

05,11

Упругие свойства монокристалла  $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 

© Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Устинов

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: bebenin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2015 г.)

Исследованы температурные зависимости скорости продольного звука и внутреннего трения в ферромагнитном монокристалле  $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  с магнитным фазовым переходом первого рода. Установлено, что при переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние скорость звука уменьшается на  $\approx 20\%$ . В парамагнитной области обнаружен протяженный температурный гистерезис скорости звука и внутреннего трения. Показано, что в  $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  имеется две парамагнитные фазы, отличающиеся скоростью распространения звука.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“, № 01201463330).

## 1. Введение

Редкоземельные ферромагнитные манганиты с квазиперовскитной решеткой отличаются богатством фазовой диаграммы, что обусловлено сильным взаимодействием решеточных, магнитных и электронных степеней свободы [1–3]. В  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние является переходом второго рода, несколько размытым из-за свойственной манганитам неоднородности. В этих кристаллах наблюдается также структурный переход между низкотемпературной орторомбической  $Pnma$  и высокотемпературной  $R\bar{3}c$ -фазой. Температура структурного перехода  $T_S$  понижается при увеличении  $x$  и может быть как выше, так и ниже температуры Кюри  $T_C$ . В  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  величина  $T_C$  заметно меньше, чем в  $\text{La-Sr}$  и  $\text{La-Ba}$  кристаллах и не превышает 270 К. Другим существенным отличием  $\text{La-Ca}$  манганитов является то, что при  $x \geq 0.25$  магнитный переход является переходом первого рода [3]. Ромбоэдрическая фаза существует при температурах, заметно превышающих  $T_C$  (если  $x = 0.3$ ,  $R\bar{3}c$ -фаза наблюдается выше 650 К [4]), так что как ниже, так и выше температуры магнитного перехода кристаллическая решетка  $\text{La-Ca}$  кристаллов является орторомбической.

Хотя изменения симметрии решетки  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  при переходе первого рода из парамагнитного в ферромагнитное состояние не происходит, объем элементарной ячейки уменьшается, а углы  $\text{Mn-O-Mn}$  возрастают [5,6], так что кристаллическая решетка все-таки изменяется. Скорость звуковых колебаний при этом испытывает резкий скачок [7].

При замене части лантана на другой редкоземельный элемент с той же валентностью происходит заметное изменение физических свойств, хотя отношение  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  не меняется. Например, в манганитах  $\text{La}_{0.7-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  рост содержания празеодима ведет к понижению температуры Кюри, при  $0.4 < y < 0.6$  наблюдается смесь ферромагнитной и антиферромагнит-

ной фаз, а при  $y > 0.6$  реализуется антиферромагнитная фаза [8]. В поликристаллах  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [9] и  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  с  $y = 0.35$  и  $0.375$  [10] несколько выше температуры Кюри наблюдались особенности, обусловленные возникновением орбитального и, возможно, зарядового упорядочения, которое исчезает („плавится“) при переходе в ферромагнитное металлическое состояние. Ионный радиус празеодима (1.29 Å) заметно меньше, чем у лантана (1.36 Å) и кальция (1.34 Å), из-за чего при замещении лантана празеодимом не только меняются параметры элементарной ячейки, но и формируются различного рода неоднородности.

Таким образом, в манганитах  $\text{La}_{1-x-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с  $x$  около 0.3 и  $y < 0.4$  переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние сопровождается изменением решетки как непосредственно в ходе магнитного перехода, так и, возможно, выше температуры Кюри. Эти изменения происходят в рамках одной и той же орторомбической группы  $Pnma$  и невелики. Для исследования слабых изменений решетки весьма эффективным средством оказываются измерения упругих свойств — скорости звука и внутреннего трения. Результаты таких исследований монокристаллов  $\text{La}_{0.7-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $y = 0, 0.1$  и  $0.3$ , были опубликованы ранее в [7,11,12], однако ряд особенностей остался не рассмотренным. Настоящая работа посвящена изучению свойств монокристалла с  $y = 0.2$ . Полученные результаты указывают на многоступенчатый характер перестройки решетки при переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние и на сосуществование различных кристаллических фаз в широком температурном интервале, лежащем выше области магнитного фазового перехода.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллические стержни  $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  диаметром 4 мм и длиной около 40 мм были выращены в группе Я.М. Муковского (МИСиС) методом плаваю-

