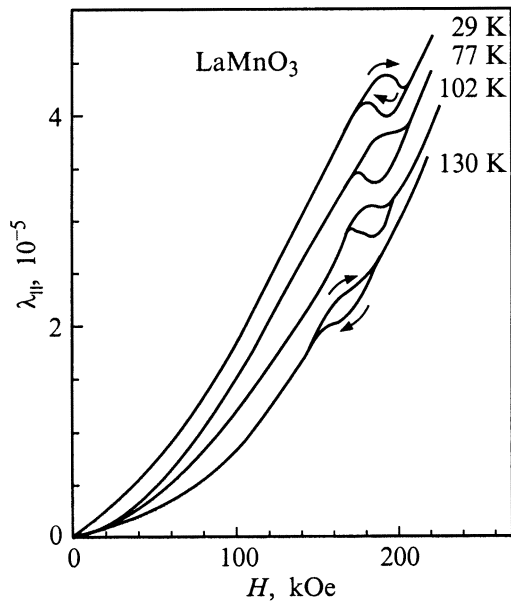
Несмотря на то, что в легированных манганитах просматривается прямая корреляция между структурными искажениями, магнитным упорядочением и кинетическими свойствами, в настоящее время имеется сравнительно небольшое число работ, посвященных изучению спонтанных и индуцированных магнитным полем структурных фазовых переходов в этих соединениях.

В данной работе изучались магнитные свойства, тепловое расширение и магнитострикция в сильных импульсных магнитных полях до 250 кОе в монокристаллах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (эти результаты частично опубликованы в [6]). Монокристаллы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.1;$

0.125; 0.15; 0.175; 0.2; 0.25) были выращены методом зонной плавки. Рентгенографический анализ показал однофазность выращенных кристаллов, при этом, как правило, кристаллы имели двойниковую структуру. Намагниченность  $M(T, H)$  и магнитная восприимчивость  $\chi_{ac}(T)$  измерялись в статических полях  $H = 12$  кОе при  $T = 4.2\text{--}300$  К. Магнитострикция измерялась кварцевым датчиком, наклеенным на образец в импульсных магнитных полях до 250 кОе в интервале температур 10–300 К. Тепловое расширение измерялось обычным тензометрическим методом в температурном интервале 78–350 К.

В чистом  $\text{LaMnO}_3$  [7,8], который имеет искаженную структуру перовскита, спины  $\text{Mn}^{3+}$  упорядочены ниже  $T_N = 140$  К антиферромагнитно вдоль  $b$ -оси ромбического кристалла и обладают поперечным слабым ферромагнитным моментом вдоль  $c$ -оси (слоистая магнитная структура  $A_yF_z$ -типа). Величины слабоферромагнитного момента и поперечной восприимчивости при  $T = 4.2$  К составляют  $m_0 = 4.2 \pm 0.1 \text{ emu/g}$  и  $\chi_{\perp} = (1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  соответственно.

Продольная магнитострикция  $\text{LaMnO}_3$   $\lambda_{\parallel}$  была измерена в магнитном поле, которое было ориентировано вдоль  $b$ -оси в одном из типов двойников. На рис. 1 представлены в качестве примера зависимости  $\lambda_{\parallel}(H)$  для нескольких температур. Из рис. 1 видно, что в поле  $H = H_{cr} \sim 200$  кОе наблюдается скачок на фоне плавного изменения магнитострикции, который мы связываем со спиновой переориентацией слабоферромагнитного момента от  $c$ - к  $b$ -оси кристалла ( $A_yF_z - A_zF_y$ ) в соответствующем типе двойников. Указанный переход сопровождается гистерезисом в ходе зависимости  $\lambda(H)$ . Пороговое поле перехода может быть определе-



