05,11

Особенности импульсного и квазистатического перемагничивания и релаксационные свойства монокристалла Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃

© В.Т. Довгий¹, А.И. Линник¹, В.И. Каменев¹, В.Ю. Таренков¹, С.Л. Сидоров¹, Б.М. Тодрис¹, В.И. Михайлов¹, Н.В. Давыдейко¹, Т.А. Линник¹, Ю.Ф. Попов², А.М. Балбашов³

 ¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина
² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
³ Московский энергетический институт, Москва, Россия
Е-mail: linnikal@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 июля 2014 г. В окончательной редакции 21 мая 2015 г.)

Исследованы гистерезисные особенности поведения намагниченности и сопротивления монокристаллов состава Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ в квазистатическом (до 9 T) и импульсном (до 14 T) магнитном поле. Изучены также процессы релаксации намагниченности и сопротивления после воздействия магнитного поля 9 T. Показано, что релаксационные кривые аппроксимируются двумя экспонентами с различными постоянными времени, связанными с релаксацией метастабильной ферромагнитной фазы к двум различным антиферромагнитным кристаллическим структурам (I_{mma} и $p2_1/m$). Предложен механизм фазовых переходов антиферромагнитный изолятор \leftrightarrow ферромагнитный металл (AFM/I \leftrightarrow FM/M) и существования высокопроводящего состояния образца после снятия намагничивающего поля в области температур ниже 150 К. Механизм обусловлен структурным переходом, который индуцирован магнитным полем (за счет магнитострикции), и медленной релаксацией FM-фазы (большего объема) к равновесной AFM-фазе (меньшего объема) после снятия поля. Показано, что для температуры 18 К при импульсном перемагничивании время реализации фазового перехода AFM/I \rightarrow FM/M на шесть-семь порядков меньше времени реализации фазового перехода FM/M \rightarrow AFM/I.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № 0112U000106).

1. Введение

Исследование редкоземельных манганитов со структурой перовскита является важным направлением физики твердого тела. Эти соединения интересны с точки зрения изучения взаимодействия между магнитными, электрическими и структурными параметрами в сильнокоррелированных системах [1–3]. Природа магнитных и электрических взаимодействий в этих материалах в настоящее время не полностью понятна и является предметом широких дискуссий. В то же время они интересны как материалы, проявляющие колоссальное магнитосопротивление, и перспективны для использования в записывающих и считывающих устройствах магнитной записи, высокочувствительных датчиках магнитного поля, тока, температуры и давления [3,4].

Манганиты с половинным замещением интересны тем, что демонстрируют спиновое, зарядовое и орбитальное упорядочение, а также индуцированные магнитным полем структурные и магнитные фазовые переходы, обладают свойствами мультиферроиков. Для практического применения этих материалов и понимания физической природы происходящих в них процессов необходимо выяснить несколько принципиальных вопросов.

1. Почему в составе Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ все три фазовых перехода (структурный, магнитный, зарядового и орби-

тального упорядочения) совпадают по температуре, а в других составах нет?

2. Каким образом в данном образце при низких температурах происходит переход из антиферромагнитного (AFM) в ферромагнитное (FM) состояние в магнитном поле несколько тесла, если шкала энергий следующая: щель в плотности состояний при температуре зарядового упорядочения $\sim 300 \, {\rm meV}$ [5], энергия зарядового упорядочения $\sim 12 \, {\rm meV}$, а энергия магнитного поля 9 T составляет только $\sim 1.8 \, {\rm meV}$ [6]?

3. Каковы причины сохранения при низких температурах высокопроводящего состояния образца после снятия намагничивающего поля?

В настоящей работе проведены исследования структурных, магнитных и транспортных свойств монокристаллов состава $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в широкой области температур (6–300 K) в квазистатическом магнитном поле до 9 T и импульсном магнитном поле до 14 T. Особое внимание уделено изучению процессов релаксации намагниченности и сопротивления после воздействия магнитного поля 9 T.

