^{10,05} Упругие свойства монокристаллов La_{0.7-y} Pr_y Ca_{0.3}MnO₃ ($0 \le y \le 0.3$)

© Р.И. Зайнуллина

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия E-mail:Zainul@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 19 июня 2019 г. В окончательной редакции 19 июня 2019 г. Принята к публикации 24 июня 2019 г.

Приведены результаты исследования температурных зависимостей скоростей продольных звуковых волн и внутреннего трения ферромагнитных монокристаллов $La_{0.7-y}Pr_yCa_{0.3}MnO_3$ ($0 \le y \le 0.3$) с магнитным фазовым переходом первого рода. В парамагнитной области температурные зависимости скорости звука и внутреннего трения проявляют протяженный температурный гистерезис, что указывает на неоднородность парамагнитного состояния. Структурное фазовое расслоение является, по-видимому, преобладающей причиной неоднородного парамагнитного состояния монокристаллов $La_{0.7-y}Pr_yCa_{0.3}MnO_3$ с ($0 \le y \le 0.3$),

Ключевые слова: манганит, скорость звука, внутреннеее трение.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48429.522

1. Введение

Ферромагнитные манганиты $Re_{1-x}D_xMnO_3$ (*Re* редкоземельный элемент, а D=Ca, Sr, Ba) относятся к системам с сильным взаимодействием между электронной, магнитной и решеточной подсистемами кристалла. В наибольшей степени эта зависимость проявляется, когда имеет место фазовый переход первого рода при температуре Кюри Т_с. Манганиты $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ с $x \sim 1/3$ относятся к таким соединениям [1]. Интересная эволюция свойств манганитов лантана наблюдается при замещении части лантана другим редкоземельным элементом, например, в соединениях (La_{1-v}Pr_v)_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ [2]. Эти соединения имеют фиксированное оптимальное дырочное допирование x = 0.3 и переменный средний радиус R_A катиона в А позиции перовскитной структуры. Ионный радиус празеодима (1.29 Å) заметно меньше радиуса лантана (1.36 Å) и кальция (1.34 Å) [3], что ведет к изменению параметров решетки. Показано в [2], что средний радиус R_A линейно связан с концентрацией празеодима у. При замещении лантана празеодимом соотношение Mn⁴⁺/Mn³⁺ остается постоянным, но изменяются локальные структурные параметры, такие как длина связи Mn-O и угол связи Mn-O-Mn, которые прямо влияют на электронный перескок между ионами Mn [4]. К тому же магнитный момент Pr³⁺ отличен от нуля. Присутствие в А позиции перовскитной ячейки ионов различных радиусов и различных магнитных моментов должно вести к возрастанию негомогенностей как решеточной, так и магнитной подсистем кристалла. Сосуществование диэлектрических областей (с особым типом зарядового упорядочения) и металлических ферромагнитных доменов с типичными размерами $\sim 0.5\,\mu{
m m}$ установлено из данных электронной микроскопии в (La,Pr,Ca)MnO₃ системе [4]. Появление орбитального и

возможно зарядового упорядочения выше температуры Кюри обнаружено в работах [5,6].

В манганитах $La_{1-x-y}Pr_yCa_xMnO_3$ с x около 0.3 и у < 0.4 переход из ферромагнитного в парамагнитное 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 Рпта и невелики. Для исследования слабых изменений решетки весьма эффективным средством оказываются измерения упругих свойств — скорости звука и внутреннего трения. Результаты акустических исследований монокристаллов $La_{1-y}Pr_yCa_{0.3}MnO_3$ с y = 0; 0.2 и 0.3 были опубликованы нами ранее в [1,7,8]. Однако в этих работах были представлены результаты изучения упругих свойств отдельных соединений. Данная работа посвящена исследованию концентрационных зависимостей выявленных особенностей упругих свойств ферромагнитных монокристаллов La_{1-v}Pr_vCa_{0.3}MnO₃ $(0 \le y \le 0.3)$ с магнитным фазовым переходом первого рода при температуре Кюри Т_с.

Установлено, что замещение лантана празеодимом ведет к значительному уменьшению скорости продольных ультразвуковых волн как в ферромагнитной, так и в парамагнитной областях. Крутое изменение скорости звука встречается в интервале, который полностью совпадает с переходной областью, определенной из магнитных данных [9]. В парамагнитной области обнаружен протяженный температурный гистерезис скорости звуковых волн и внутреннего трения. Температурный интервал гистерезиса растет с ростом концентрации празеодима. Показано, что магнитные негомогенности проявляют себя в наибольшей степени в переходной области, а решеточные негомогенности становятся явными в парамагнитном состоянии. Результаты указывают на многоступенчатый характер решеточных превращений в процессе перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллические стержни La_{0.7-y} Pr_y Ca_{0.3}MnO₃ диаметром 4 mm и длиной около 40 mm были выращены методом плавающей зоны с радиационным нагревом [10]. Для измерения упругих свойств вырезались образцы длиной около 30 mm.