**Рис. 1.** Полевые зависимости продольной магнитострикции для  $\text{LaMnO}_3$ .

но по формуле [9]

$$H_{\text{cr}} = -H_D + (H_D^2 + 2H_A H_E)^{1/2},$$

где  $H_E = M_0/2\chi_{\parallel} \approx 330 \text{ kOe}$  — поле изотропного обмена,  $H_D = m_0/\chi_{\perp} \approx 23 \text{ kOe}$  — поле антисимметричного обмена,  $H_A = K_{\text{cb}}/M_0$  — поле анизотропии в  $bc$ -плоскости и  $K_{\text{cb}}$  — соответственно константа анизотропии,  $M_0/2$  — намагниченность подрешетки. Пороговое поле в нашем эксперименте в интервале температур  $\sim 100 \text{ K}$  с ростом температуры уменьшалось на  $\sim 30 \text{ kOe}$ . Используя значение частоты антиферромагнитного резонанса для  $\text{LaMnO}_3$  [7,10]

$$\hbar\omega = g\mu_B(2H_A H_E)^{1/2} \approx 17\text{--}19 \text{ cm}^{-1}$$

при  $T < 50 \text{ K}$  ( $g = 2$ ), оценим величину  $H_{\text{cr}}$ , которая оказывается равной  $180\text{--}200 \text{ kOe}$ , что хорошо согласуется с нашим экспериментом.

Все исследованные нами замещенные составы обнаруживали аномалии в температурной зависимости теплового расширения  $\frac{\Delta L}{L}(T)$  и полевой зависимости магнитострикции  $\lambda(H)$ , которые обусловлены магнитными и структурными фазовыми переходами.

Температурная зависимость теплового расширения, снятого в нулевом магнитном поле, приведена на рис. 2.

Для состава  $x = 0.1$  наблюдались четко выраженные аномалии вблизи температуры полярного (зарядового) упорядочения ( $T_p = 130 \text{ K}$ ) и структурного ( $T'_s = 300 \text{ K}$ ) фазового перехода из орторомбической (ян-теллеровской) фазы  $0'$  в слабоискаженную орторомбическую (псевдокубическую) фазу  $0^*$  [11].

Для  $x = 0.125$  наблюдался отрицательный скачок теплового расширения при полярном (зарядовом) упорядочении  $T_p = 150 \text{ K}$ , а также резкое возрастание

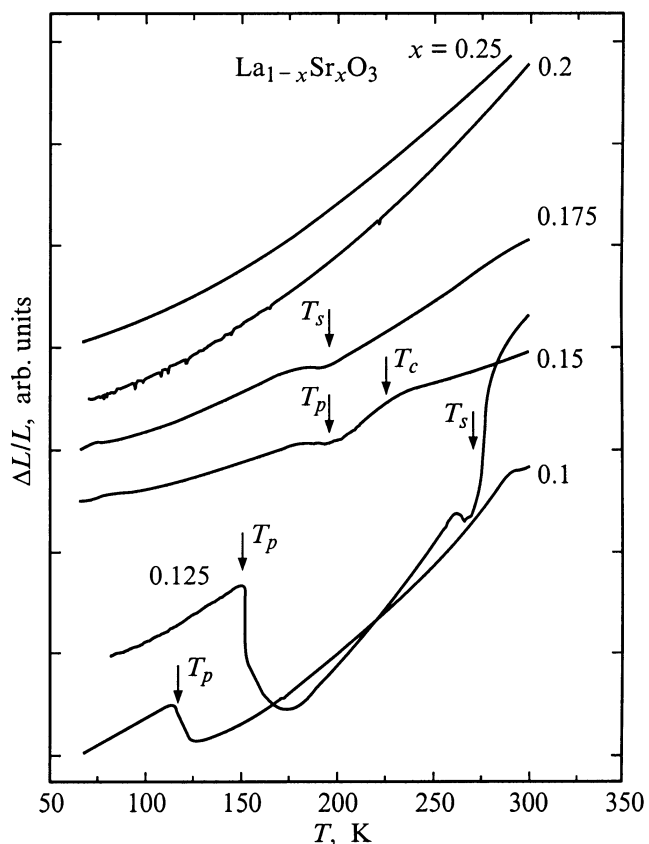
теплового расширения вблизи структурного перехода  $0' - 0^*$   $T'_s = 250\text{--}270 \text{ K}$  [11].

