

## ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В La-Pt МАНГАНИТАХ И ЕГО ЭВОЛЮЦИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

И.Ф.Волошин<sup>1)</sup>, А.В.Калинов, С.Е.Савельев, Л.М.Фишер, Н.А.Бабушкина<sup>†</sup>,  
Л.М.Белова<sup>†</sup>, Д.И.Хомский<sup>□,\*</sup>, К.И.Кугель<sup>†</sup>

Государственный научный центр "Всероссийский электротехнический институт"  
111250 Москва, Россия

<sup>†</sup>Российский научный центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия

<sup>□</sup>University of Groningen, 9747AG Groningen, The Netherlands

\*Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, 117924 Москва, Россия

<sup>†</sup>Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН  
127412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 ноября 1999 г.

После переработки 29 декабря 1999 г.

Изучено влияние магнитного поля  $H$  на сопротивление  $\rho$  и магнитный момент  $M$  керамических образцов  $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  с различным содержанием изотопов кислорода  $^{16}O$  и  $^{18}O$ . Поведение  $\rho(H)$  и  $M(H)$  характеризуется необычной "смещенной" петлей гистерезиса и медленной релаксацией на некоторых ее участках. Наблюдаемые эффекты интерпретируются в рамках модели, учитывающей сосуществование областей ферромагнитного металла и антиферромагнитного диэлектрика и их эволюцию во внешнем магнитном поле.

PACS: 72.60.+g, 75.30.Vn

Манганиты характеризуются сильным взаимодействием электронной, решеточной и спиновой подсистем, приводящим к разнообразным фазовым переходам и различным типам упорядочения. Наблюдаются переходы металл – диэлектрик, структурные переходы, различные типы магнитного, орбитального и зарядового упорядочения. Появляется все больше теоретических [1–3] и экспериментальных [4–6] свидетельств того, что в манганитах могут существовать неоднородные состояния и фазовое расслоение. Одной из наиболее удобных для исследования эффектов, связанных с фазовым расслоением, оказывается система  $(La_{1-y}Pr_y)_{1-x}Ca_xMnO_3$ . При изменении относительного содержания La и Pr при фиксированной концентрации Ca происходит переход между ферромагнитной (FM) и зарядово упорядоченной (CO) фазами [7], вблизи которого эта система может оказаться неустойчивой относительно фазового расслоения. Такой переход детально обсуждался в ряде недавних публикаций [8–10]. В частности, было обнаружено, что при  $x = 0.3$  вблизи критического значения концентрации Pr ( $y = 0.75$ ) переход между FM и CO состояниями может быть вызван даже изотопным замещением  $^{16}O$  на  $^{18}O$  [8]. С помощью нейтронографических измерений было показано [10], что состав с  $^{16}O$  ведет себя как антиферромагнетик ниже  $T_N = 150$  K, а при дальнейшем понижении температуры антиферромагнитное (AF) поведение сменяется ферромагнитным, начиная с  $T_C = 120$  K. В то же время, образец с  $^{18}O$  остается антиферромагнитным вплоть до самых низких

<sup>1)</sup> e-mail: voloshin@vei.ru

температур. Особенности поведения этой системы (медленная релаксация, нелинейные вольт-амперные характеристики [9], сосуществование FM и AF рефлексов на нейтронограммах [10]) свидетельствуют о возможности фазового расслоения в этой области концентраций. Недавние исследования манганитов методом сканирующей туннельной микроскопии непосредственно продемонстрировали наличие неоднородных состояний вблизи перехода диэлектрик – металл [6].

В данной работе исследовались магнитные и электрические свойства системы  $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , содержащей либо  $^{16}\text{O}$ , либо  $^{18}\text{O}$ . В образцах обоих изотопных составов с качественно различными магнитными свойствами наблюдались необычные “смещенные” петли гистерезиса на зависимостях магнитного момента и сопротивления от магнитного поля, а также медленная релаксация  $M$  и  $\rho$ . Представленные результаты интерпретируются в рамках кинетической модели, учитывающей сосуществование областей FM металла и AF диэлектрика, а также термоактивированные переходы между этими состояниями.