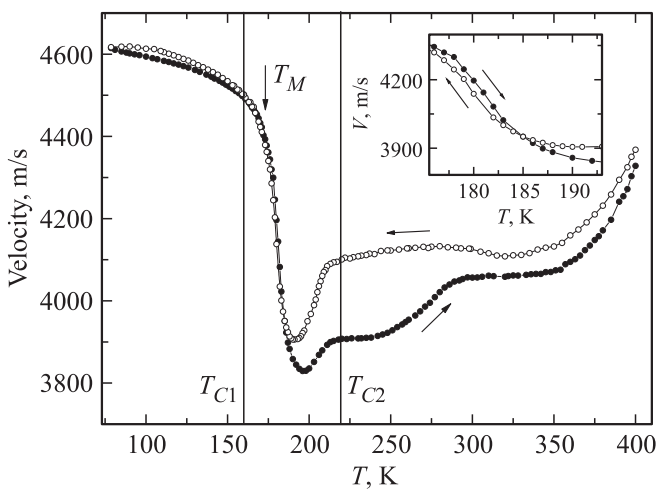
шей зоны с радиационным нагревом, который подробно описан в работах [13,14].

Для измерения упругих свойств вырезались образцы длиной около 25 мм. Скорость звуковых волн  $V$  и внутреннее трение  $Q^{-1}$  измерялись методом составного вибратора. Этот метод основан на измерении резонансной частоты и добротности механической системы, состоящей из исследуемого образца и приклеенного к нему пьезоэлектрического преобразователя [15]. В качестве преобразователя использовались кварцевые вибраторы X-среза, возбуждающие продольные колебания. Измерения температурных зависимостей упругих свойств при охлаждении и нагреве осуществлялись в атмосфере газообразного гелия в интервале 77–400 К со средней скоростью 20 К/ч.

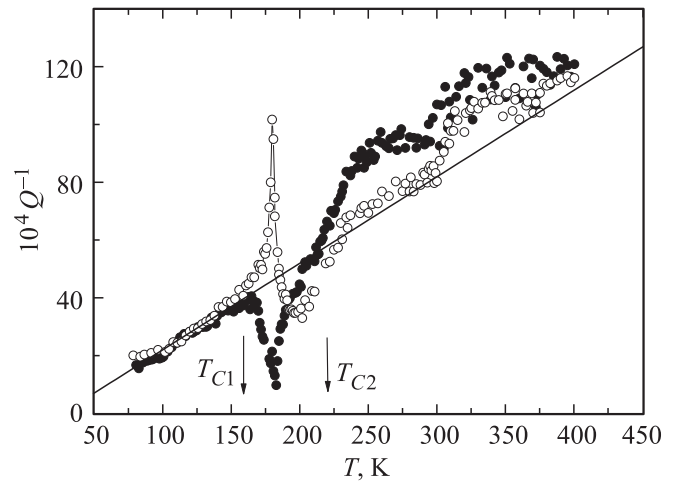
### 3. Скорость звука и внутреннее трение в монокристалле $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости скорости продольного звука в монокристалле  $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , снятые при охлаждении ( $V_c(T)$ ) и нагреве ( $V_h(T)$ ). Измерения проводились следующим образом. Сначала образец нагревался от комнатной температуры до 400 К, выдерживался при этой температуре около получаса, а затем проводились измерения скорости звука при охлаждении от 400 до 77 К и последующем нагреве до 400 К.