Для  $x = 0.15$  тепловое расширение вблизи  $T_p = 200 \text{ K}$  уменьшалось, а затем в интервале  $210\text{--}240 \text{ K}$ , где происходит магнитное упорядочение и структурный переход  $0' - 0^*$ , возрастало.

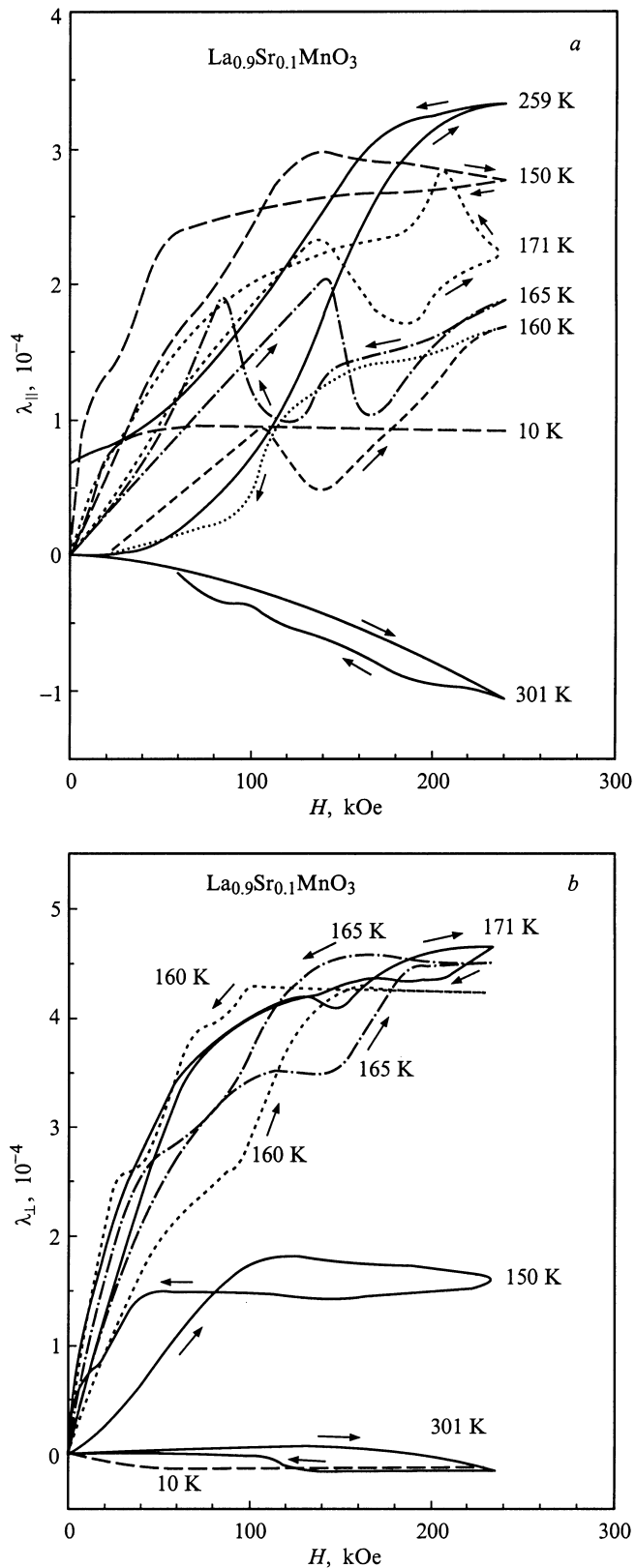
Для состава  $x = 0.175$ , где отсутствует полярное (зарядовое) упорядочение, аномалию теплового расширения вблизи  $200 \text{ K}$  мы связываем со структурным фазовым переходом из ромбоэдрической  $R$  в ромбическую (псевдокубическую)  $0^*$  структуру, а небольшой изгиб в ходе  $\frac{\Delta L}{L}(T)$  вблизи  $290 \text{ K}$  — с ферромагнитным упорядочением в точке Кюри [11].