Цель работы — выяснить природу гистерезисного характера поведения полевых зависимостей сопротивления и намагниченности при низких температурах в импульсном и квазистатическом магнитных полях до 14 T, изучить природу фазовых переходов AFM — FM

и FM \rightarrow AFM, их временные характеристики, а также установть причину существования высокопроводящего состояния образца после снятия магнитного поля.

Результаты эксперимента и обсуждение

Монокристаллические образцы состава $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ выращены методом плавающей зоны с радиационным нагревом [7]. Параметры кристаллической решетки и направления кристаллографических осей определялись на рентгеновском дифрактомере ДРОН-2 (излучение NiK_a) по положению линий (600), (060), (008). Исследованные при комнатной температуре образцы обладали орторомбической структурой *Pnma* с постоянными решетки a = 0.54780 nm, b = 0.54308 nm, c = 0.76116 nm. Полуширина кривых качания для всех направлений не превышала 1.5° , что свидетельствует о совершенстве полученных кристаллов.

Измерение полевых и температурных зависимостей намагниченности и сопротивления и исследование процесса их релаксации выполнялись на установке PPMS-9 в квазистатическом магнитном поле. Сопротивление образца определялось четырехзондовым методом в следующей геометрии: измерительный ток направлен вдоль оси c кристалла, магнитное поле перпендикулярно току. В импульсном магнитном поле были исследованы зависимости M(H) в интервале температур 18–200 К с помощью индукционной методики. При этом в каждом цикле измерений на образец воздействовали двуполярным импульсом магнитного поля общей длительностью 1.5 ms (по 0.75 ms для каждого направления поля). Во всех экспериментах магнитное поле было направлено перпендикулярно оси c кристалла.

Монокристаллы состава Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ при охлаждении от комнатной температуры испытывают следующие преобразования: парамагнитный изолятор-ферромагнитный металл (255 K), ферромагнитный металл (FM/M) (255–150 K)–антиферромагнитный изолятор (AFM/I) (< 150 K) [8,9]. По данным нейтронографических и магнитных исследований в манганите Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ при T < 150 K сосуществуют три фазы: AFM-фаза CE-типа (~ 60%), AFM-фаза A-типа (~ 20%) и FM-фаза (~ 20%) с объемом элементарной ячейки $V_{CE} = 159.1$ Å³ (моноклинная симметрия), $V_A = 158.65$ Å³, $V_{FM} = 159.4$ Å³ (орторомбическая симметрия) [10]. В то же время при T > 150 K основной (> 80%) является FM-фаза с соответствующим наибольшим объемом элементарной ячейки.

В настоящей работе эксперименты по импульсному и квазистатическому перемагничиванию выполнялись в температурном интервале ниже 150 К, т.е. в области существования антиферромагнитного изолятора. Исследование температурных зависимостей намагниченности и сопротивления проводилось в диапазоне 6–300 К. При этом были обнаружены все указанные выше фазовые переходы. Отметим, что фазовый переход металл–



Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности M(H) и удельного сопротивления $\rho(H)$ (на вставке) монокристалла Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ при температуре 10 K в квазистатическом поле (кривые 1-4) и при температуре 18 K в импульсном поле (кривые 5-7). Стрелками показано направление изменение магнитного поля.

диэлектрик при T = 150 K для данного монокристалла, по-видимому, можно отнести к переходам металл– изолятор моттовского типа [11].

На рис. 1 приведены полевые зависимости намагниченности M(H) и удельного сопротивления $\rho(H)$ (на вставке) при температуре 10 К в квазистатическом поле (кривые 1-4) и при температуре 18 К в импульсном поле (кривые 5-7). Кривые 1-3 отвечают последовательному намагничиванию и размагничиванию (перемагничиванию) образца в квазистатическом поле до 3, 6, 8(9) Т соответственно (скорость изменения поля составляла 0.02 T/s). Кривые намагничивания демонстрируют сосуществование FM- и AFM-фаз. Каждый раз после установления равновесного состояния образца начальные участки кривых M(H) идут по одной и той же кривой 4 и в низких полях соответствуют намагничиванию существующей ферромагнитной фазы (см. далее), а гистерезисные участки M(H) в высоких полях соответствуют фазовому переходу $AFM/I \leftrightarrow FM/M$.