Скорость звуковых волн V и внутреннее трение Q^{-1} измерялись методом составного вибратора на частотах порядка 100 kHz. Этот метод основан на измерении резонансной частоты и добротности механической системы, состоящей из исследуемого образца и приклеенного к нему пьезоэлектрического преобразователя [11]. 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 со средней скоростью изменения температуры 20 K/h.

3. Результаты измерений

На рис. 1 приведены кривые температурных зависимостей скоростей продольных звуковых волн, снятые в режиме охлаждения $V_c(T)$ и нагрева $V_h(T)$ монокристаллов $La_{0.7-v}Pr_vCa_{0.3}MnO_3$ (y = 0, 0.2, 0.3). Измерения были выполнены следующим образом. Вначале образец нагревался от комнатной температуры до 400 К, удерживался при этой температуре 0.5 h, затем скорость звуковых волн и внутреннее трение измерялись при охлаждении от 400 до 77 К с последующим нагревом до 400 К. Измерения образца La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ проводились в температурном интервале от 12 до 385 К. Видно, что замещение лантана празеодимом приводит к уменьшению скорости продольных звуковых волн как в ферромагнитной, так и в парамагнитной областях. При охлаждении от 400 К для всех исследованных монокристаллов наблюдается уменьшение скорости звука до $T \sim 300 \, {\rm K}$, далее скорость растет до 238 K (для y = 0); 215 K (для y = 0.2) и 184 К (для у = 0.3). Дальнейшее охлаждение образцов ведет к уменьшению скорости звуковых волн. Интервал температур, в котором это уменьшение наблюдается, растет с ростом концентрации празеодима. Чем больше концентрация Pr, тем больше относительное уменьшение скорости звука $\Delta V/V$. Температуры минимумов уменьшаются с увеличением содержания празеодима и практически совпадают с температурами Кюри Т_с [9]. Уменьшение температуры ниже Т_с ведет к крутому росту скорости звука. При дальнейшем уменьшении температуры скорость роста $V_c(T)$ замедляется.

Кривые скорости продольного звука при нагреве $V_h(T)$ практически совпадают с кривыми при охлаждении в интервале, лежащем ниже температуры минимума при



Рис. 1. Температурные зависимости скоростей продольного звука, снятые охлаждении (светлые символы) и нагреве (темные символы) монокристаллов La_{0.7-v} Pr_v Ca_{0.3}MnO₃.

охлаждении. Кривые $V_h(T)$ достигают минимума при более высокой температуре, чем кривые при охлаждении. С дальнейшим ростом температуры наблюдается возрастание скорости звука. При одной и той же температуре скорость звука при нагреве меньше скорости звука при охлаждении. Температурный гистерезис наблюдается на кривых V(T) при температурах выше температуры Кюри T_c . Протяженность гистерезиса по температуре растет с ростом концентрации празеодима. При нагреве от 300 до 380 К для образца $La_{0.4}Pr_{0.3}Ca_{0.3}MnO_3$ не удалось обнаружить резонанс составного вибратора. Дальнейшие измерения при нагреве стали возможными только выше 380 К. Из рис. 1 видно, что кривые $V_h(T)$ и $V_c(T)$ выше T_c отличаются друг от друга не только численными значениями, но и видом температурной зависимости.

На рис. 2 приведены кривые температурной зависимости внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ монокристаллов La_{0.7-y} Pr_yCa_{0.3}MnO₃ (y = 0, 0.2, 0.3), снятые при нагреве и охлаждении. Видно, что в области магнитного фазового перехода 1 рода при T_c наблюдаются острые пики внутреннего трения. В ферромагнитной области внутренние трения при нагреве $Q_h^{-1}(T)$ и охлажде-



Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения, измеренные при охлаждении (светлые символы) и нагреве (темные символы) монокристаллов La_{0.7-у} Pr_yCa_{0.3}MnO₃.



Рис. 3. "Частные петли" температурного гистерезиса скорости звука, снятые при охлаждении (светлые символы) и нагреве для монокристалла La_{0.5}Pr_{0.2}Ca_{0.3}MnO₃.