Для составов  $x = 0.2$  и  $0.25$ , для которых, согласно фазовой диаграмме [11], в исследуемом диапазоне температур фазовые переходы не происходят, аномалии в температурной зависимости теплового расширения не наблюдались.

В данной работе было уделено особое внимание исследованию магнитострикции замещенных составов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1; 0.125; 0.15$ ), для которых, как отмечено выше, наблюдается большое разнообразие фазовых переходов.



**Рис. 2.** Тепловое расширение  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  для  $x = 0.1; 0.125; 0.15; 0.175; 0.2; 0.25$ . Стрелками здесь и на других рисунках обозначены температуры магнитных и структурных переходов.



**Рис. 3.** Полевые зависимости продольной  $\lambda_{||}$  (a) и поперечной  $\lambda_{\perp}$  (b) магнитоэлектрики  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  при различных температурах.

Зависимость продольной магнитоэлектрики от поля для состава  $x = 0.1$  (рис. 3, a), для которого  $T_p = 130$ ,  $T_c = 160\text{--}170$  и  $T_s = 300$  К [11], не имела аномалий при температурах  $T < T_p$ , и магнитоэлектрика насыщения имела значение  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ . С повышением температуры выше  $T_p$  наблюдалось значительное возрастание магнитоэлектрики (см., например, кривую при 150 К), причем в ходе кривой  $\lambda_{||}(H)$  при 150 К виден четкий излом. При дальнейшем возрастании температуры (кривые при 160 и 171 К) вместо изломов на кривых  $\lambda_{||}(H)$  возникают провалы с резким спадом и последующим возрастанием магнитоэлектрики. Эти аномалии свидетельствуют о наличии фазовых переходов, причем пороговые поля этих переходов возрастают с ростом температуры. Ранее необычные фазовые переходы наблюдались в этих соединениях в той же области температур  $T_p < T < T_c$ , при этом они сопровождалась скачками намагниченности и положительным скачком магнетосопротивления [12,13]. Эти переходы связывались с индуцированным полем орбитальным упорядочением. Как видно из рис. 3, a, подобные переходы сопровождаются также сильными магнитоупругими аномалиями, при этом наблюдается значительный гистерезис по полю. Выше  $T_c$  возникает другой структурный фазовый переход между янтеллеровской орторомбической фазой  $O'$  и орторомбической (псевдокубической) фазой  $O^*$  при температуре  $T'_s$ . При приближении к температуре структурного перехода  $T'_s$  магнитоэлектрика уменьшается и изменяет знак (кривая при 301 К).

Аналогичные особенности наблюдались и для полевой зависимости поперечной магнитоэлектрики  $\lambda_{\perp}(H)$  (рис. 3, b), что также подтверждает существование индуцированных полем магнитных и структурных фазовых переходов. Отличительной чертой поведения поперечной магнитоэлектрики  $\lambda_{\perp}(H)$  для  $x = 0.1$  является ее большая величина, которая при некоторых температурах превосходит почти в 2 раза продольную магнитоэлектрику  $\lambda_{||}$  и имеет тот же знак. Эта особенность приводит к большой величине объемной магнитоэлектрики ( $\frac{\Delta V}{V} \approx 10^{-3}$ ) для этого состава.