Поведение образца в импульсном поле заметно отличается от его поведения в квазистатическом поле. Для образца, находящегося изначально в равновесном состоянии, намагничивание начинается по кривой 5, а переход AFM/I–FM/M происходит резко при величине импульсного поля порядка 10 Т. Размагничивание и перемагничивание в отрицательном поле идет по кривой 7, пока поле не обратится в нуль. Повторное перемагничивание через 5–10 min после окончания первого цикла начинается по кривой 6. При этом переход AFM/I–FM/M наблюдается при величине импульсного поля порядка 8 Т. Далее перемагничивание снова идет по кривой 7.



Рис. 2. T-H-диаграмма монокристалла $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в импульсном поле. Штриховая линия — граница перехода в фазу AFM/I в квазистатическом поле.

Полевые зависимости удельного сопротивления $\rho(H)$ (см. вставку на рис. 1) при 10 К в квазистатическом поле также проявляют гистерезисный характер, демонстрируют резкое уменьшение сопротивления в магнитном поле 9Т и сохранение этого высокопроводящего состояния после снятия магнитного поля. Отметим, что при намагничивании до 3 Т зависимость $\rho(H)$ имеет очень слабый гистерезис и обратима (кривая 1-1). В то же время после намагничивания до 6 Т сопротивление образца заметно уменьшается и после сброса поля не возвращается к исходному значению (кривая 2-2). Следующий цикл намагничивания до 9 Т начинается от этого нового значения сопротивления, обнаруживает еще больший гистерезис и приводит к упомянутому высокопроводящему состоянию (кривая 3-3). При сопоставлении зависимостей M(H) и $\rho(H)$ выявляется противоречие: кривые намагниченности "замкнуты" и образец в нулевом поле размагничен, а кривые удельного сопротивления "разомкнуты" (кроме цикла 1-1) и при увеличении магнитного поля до 9 T, а затем его снижении до нуля, низкоомное состояние сохраняется.

Для сравнения влияния импульсного и квазистатического магнитного поля на магнитные переходы AFM/I—FM/M в монокристалле $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ на рис. 2 приведена T-H-диаграмма. Широкая область (косая штриховка) соответствует критическим полям фазового перехода при воздействии импульсного поля (правые точки — переход AFM/I—FM/M, левые точки — обратный переход FM/M—AFM/I). Узкая область (перекрестная штриховка) соответствует критическим полям перехода при воздействии квазистатического поля (штриховой линией показаны поля обратного перехода FM/M-AFM/I) [8]. Из фазовой диаграммы видно, что область существования метастабильной фазы FM/M в импульсном поле значительно шире, чем в квазистатическом. При этом в импульсном поле при низких температурах (18 K) время реализации фазового перехода AFM/I \rightarrow FM/M на шесть-семь порядков меньше времени реализации обратного фазового перехода FM/M \rightarrow AFM/I. Такое же соотношение продолжительности переходов имеет место при разрушении и восстановлении зарядового упорядочения.

Чтобы понять сильную временну́ю асимметрию фазового перехода AFM/I \leftrightarrow FM/M и причины существования высокопроводящего состояния образца после снятия магнитного поля при низкотемпературном перемагничивании монокристалла Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, мы выполнили исследования процесса релаксации намагниченности и сопротивления, полагая, что она отражает релаксацию самой решетки.