Измерения проводились на керамических образцах  $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  прямоугольной формы размером  $1 \times 1 \times 8$  мм и на порошках того же состава. Все эти образцы имели либо природный изотопный состав по кислороду (в основном  $^{16}\text{O}$ ), либо около 80 ат. %  $^{18}\text{O}$ . Подробности процедуры приготовления и некоторые характеристики этих образцов описаны в [8, 10].

Магнитный момент  $M$  измерялся с помощью вибрационного магнитометра в полях  $H$  до 50 кЭ. В случае спеченных образцов одновременно измерялось их сопротивление  $\rho$  по четырехконтактной схеме. Контроль температуры (4.2–300 К) осуществлялся с помощью термопары, прикрепленной к образцу. Изотермы  $M(H)$  и  $\rho(H)$  измерялись после охлаждения образца в нулевом поле. Типичные кривые для образцов с  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  приведены соответственно на рис. 1а и 1б. Магнитный момент на этих рисунках представлен в относительных единицах  $M(H)/M^*$ , где  $M^* = M(H = 50 \text{ кЭ}, T = 4.2 \text{ К})$ , то есть  $M^*$  близок к моменту насыщения. На рисунках представлены кривые двух типов – первичные кривые, отвечающие первому вводу поля, и кривые, установившиеся после первого полуцикла, которые сохранялись в последующих циклах.

Вне зависимости от изотопного состава можно выделить три температурных интервала, отличающихся топологией кривых  $M(H)$  и  $\rho(H)$ . При низких температурах ( $T < T_1$ ) практически отсутствует гистерезис установившихся кривых, однако наблюдается их заметное отличие от первичной кривой. Это отличие существенно больше в образцах с  $^{18}\text{O}$  и особенно ярко проявляется на кривых  $\rho(H)$ , где изменение сопротивления достигает нескольких порядков и носит перколяционный характер. С повышением температуры ( $T_1 < T < T_2$ ) происходит качественное изменение кривых. На установившихся кривых  $\rho(H)$  и  $M(H)$  возникает “смещенный” гистерезис в интервале полей  $H_{d1} < |H| < H_{d2}$ . Однако отличие первичной кривой от установившихся сохраняется. При дальнейшем увеличении температуры ( $T > T_2$ ) исчезает отличие первичной кривой от установившейся петли смещенного гистерезиса, а сама петля сдвигается в большие поля. Различия в эволюции зависимостей  $M(H)$  и  $\rho(H)$  с температурой для образцов разного изотопного состава сводятся лишь к сдвигу характерных температур и магнитных полей, в которых проявляется та или иная особенность. В частности, для образцов с  $^{16}\text{O}$  температуры  $T_1 \approx 80 \text{ К}$ ,  $T_2 \approx 120 \text{ К}$ , тогда как для  $^{18}\text{O}$  значения  $T_1 \approx 40 \text{ К}$ ,  $T_2 \approx 80 \text{ К}$ . Все упомянутые выше характерные