В случае  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ , где  $T_p = 150$ ,  $T_c = 200$  и  $T'_s = 250\text{--}270$  К, наблюдается возрастание как продольной, так и поперечной магнитоэлектрик  $\lambda_{||,\perp}(H)$  вблизи  $T_p$ , так же как для состава  $x = 0.1$  (кривые при 160 К на рис. 4, a, b). Однако в ходе  $\lambda_{||,\perp}(H)$  появляются некоторые новые черты, а именно после возрастания магнитоэлектрики вблизи  $T_p$  наблюдается уменьшение и изменение знака  $\lambda_{||}(H)$  и  $\lambda_{\perp}(H)$  в слабых полях (кривые при 188, 259 К на рис. 4, a и кривые 182 и 259 К на рис. 4, b).

Для состава  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  ( $T_p = 190\text{--}200$ ,  $T_c \sim T'_s \sim 220\text{--}230$  К) наблюдалось аналогичное возрастание  $\lambda_{||}(H)$  до  $7 \cdot 10^{-4}$  в температурной области  $T_p < T < T_c$ , однако скачки в ходе  $\lambda_{||}(H)$  не наблюдались.

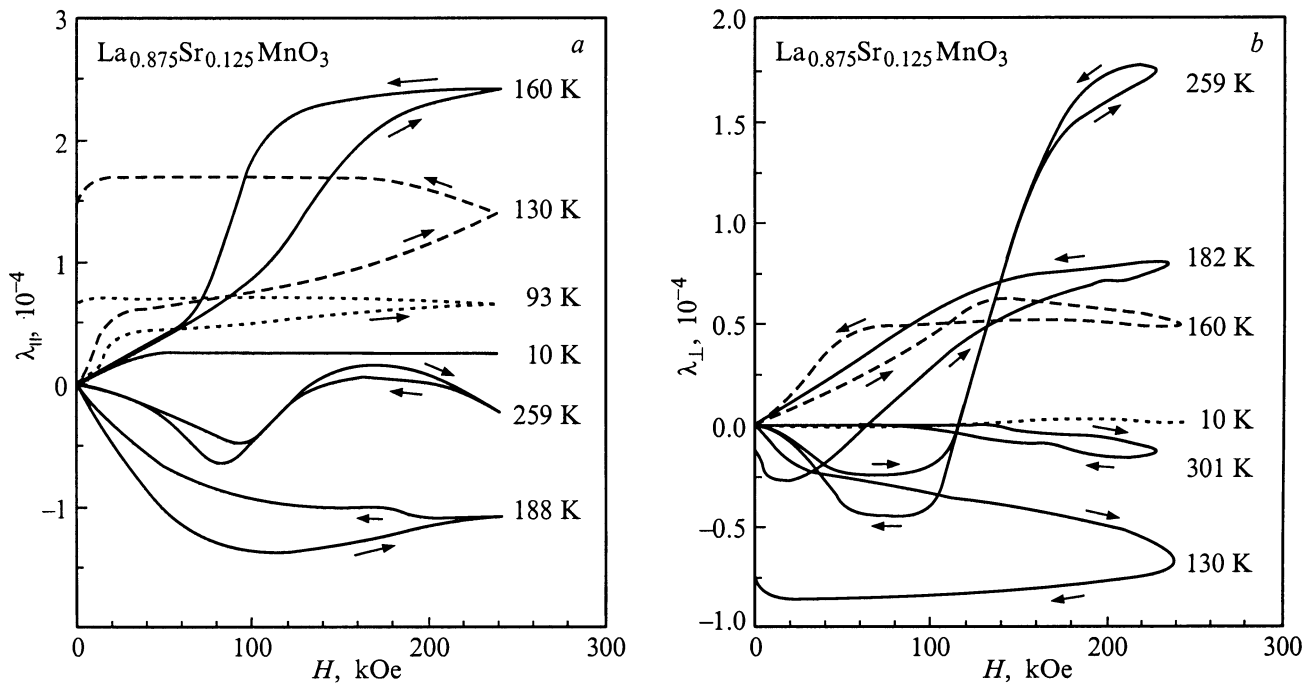


Рис. 4. Полевые зависимости продольной  $\lambda_{||}$  (a) и поперечной  $\lambda_{\perp}$  (b) магнитострикции для состава  $x = 0.125$ .