Предварительные данные о релаксации намагниченности и удельного сопротивления были получены при изучении температурного изменения M(T) и $\rho(T)$ после воздействия магнитного поля 8(9) Т при температуре ~ 10 К. На рис. 3 и 4 приведены кривые M(T) и $\rho(T)$ соответственно. При этом кривую $\rho(T)$ измеряли сразу после сброса поля, а кривые M(T) — как сразу после сброса поля (рис. 3, кривая 2), так и через 24 h (рис. 3, кривая 1). Из рис. 3 видно, что кривая 1 обнаруживает поведение, которое хорошо согласуется с известными литературными данными [12]. В то же время зависимости $\rho(T)$ (рис. 4) и M(T) (рис. 3, кривая 2) в области низких температур демонстрируют восстановление ρ и *M* к равновесным величинам, характерным для AFM-состояния. Зависимости M(T) и $\rho(T)$ измеряли при медленном росте температуры (~1 K/min), полагая, что при медленной релаксации в области низких температур тем не менее можно будет проследить за



Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности M(T) монокристалла Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ (измерены в поле 0.5 T). I — через 24 h после сброса поля 8 T, 2 — сразу после сброса поля 8 T до 0.5 T. На вставке — кривая релаксации начального участка зависимости M(T), выделенного прямоугольником.



Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ монокристалла Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃. На вставке — кривая релаксации начального участка зависимости $\rho(T)$, выделенного прямоугольником.



Рис. 5. Кривые релаксации удельной намагниченности M(t) монокристалла Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ после сброса намагничивающего поля 9 T до 0.5 T при температурах 20 (1), 30 (2) и 40 K (3). Сплошные кривые — разложение на экспоненты по формуле $M = M_0 + M_1 \exp(-t/\tau_1) + M_2 \exp(-t/\tau_2).$

временны́ми изменениями намагниченности и сопротивления в диапазоне 10-40 К. На вставках к рис. 3 и 4 представлены перестроенные по времени зависимости M(t) и $\rho(t)$ в области низких температур, где эти зависимости хорошо описываются экспонентой. Постоянные времени релаксации для M и ρ оказались близкими и

составили $M\tau_M = 9.7 \text{ min}$ и $\tau_{\rho} = 8 \text{ min}$ соответственно. Однако поскольку при этом температура образца поднималась от 10 до 40–50 К эти характеристики релаксации следует считать приблизительными.

Поэтому нами были проведены прямые исследования релаксации намагниченности. Подобного рода исследований в литературе нам обнаружить не удалось. На рис. 5 представлены данные для релаксации намагниченности после воздействия квазистатического магнитного поля величиной до 9 Т при температурах 20, 30 и 40 К. Видно, что после реализации фазового перехода AFM/I → FM/M в сильном магнитном поле и сброса поля до измерительного значения 0.5 Т происходит релаксация намагниченности образца из ферромагнитного металлического состояния (составляющего 100% фазы) к антиферромагнитному состоянию CE (~ 60%)- и Атипа (~ 20%) с содержанием остаточной ферромагнитной фазы ~ 20%. Как указывалось выше, эти фазы являются равновесными ниже 150 К.

Расчет показал, что кривые релаксации хорошо аппроксимируются двумя экспонентами в соответствии с формулой

$$M = M_0 + M_1 \exp(-t/\tau_1) + M_2 \exp(-t/\tau_2).$$

При этом постоянные времени для температуры 20 К составили $au_1 = 1.9 ext{ min}, au_2 = 20.6 ext{ min}; ext{ для } 30 ext{ K}$ $au_1 = 1.6 \min, \ au_2 = 17.9 \min;$ для $40 \, \mathrm{K} \ - \ au_1 = 1.2 \min,$ $\tau_2 = 8.9 \, {\rm min.}$ Видно, что с ростом температуры релаксация намагниченности ускоряется, а следовательно ускоряется релаксация кристаллической решетки. При температурах же $\sim 10 \, \text{K}$ метастабильная фаза FM/M сохраняется в течение многих минут, обеспечивая высокопроводящее состояние образца. Две упомянутые экспоненты, по-видимому, относятся к двум антиферромагнитным фазам СЕ- и А-типа, до которых релаксирует решетка кристалла Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ (соответствующая метастабильной FM-фазе) после сброса намагничивающего поля, причем, видимо, медленнее кристалл релаксирует к фазе СЕ-типа, а быстрее — к фазе А-типа. Что касается остаточной FM-фазы, то именно в нее преобразуется кристаллическая решетка Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ в сильных магнитных полях, и, следовательно, эта остаточная фаза релаксации не испытывает.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что при температурах порядка 10 К под действием магнитного поля переход AFM/I—FM/M происходит в результате перестройки кристаллической решетки монокристалла $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ за счет магнитострикции. Такой вывод очевиден исходя из того, что, как показали исследования магнитострикции [6], между намагниченностью и кристаллической структурой существует тесная связь.