Рис. 4. Временна́я зависимость скорости звука для монокристалла $La_{0.4}Pr_{0.3}Ca_{0.3}MnO_3$ при T = 215 К. На вставке: Зависимость от цикла измерений кривых V(T), снятых при охлаждении (светлые символы) и нагреве (темные символы) для монокристалла $La_{0.4}Pr_{0.3}Ca_{0.3}MnO_3$.

нии $Q_c^{-1}(T)$ практически совпадают, а в парамагнитной области значения $Q_h^{-1}(T) > Q_c^{-1}(T)$ при одинаковых температурах. С дальнейшим повышением температуры кривые внутреннего трения при нагреве и охлаждении совпадают. Отметим, что для образца с y = 0.3 не удалось провести сравнение кривых в интервале (296–380) К.

Рис. З показывает "частные петли" температурного гистерезиса скорости продольных звуковых волн для монокристалла $La_{0.5}Pr_{0.2}Ca_{0.3}MnO_3$. Петля *1* получена следующим образом: вначале образец нагревался до 400 К и проводились измерения в режиме охлаждения от 400 до 297 К. Затем скорость звука измерялась при нагреве от 297 до 400 К и при охлаждении от 400 до 297 К. Петля *2* была получена таким образом: образец нагревался до 400 К, охлаждался до 77 К, нагревался

до 297 K, после чего измерения проведены в режиме охлаждения до 220 K и последующего нагрева до 297 K.

На рис. 4 показана временная зависимость скорости продольного звука V при T = 215 K для монокристалла La_{0.4}Pr_{0.3}Ca_{0.3}MnO₃. Исходное состояние было получено быстрым охлаждением образца от 400 K до указанной температуры. Зависимость скорости звука V от времени t хорошо описывается выражением $V(t) = A + B^* \exp(-t/t_0), A = 3988$ m/s, B = 16.2 m/s, время релаксации $t_0 = 99.6$ min. Вероятно, что временная эволюция свойств решетки наиболее существенна при нагреве в температурном интервале от 300 до 380 K, поскольку при этих температурах нам не удалось обнаружить резонанс составного вибратора

На вставке рис. 4 приведена для монокристалла La_{0.4}Pr_{0.3}Ca_{0.3}MnO₃ зависимость от цикла измерений кривых V(T), снятых при охлаждении и нагреве в температурном интервале от 290 до 190 К и обратно. Температура 290 К достигнута охлаждением от 400 К. Видно, что скорость звука V уменьшается с каждым последующим циклом измерений.

4. Обсуждение результатов

Исследованные монокристаллы La_{0.7-y} Pr_y Ca_{0.3}MnO₃ $(0 \le y \le 0.3)$ являются ферромагнетиками с магнитным фазовым переходом первого рода при температуре Кюри T_c . Замещение лантана празеодимом приводит к уменьшению температуры T_c и расширению интервала перехода, что указывает на значительный рост магнитных негомогенностей [9].

При переходе из ферромагнитного состояния в парамагнитное скорость звука в этих кристаллах уменьшается от ~ 10 до ~ 28% с ростом содержания празеодима от y = 0 до y = 0.3. Это свидетельствует о существенном изменении решеточных свойств. Хотя изменения типа кристаллической решетки не происходит, такой фазовый переход является в большей степени магнитоструктурным, чем чисто магнитным.

Согласно результатам нейтронографических исследований [5] в поликристалле La_{0.35}Pr_{0.35}Ca_{0.3}MnO₃ имеет место следующая последовательность фазовых переходов $T_M < T_c < T_O$. Орбитальное (и возможно, зарядовое) упорядочение наблюдается при температуре $T_O \sim 200$ K, предшествующее ферромагнитному переходу Т_с. При переходе в насыщенную ферромагнитную фазу с высокой проводимостью при *T_M* ~ 150 К происходит "плавление" орбитального упорядочения и наблюдается значительное изменение параметра решетки а, сопровождаемое скачком объема ~ 0.15%. В работе [6] в монокристалле $La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO_3$ с $y \sim 0.35$ также обнаружена зарядово-упорядоченная диэлектрическая фаза СО при $T_{\rm CO} \sim 200 \, {\rm K}$. В отличие от данных в [5], в этой работе утверждается наличие, кроме СО фазы, другой диэлектрической фазы ниже T_{CO}, которая не проявляет зарядового упорядочения. Внутри этой последней фазы имеет место переход от парамагнитного состояния к ферромагнитному при температуре Кюри T_C .