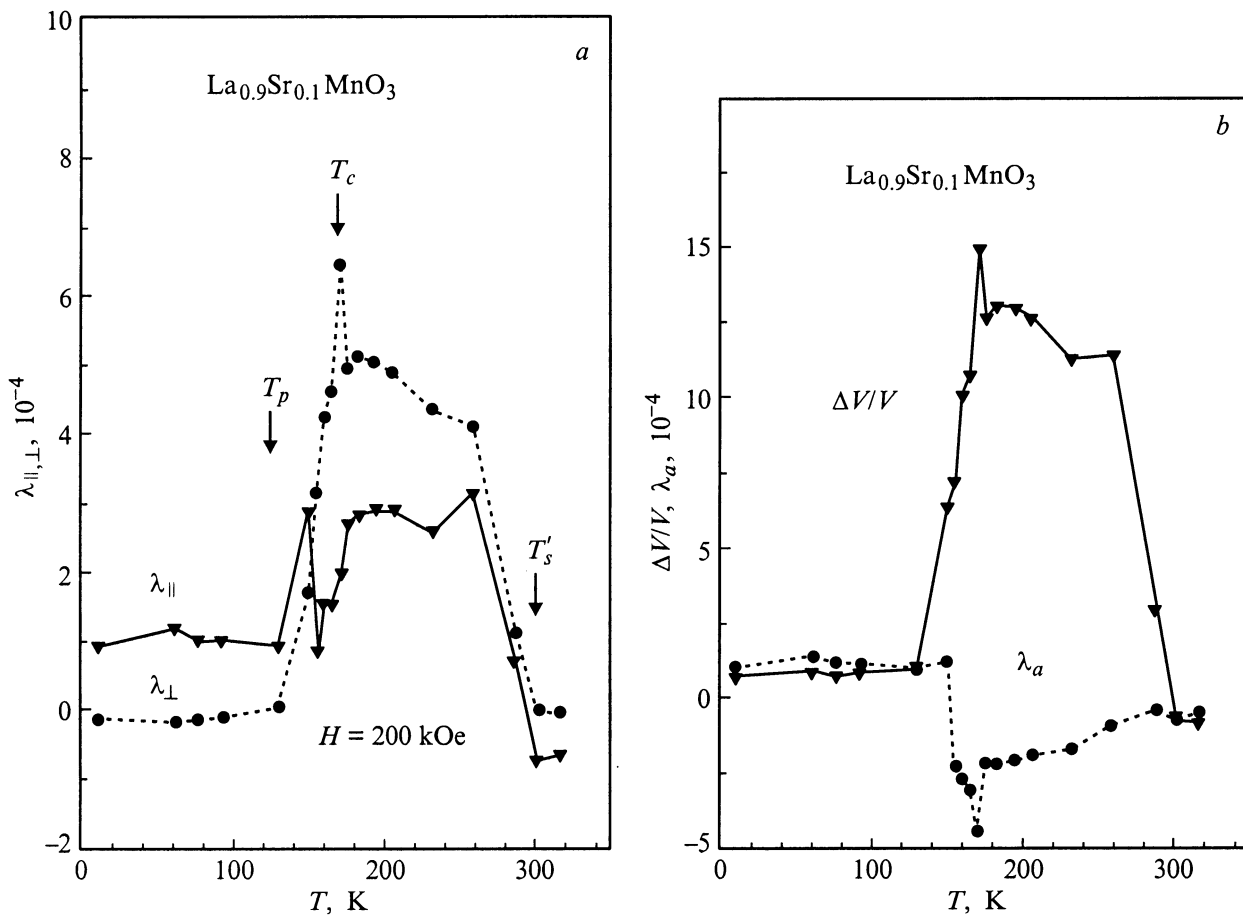