В квазистатическом магнитном поле скорость трансформации решетки совпадает со скоростью изменения поля, и переход AFM/I-FM/M происходит плавно (рис. 1). В то же время, очевидно, в импульсном поле скорость изменения поля заметно превышает скорость преобразования решетки, и поэтому переход AFM/I-FM/М происходит только тогда, когда величина поля достигнет уровня, при котором возможно существование только фазы FM/M, что подтверждается резкостью перехода (рис. 1, кривая 5). Напомним, что длительность двуполярного импульса перемагничивания составляет $\sim 1.5 \, \text{ms.}$ При этом на положительное поле приходится 0.75 ms, а максимальное значение поля 14 T достигается примерно через 0.37 ms. Следовательно, величина поля 10 Т, при которой происходят перестройка кристаллической решетки и переход AFM/I-FM/M с разрушением зарядового упорядочения, достигается через $\sim 0.3 \,\mathrm{ms.}$ Отсюда мы можем сделать вывод, что продолжительность самого перехода не превышает 0.3 ms. При уменьшении поля и переходе его в область отрицательных значений образец ведет себя как чисто ферромагнитный, проявляя высокое значение магнитного момента, причем особенно это очевидно для эксперимента в импульсном поле (рис. 1, кривая 7).

При квазистатическом перемагничивании сброс магнитного поля происходит медленно (напомним, что скорость изменения поля составляла 0.02 T/s), и образец успевает частично релаксировать к равновесному антиферромагнитному состоянию. Величина гистерезиса пропорциональна величине поля, до которого намагничивается образец. Это обстоятельство, очевидно, обусловлено тем, что с увеличением поля все бо́льшая часть фазы AFM/I переходит в состояние FM/M. Однако параметры использованной установки не позволили реализовать полный фазовый переход AFM/I–FM/M, поскольку при температуре 10 К требуется поле более 10 Т, а установка PPMS-9 обеспечивала максимум 9 Т. Поэтому асимметрия кривых намагничивания в квазистатическом поле менее заметна (рис. 1).

Свидетельством метастабильности FM/М-состояния может служить результат, представленный на рис. 1 (кривая 6). Как уже отмечалось, эта кривая получена в новом цикле импульсного перемагничивания через 5-10 min после окончания предыдущего цикла. Очевидно, за это время образец успел частично релаксировать к равновесной фазе AFM/I, но при этом сохранилась и часть неравновесной фазы FM/M. Об этом свидетельствует гораздо больший скачок намагниченности при повторном воздействии импульсного поля (кривая 6). В дальнейшем переход AFM/I-FM/М происходит при меньшем значении импульсного поля (около 8 Т). Таким образом, при температурах 10-20К после сброса намагничивающего поля восстановление кристаллической решетки до равновесной фазы AFM/I с соответствующим восстановлением зарядового упорядочения занимает десятки минут. Как видим, в импульсном магнитном поле ~ 10 Т при температуре 18 К фазовый переход из равновесной AFM/І-фазы в неравновесную FM/М-фазу занимает на шесть-семь порядков меньшее время, чем обратный фазовый переход из неравновесной FM/Мфазы в равновесную AFM/I-фазу.