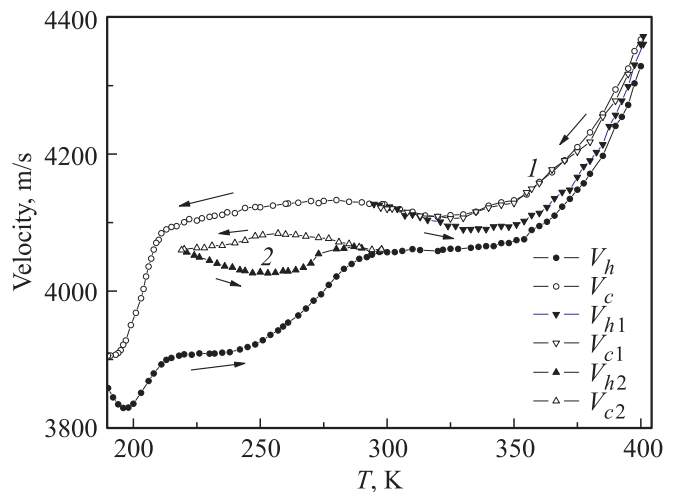
Кривые, снятые при охлаждении и нагреве, существенно различаются. При охлаждении от 400 до 320 К скорость звука плавно уменьшается. В интервале от 320 до 210 К величина  $V_c$  слабо зависит от температуры, далее скорость звука резко уменьшается, достигая минимума при  $T = 190$  К. Понижение температуры от 190 до 160 К приводит к резкому росту  $V_c$ . При дальнейшем охлаждении образца скорость звука медленно возрастает.



**Рис. 1.** Температурная зависимость скорости продольного звука при нагреве (темные символы) и охлаждении (светлые символы). На вставке:  $V_h(T)$  и  $V_c(T)$  в окрестности  $T = 185$  К.



**Рис. 2.** Температурная зависимость внутреннего трения при нагреве (темные символы) и охлаждении (светлые символы).



**Рис. 3.** „Частные петли“ температурного гистерезиса скорости звука.

Кривая  $V_h(T)$  близка к кривой  $V_c(T)$  в интервале от 77 до 185 К, а при более высоких температурах указанные кривые заметно различаются. Величина  $V_h$  достигает минимума при  $T = 196$  К, а далее растет с ростом  $T$ ; впрочем, в интервалах 215–240 и 300–340 К этот рост едва заметен.

Перейдем к рассмотрению температурной зависимости внутреннего трения, представленной на рис. 2. При  $T < 160$  К величины внутреннего трения, определенные при охлаждении ( $Q_c^{-1}$ ) и нагреве ( $Q_h^{-1}$ ) практически совпадают и зависят от температуры линейным образом. Протяженный температурный гистерезис присутствует на температурной зависимости внутреннего трения при  $T > 160$  К. Особенности в интервале  $160 < T < 210$  К соответствуют области минимума на температурной зависимости скорости звука. При  $T > 210$  К как  $Q_c^{-1}(T)$ , так и  $Q_h^{-1}(T)$  можно считать монотонными функция-

ми  $T$ . Заметим, что  $Q_c^{-1} < Q_h^{-1}$ , если температура превышает 190 К.

На рис. 3 показаны „частные петли“ гистерезиса. Петля 1 получена следующим образом: сначала образец нагревался до 400 К, затем проводились измерения в режиме охлаждения от 400 до 297 К. Далее скорость звука измерялась при нагреве от 297 до 400 К и охлаждении от 400 до 297 К. Петля 2 была получена таким образом: образец нагревался до 400 К, охлаждался до 77 К, нагревался до 297 К, после чего следовали измерения в режиме охлаждения до 220 К и последующего нагрева до 297 К.

#### 4. Обсуждение результатов

Поскольку характерной особенностью манганитов является сильное взаимодействие решеточных и спиновых степеней свободы, анализ данных по упругим свойствам требует учета магнитных свойств. Проведенное нами ранее [16] исследование температурной зависимости намагниченности  $M(T)$  монокристалла  $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  показало, что фазовый переход из ферромагнитного ( $F$ ) в парамагнитное состояние является „размытым“ переходом первого рода, который при приложении магнитного поля  $H$  сдвигается в сторону более высоких температур. Температура  $T_M$ , соответствующая точке перегиба на кривой  $M(T)$ , при  $H \rightarrow 0$  равна приблизительно 175 К, нижняя граница области перехода  $T_{C1} \approx 160$  К, верхняя граница  $T_{C2} \approx 220$  К; причем в интервале от 195 до 220 К объем ферромагнитной фазы весьма мал. Поскольку резкое падение скорости звука имеет место при  $T_{C1} < T < T_{C2}$ , особенности, наблюдающиеся в этом интервале, обусловлены магнитным переходом.