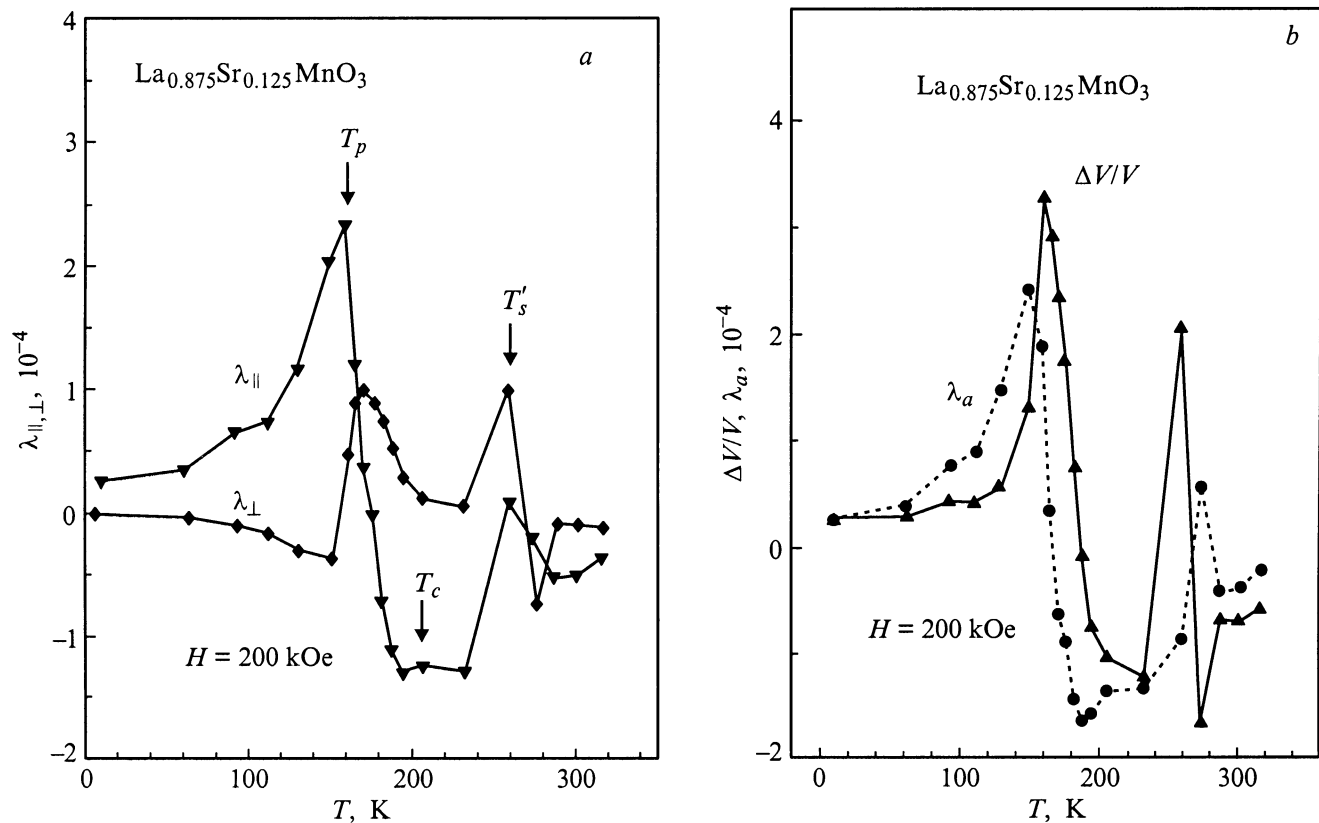