Анализ кривых $V_c(T)$ (рис. 1) допускает, что предложенная в [5] последовательность фазовых переходов может иметь место и в исследованных нами монокристаллах. Тогда следует, что для монокристалла La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ $T_O \sim 238$ K, $T_c \sim 227$ K и $T_M \sim 222$ K; для La_{0.5}Pr_{0.2}Ca_{0.3}MnO₃ $T_O \sim 218$ K, $T_c \sim 190$ K и $T_M \sim 180$ K, а для La_{0.4}Pr_{0.3}Ca_{0.3}MnO₃ $T_O \sim 187$ K, $T_c \sim 148$ K и $T_M \sim 136$ K. Сильное изменение скорости звука при T_M , по-видимому, обусловлено скачком объема кристалла [5]. Отметим, что острые пики внутреннего трения наблюдаются на $Q_c^{-1}(T)$ при T_M .

Кривые скорости звука, измеренные при нагреве и охлаждении, значительно отличаются друг от друга. Температурные зависимости скорости звука и внутреннего трения демонстрируют протяженный температурный гистерезис. Температурный интервал гистерезиса растет с ростом концентрации празеодима. "Частные петли" температурного гистерезиса V(T) (рис. 3) и временные зависимости скорости звука (рис. 4) наблюдаются в монокристаллах выше области магнитного перехода при T_c . Указанные особенности являются проявлением негомогенности парамагнитного состояния.

Следует отметить, что гистерезис в парамагнитной области ранее не наблюдался при изучении кинетических свойств в $La_{1-y}Pr_yCa_{2/3}MnO_3$ [4], а также температурных зависимостей электросопротивления и магнитной восприимчивости в манганите $(La,Pr)_{5/8}Ca_{3/8}MnO_3$ [6]. Наличие температурного гистерезиса скорости звука и внутреннего трения указывает на сосуществование различных кристаллических фаз в парамагнитной области.

В работе [8] для объяснения гистерезисных и релаксационных свойств в парамагнитной области в монокристаллах $La_{0.7-y}Pr_yCa_{0.3}MnO_3$ ($0 \le y \le 0.3$) предполагается наличие наряду с ферромагнитной металлической фазой (F фаза) двух диэлектрических фаз P₁ и P₂ выше температуры Кюри. Фаза P₁ считается орбитально упорядоченной и равновесной только внутри узкого температурного интервала вблизи области магнитного перехода. При высоких температурах фаза P₂ становится равновесной и орбитально-разупорядоченной, а фаза P₁ метастабильной. Предполагается, что скорость звука в этих фазах подчиняется неравенству $V_{P1} < V_{P2} < V_F$. При охлаждении от 400 К до То образец содержит только P_2 фазу. Переход $P_2 \rightarrow P_1$ начинается при T_O резким уменьшением скорости звука до минимального значения, затем скорость звука круто возрастает в результате перехода в ферромагнитное состояние.

Переход от ферромагнитного в парамагнитное состояние происходит в два этапа. Вначале имеет место переход от фазы F к фазе P_1 и сопровождается крутым уменьшением скорости звука. Затем происходит переход $P_1 \rightarrow P_2$, сопровождающийся возрастанием скорости звука. Однако включения P_1 фазы существуют в матрице P_2 при $T > T_0$. При возрастании температуры объем этих включений уменьшается и разность между V_h и V_c уменьшается.

В парамагнитной области внутреннее трение, измеренное при охлаждении от 400 К ниже, чем измеренное

при нагреве. Этот результат согласуется с предположением, что образец содержит только P_2 фазу при охлаждении от 400 K до T_O .

Факторы, которые благоприятствуют стабилизации включений P_1 фазы в P_2 матрице могут исходить от упругих напряжений, на наличие которых в манганитах $La_{1-x-y}Pr_yCa_xMnO_3$ указано в работах [12,13]. Для объяснения сосуществования негомогенностей разного масштаба в этих работах предложена модель структурного фазового расслоения, согласно которой фаза с решеточными искажениями является диэлектрической, а без решеточных искажений — металлической. Сосуществование разных электронных фаз предполагается структурным по происхождению. Конкуренция между сосуществующими фазами обуславливает появление локальных метастабильных состояний, которые проявляют себя, например, в эффектах, зависимых от времени.

Большая структурная анизотропия происходит от янтеллеровских искажений [12]. Искаженные октаэдры могут образовывать специфические структуры, часто рассматриваемые как зарядовое и орбитальное упорядочение. Согласно [14] упругие взаимодействия в случае анизотропных ян-теллеровских ионов могут создавать негомогенные структуры со специфическим орбитальным упорядочением.