Наличие температурного гистерезиса скорости звука и внутреннего трения указывает на сосуществование различных кристаллических фаз. Поскольку для монокристаллов манганитов характерно неоднородное распределение элементов в образце [13,14], а максимальная температура Кюри для La–Ca манганитов около 270 К [3], предположим сначала, что гистерезис обусловлен существованием включений ферромагнитной фазы в парамагнитной матрице. В ферромагнитной фазе скорость звука заметно больше, чем в парамагнитной. Следовательно, скорость звука, измеренная при нагреве, должна быть больше измеренной при охлаждении. Неравенство  $V_h > V_c$  выполняется, однако, только в интервале  $160 < T < 185$  К, см. вставку на рис. 1, а при  $T > 185$  К ситуация обратная. Кроме того, из рис. 3 следует, что „частные“ петли гистерезиса наблюдаются вне области магнитного перехода (даже при  $T > 270$  К) и, следовательно, не могут быть связаны с этим переходом.

Предположим теперь, что помимо ферромагнитной фазы ( $F$ -фазы) существуют две парамагнитные фазы  $P1$  и  $P2$ , первая из которых является равновесной (соответствует абсолютному минимуму свободной энергии)

только в узком интервале температур вблизи области магнитного перехода. При более высоких температурах равновесной оказывается фаза  $P2$ , а  $P1$  является метастабильной. Будем считать, что скорости звука в этих фазах удовлетворяют неравенству  $V_{P1} < V_{P2} < V_F$ . Переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное происходит в два этапа. Сначала происходит переход из  $F$  в  $P1$ -фазу, который начинается при  $T = T_{C1} = 160$  К и сопровождается резким падением скорости звука, достигающей минимума при  $T = 196$  К. Далее происходит переход  $P1 \rightarrow P2$ , сопровождающийся ростом скорости звука. Этот переход в основном заканчивается при  $T = 210$  К, однако включения  $P1$ -фазы существуют в  $P2$ -матрице и при  $T > 210$  К. По мере роста температуры объем таких включений уменьшается, поэтому уменьшается и разница между  $V_h$  и  $V_c$ . При охлаждении от 400 до 210 К в образце существует почти только  $P2$ -фаза. Переход  $P2 \rightarrow P1$  начинается при  $\approx 210$  К и заканчивается в основном при  $\approx 190$  К, после чего скорость звука резко растет вследствие перехода в ферромагнитное состояние. Легко видеть, что при сделанных предположениях разница между кривыми температурной зависимости скорости звука, снятыми при повышении и понижении температуры, получает удовлетворительное объяснение.

В парамагнитной области затухание звука, измеренное при уменьшении температуры от 400 К, меньше затухания, измеренного при нагреве. Это согласуется с нашим предположением о том, что при охлаждении от 400 до 210 К в образце преобладает  $P2$ -фаза.

Теперь обсудим особенности температурного поведения внутреннего трения в области магнитного перехода. При нагреве образца от 150 до 185 К наблюдается уменьшение затухания звука и минимум на кривой  $Q_h^{-1}(T)$ . Аналогичный минимум (при  $T = 200$  К) имеется и на кривой  $Q_c^{-1}(T)$ . Наличие этих минимумов может быть связано тем, что в области магнитного перехода имеет место резкое изменение сопротивления. Как известно [17], затухание звука определяется не только вязкостью, но и теплопроводностью, которая тем больше, чем меньше сопротивление. Можно поэтому предположить, что указанные минимумы внутреннего трения связаны с переходом металл–полупроводник.

Для того чтобы понять, в чем состоит разница кристаллических решеток фаз  $P1$  и  $P2$ , обратимся к результатам нейтронографических работ. В [9] исследована эволюция структурных свойств поликристалла  $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Указанный манганит испытывал переход из полупроводникового в металлическое состояние, причем максимум сопротивления наблюдался при  $T = 175$  К. Переход в ферромагнитное состояние имел место в интервале от 140 до 180 К. В [9] установлено, что орбитальное (и возможно, зарядовое) упорядочение при  $T_0 = 200$  К предшествует переходу в ферромагнитное состояние, причем орбитальное упорядочение полностью разрушается в фазе насыщенного ферромагнетизма с высокой проводимостью. Исходя из

сказанного, мы можем отождествить фазу  $P1$  с орбитально упорядоченной фазой, а фазу  $P2$  — с орбитально разупорядоченной.