Рис. 5. Температурная зависимость продольной  $\lambda_{||}$  и поперечной  $\lambda_{\perp}$  магнитострикции (a), объемной и анизотропной магнитострикции (b)  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  полученные для 200 кОе.



**Рис. 6.** Температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции (а), объемной и анизотропной магнитострикции (б) для  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  при 200 кОе.

Аномалии магнитоупругих свойств вблизи магнитных и структурных фазовых переходов хорошо просматриваются на кривых температурной зависимости магнитострикции, построенных при фиксированном значении магнитного поля. На рис. 5, а, б и 6, а, б приведены температурные зависимости  $\lambda_{\parallel, \perp}(H)$ , а также объемной  $\frac{\Delta V}{V} = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$  и анизотропной  $\lambda_a = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$  магнитострикции при фиксированном значении поля 200 кОе для состава  $x = 0.1$  и 0.125. Мы обнаружили четкую корреляцию в температурах наблюдаемых особенностей  $\lambda_{\parallel, \perp}(T)$  при  $H = \text{const}$  со спонтанными переходами при  $T_p$ ,  $T_c$  и  $T'_s$ . Отметим, что при температурах вблизи  $T_p$  индуцированная полем продольная магнитострикция положительна и относительно велика для всех составов, тогда как вблизи  $T_c$   $\lambda_{\parallel}(T)$  для состава  $x = 0.1$  имеет тенденцию к уменьшению и смене знака, и для состава  $x = 0.125$   $\lambda_{\parallel}(T)$  действительно становится отрицательной.

Указанные особенности поведения магнитострикции могут быть связаны с подавлением ян-теллеровской фазы  $0'$  в магнитном поле, индуцирующем переход в новое состояние с другим типом орбитального упорядочения и соответственно с другой величиной эффективного обменного взаимодействия. Отрицательная магнитострикция вблизи  $T_c$  может быть связана с тенденцией к

индуцированной полем делокализации зарядов, которая, согласно работе [4], сопровождается появлением отрицательной магнитострикции.

Для составов  $x = 0.1$  и 0.125 наблюдались также аномалии в температурной зависимости магнитострикции, сопровождаемые вторичной сменой знака вблизи температуры  $T'_s$ , где имеется структурный фазовый переход  $0' - 0^*$ .

В целом проведенные исследования теплового расширения и магнитострикции обнаруживают наличие сильной взаимосвязи магнитоупругих свойств кристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с магнитной и кристаллической структурами и могут быть использованы для изучения разнообразных превращений в подобных системах.

## Список литературы

- [1] R. Von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer. Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [2] A. Urushibura, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. **B51**, 14 103 (1995).
- [3] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomoioka, T. Arima, Y. Tokura. Nature **373**, 407 (1995).
- [4] Y. Tomoioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tokura. Phys. Rev. **B53**, R1689 (1996).

- [5] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Sraiman. Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- [6] Yu.F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.K. Zvezdin. J. Appl. Phys. **83**, *11*, 7160 (1998).
- [7] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. Phys. Rev. **B54**, 15 149 (1996).
- [8] E.O. Wollan, W.C. Kohler. Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [9] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. Наука, М. (1979).
- [10] V.Yu. Ivanov, V.D. Travkin, A.A. Mukhin, S.P. Lebedev, A.A. Volkov, A. Pimenov, A. Loidl, A.M. Balbashov. J. Appl. Phys. **83**, *11*, 7181 (1998).
- [11] А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, В.Д. Травкин, С.П. Лебедев, А. Пименов, А. Лойдл, А.М. Балбашов. Письма в ЖЭТФ **68**, *4*, 356 (1998).
- [12] H. Nojirii, K. Koneko, M. Motokawa, K. Hirota, Y. Eodoh. Abstracts of III Internat. Conf. "Physical Phenomena at High Magnetic Fields". Tallahassee, Florida (1998). P. 203.
- [13] M. Paraskevopoulos, J. Hemberger, A. Loidl, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, A.M. Balbashov. <http://xxx.itep.ru/abs/cond-mat/9812305>.
- [14] M.R. Ibara, P.A. Alyarabel, C. Margina, J. Blasco, J. Carcia. Phys. Rev. Lett. **75**, *19*, 3541 (1995).