В исследованных нами монокристаллах сосуществование предполагаемых нами орбитально-упорядоченной фазы P₁ и орбитально-разупорядоченной фазы P₂ наблюдается в диэлектрическом состоянии при температурах выше температуры магнитного упорядочения, поэтому магнитные механизмы играют здесь незначительную роль. Тем не менее упругие свойства проявляют особенности, наблюдаемые в области магнитного упорядочения для структурного фазового расслоения, а именно, гистерезисные и релаксационные явления. Можно предположить, что орбитально-упорядоченная фаза является фазой с упругими напряжениями, а орбитально-разупорядоченная фаза — фазой без упругих напряжений. В парамагнитной области при высоких температурах в монокристаллах La_{0.7-у} Pr_yCa_{0.3}MnO₃ с $(0 \le y \le 0.3)$ не наблюдается орбитальное упорядочение. Согласно [15] орбитально-разупорядоченная фаза является фазой с более высокой симметрией, где орбитальное вырождение не снято.

Расширение температурного интервала гистерезиса скорости звука в парамагнитной области с ростом концентрации празеодима подтверждает результаты [12] о содействии малых ионов празеодима сохранению решеточных искажений в кристалле. Этим можно объяснить сосуществование возникающей при нагреве орбитальноупорядоченной фазы P_1 с упругими напряжениями с орбитально-разупорядоченной фазой Р2 без упругих напряжений.

5. Заключение

Установлено, что замещение лантана празеодимом в монокристаллах $La_{0.7-y}Pr_yCa_{0.3}MnO_3$ с $(0 \le y \le 0.3)$ приводит к значительному уменьшению скорости звука.

Сильная связь магнитных и решеточных свойств показывает, что фазовый переход первого рода при T_c является не чисто магнитным, а магнитоструктурным.

В парамагнитной области в монокристаллах $La_{0.7-y}Pr_yCa_{0.3}MnO_3$ с ($0 \le y \le 0.3$). обнаружен протяженный температурный гистерезис скоростей продольного звука и внутреннего трения, что свидетельствует о неоднородности их парамагнитного состояния.

Структурное фазовое расслоение, по-видимому, является преобладающей причиной негомогенного парамагнитного состояния монокристаллов $La_{0.7-y}Pr_yCa_{0.3}MnO_3$ с $(0 \le y \le 0.3)$.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность Н.Г. Бебенину за плодотворное сотрудничество.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме "Спин" № АААА-А18-118020290104-2.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- R.I. Zainullina, N.G. Bebenin, V.V. Ustinov, Ya.M.Mukovskii, D.A. Shulyatev. Phys. Rev. B 76, 014408 (2007).
- [2] A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, F. Fischer, L. Keller, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, N.A. Babushkina. Phys. Rev. B 64, 024420 (2001).
- [3] Y. Tokura. Rep. Prog. Phys. 69, 797 (2006).
- [4] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong. Nature 399, 560 (1999).
- [5] А.М. 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, 9, 672 (1998).
- [6] V. Kiryukhin, B.G. Kim, V. Podzorov, S.-W. Cheong, T.Y. Koo, J.P. Hill, I. Moon, Y.H. Jeong. Phys. Rev. B 63, 024420 (2000).
- [7] Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, В.В. Устинов, Я.М. Муковский. ФММ 114, 427 (2013).
- [8] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Устинов. ФТТ **58**, 288 (2016).
- [9] N.G. Bebenin, R.I. Zainullina, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii. JMMM 354, 76 (2014).
- [10] D. Shulyatev, S. Karabashev, A. Arsenov, Ya. Mukovskii, S. Zverkov. J. Crys. Growth. 237–239, 810 (2002).
- [11] H.J. McSkimin. In: Physical Acoustics. Principles and Methods / Ed. W.P. Mason Academic Press. N.Y.–London. V. 1. Pt. A. P. 272 (1964). [Г. Мак-Скимин. В кн.: Физическая акустика. Методы и приборы ультразвуковых исследований / Под ред. У. Мазона. Мир, М. (1966). Т. 1А. С. 327].
- [12] M. Uehara, S.-W. Cheong. Europhys. Lett. 52, 6, 674 (2000).
- [13] K.H. Ahn, T. Lookman, A.R. Bishop. Nature **428**, 401 (2004).
- [14] D.I. Khomskii, K.I. Kugel. Europhys. Lett. 55, 2, 208 (2001).
- [15] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. УФН 136, 4, 621 (1982).

Редактор Т.Н. Василевская