Трудным является вопрос о том, почему фаза  $P1$  существует в столь широком температурном интервале. Фактором, способствующим стабилизации включений  $P1$ -фазы в  $P2$ -матрице, являются, возможно, упругие напряжения, на наличие которых в манганитах  $La_{1-x-y}Pr_yCa_xMnO_3$  указывалось как в экспериментальных, так и теоретических работах [10,18].

## 5. Заключение

Проведенное исследование упругих свойств монокристалла  $La_{0.5}Pr_{0.2}Ca_{0.3}MnO_3$  показало, что при переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние скорость звука уменьшается на  $\approx 20\%$ .

В парамагнитной области наблюдается протяженный температурный гистерезис скорости звука и внутреннего трения, что указывает на неоднородность парамагнитного состояния. Из анализа экспериментальных данных следует, что в манганите  $La_{0.5}Pr_{0.2}Ca_{0.3}MnO_3$  имеются две парамагнитные фазы, одна из которых ( $P1$ ) является равновесной только в узком интервале температур вблизи области магнитного перехода, а вторая ( $P2$ ) — при более высоких температурах. Скорость звука в  $P1$ -фазе меньше, чем в  $P2$ -фазе.

Сопоставление с нейтронографическими данными указывает на то, что  $P1$ -фаза является орбитально (и возможно, зарядово) упорядоченной, а фаза  $P2$  — орбитально разупорядоченной.

## Список литературы

- [1] M.S. Salamon, M. Jaime. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
- [2] E. Dagotto. *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*. Springer-Verlag, Berlin. (2002).
- [3] Н.Г. Бебенин. *ФММ* **111**, 3, 242 (2011).
- [4] E. Rozenberg, D. Mogilyansky, Ya.M. Mukovskii, G. Jung, G. Gorodetsky. *J. Appl. Phys.* **113**, 233 511 (2013).
- [5] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, P.E. Schiffer, A.P. Ramirez. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4488 (1995).
- [6] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, K. Ghosh, R.L. Greene. *Phys. Rev. B* **58**, 2684 (1998).
- [7] R.I. Zainullina, N.G. Bebenin, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii, D.A. Shulyatev. *Phys. Rev. B* **76**, 014 408 (2007).
- [8] A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, P. Fischer, L. Keller, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, N.A. Babushkina. *Phys. Rev. B* **64**, 024 420 (2001).
- [9] A.M. Балагуров, В.Ю. Помякушин, В.Л. Аксенов, Н.А. Бабушкина, Л.М. Белова, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, Н.М. Плакида, П. Фишер, М. Гутман, Л. Келер. *Письма в ЖЭТФ* **67**, 672 (1998).
- [10] M. Uehara, S.-W. Cheong. *Europhys. Lett.* **52**, 6, 674 (2000).
- [11] Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, Л.В. Елохина, В.В. Устинов, Я.М. Муковский. *ФТТ* **53**, 1261 (2011).
- [12] Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, В.В. Устинов, Я.М. Муковский. *ФММ* **114**, 427 (2013).
- [13] A.M. Balbashov, S.G. Karabashev, Ya.M. Mukovskiy, S.A. Zverkov. *J. Cryst. Growth* **167**, 365 (1996).
- [14] D. Shulyatev, S. Karabashev, A. Arsenov, Ya. Mukovskii, S. Zverkov. *J. Cryst. Growth* **237–239**, 810 (2002).
- [15] H.J. McSkimin. In *Physical acoustics. Principles and methods* / Ed. W.P. Mason. Academic Press, N.Y.–London (1964). V. 1. Pt A. P. 272. [Г. Мак-Скимин. В кн.: *Физическая акустика. Методы и приборы ультразвуковых исследований* / Под ред. У. Мэсона. Мир, М. (1966). Т. 1А. С. 327].
- [16] N.G. Bebenin, R.I. Zainullina, V.V. Ustinov, Y.M. Mukovskii. *JMMM* **354**, 76 (2014).
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Физматлит, М. (2003). 264 с.
- [18] K.H. Ahn, T. Lookman, A.R. Bishop. *Nature* **428**, 401 (2004).