По-видимому, существование многофазности (как магнитной, так и структурной), а также индуцирование магнитным полем за счет магнитострикции структурной перестройки с увеличением объема элементарной ячейки позволяют осуществить переход AFM -> FM. Этот переход, очевидно, сопровождается разрушением зарядового упорядочения и исчезновением щели в плотности состояний, как это имеет место при спонтанном переходе в FM-состояние при температуре 150 К. После снятия магнитного поля происходит медленная релаксация кристаллической структуры к равновесной, характерной для AFM-фазы. Ясно, что существующая в районе 10К в течение многих минут неравновесная FM-фаза и обусловливает высокопроводящее состояние образца. Заметим, что при этом магнитный момент образца практически равен нулю, очевидно вследствие разбиения данной FM-фазы на домены.

3. Выводы

1. Перемагничивание монокристалла $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в импульсном поле при низких температурах (18 K) показало, что время реализации фазового перехода AFM/I \rightarrow FM/M на шесть-семь порядков меньше времени реализации обратного фазового перехода FM/M \rightarrow AFM/I. Такое же соотношение длительности переходов имеет место при разрушении и восстановлении зарядового упорядочения.

9Т 2. Поскольку энергии магнитного поля (~1.8 meV) далеко не достаточно для реализации перехода AFM/I — FM/М и разрушения зарядового упорядочения ($kT_{CO} \sim 12 \text{ meV}, \Delta_{CO} \sim 300 \text{ meV}$), описанный эффект, очевидно, обусловлен индуцированным магнитным полем (за счет магнитострикции) структурным переходом с разрушением зарядового упорядочения и увеличением объема элементарной ячейки до характерного для FM-фазы.

3. Исследование процессов релаксации намагниченности при низких температурах после воздействия магнитного поля до 9 Т показало, что релаксационные кривые хорошо аппроксимируются двумя экспонентами с различными постоянными времени. Эти экспоненты можно связать с двумя кристаллическими структурами: моноклинной $p2_1/m$ (соответствующей антиферромагнитной фазе СЕ-типа) и орторомбической I_{mma} (соответствующей антиферромагнитной фазе *A*-типа), к которым релаксирует метастабильная ферромагнитная фаза.

4. Существование при 10 К в течение многих минут неравновесной FM-фазы обусловливает высокопроводящее состояние образца после снятия магнитного поля благодаря медленной релаксации неравновесной FM-фазы (с увеличенным объемом кристаллической решетки) к равновесной AFM-фазе (с кристаллической решеткой меньшего объема).

Список литературы

- [1] М. Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН 171, 6, 577 (2001).
- [2] Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин. УФН 171, 2, 121 (2001).
- [3] Э.Л. Нагаев. УФН 166, 8, 833 (1996).
- [4] E.L. Brosha, R. Mukundan, D.R. Brown, F.H. Garzon, J.H. Visser, M. Zanini, Z. Zhou, E.M. Logotheris. Sensors Actuators B 69, 171 (2000).
- [5] A. Bisvas, A.K. Raychaudhuri, A. Arulraj, C.N.R. Rao. Appl. Phys. A 66, S1213 (1998).
- [6] R. Mahendiran, M.R. Ibarra, A. Maignan, F. Millang, A.A. Luraj, R. Mahesh, B. Raveau, C.N.R. Rao. Phys. Rev. Lett. 82, 2191 (1999).
- [7] A.M. Balbashov, S.G. Karasbashev, Ya.M. Mukovskii, S.A. Zverkov. J. Cryst. Growth 167, 365 (1996).
- [8] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura. Science 270, 961 (1995).
- [9] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, M. Ohashi. Phys. Rev. B 60, 9506 (1999).
- [10] C. Ritter, R. Mahendiran, M.R. Ibarra, L. Morellon, A. Maignan, B. Raveau, C.N.R. Rao. Phys. Rev. B 61, R9229 (2000).
- [11] Н.Ф. Мотт. Переходы металл-изолятор. Пер. с англ. Наука, М. (1979). 343 с.
- [12] S. Zvyagin, H. Schwenk, B. Lüthi, K.V. Kamenev, G. Balakrishnan, D. McK. Paul, V.I. Kamenev, Yu.G. Pashkevich. Phys. Rev. B 62, R6104 (2000).