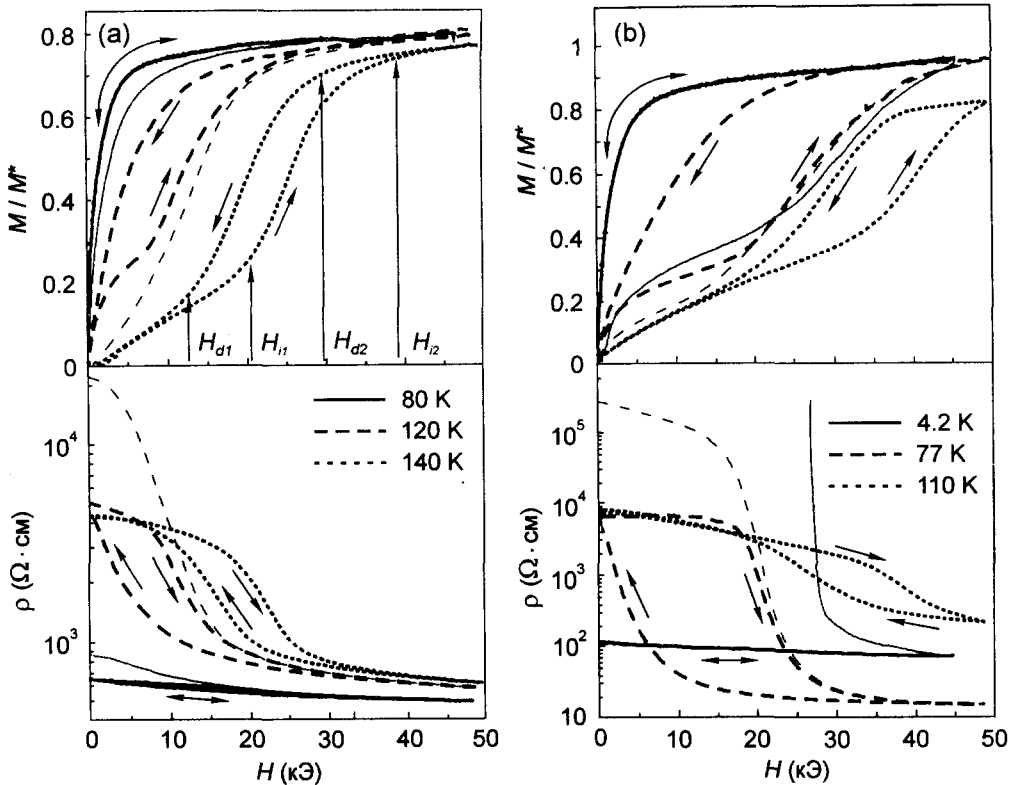


Рис.1. Намагниченность  $M(H)/M^*$  и удельное сопротивление  $\rho(H)$  керамических образцов  $^{16}\text{O}$  (a) и  $^{18}\text{O}$  (b). Тонкие линии соответствуют первичному вводу поля. Параметры  $M^*$ ,  $H_i$  и  $H_d$  определены в тексте

черты поведения намагниченности проявляются и для порошков. Это также указывает на то, что изучаемые в данной работе эффекты являются внутренним свойством рассматриваемых веществ, а не связаны со структурой конкретных образцов. Похожее поведение намагниченности и сопротивления наблюдалось в манганитах [11, 12] и других системах [13].

В области смещенного гистерезиса в интервале полей  $H_{i1} < H < H_{i2}$  и  $H_{d1} < H < H_{d2}$  намагниченность и сопротивление испытывали заметную релаксацию. Эта релаксация на временах порядка  $10^2$  с имела логарифмический характер. В качестве примера на рис.2 приведена петля, которая была записана при достаточно быстром изменении внешнего магнитного поля с остановками в точках 1, 2, 3, 4. Видно, что для точек 1, 3, не попадающих в указанные выше интервалы полей, релаксация практически отсутствует. Она ярко проявляется в точках 2 и 4, находящихся в областях  $H_{i1} < H < H_{i2}$  и  $H_{d1} < H < H_{d2}$ , соответственно.

Наблюдаемое поведение  $M(H)$  и  $\rho(H)$  находит естественное объяснение в рамках картины сосуществования областей FM металлической и AF диэлектрической фаз. В такой картине предполагается, что свободная энергия системы как функция локальной намагниченности имеет минимумы, отвечающие AF и FM состояниям

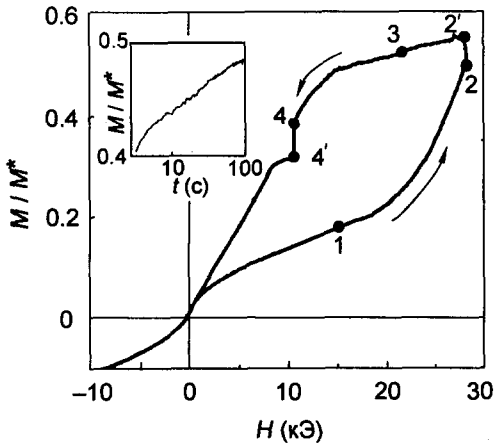


Рис.2. Петля намагничивания порошка  $^{18}\text{O}$ , полученная при  $dH/dt \approx 10$  кЭ/мин с паузами ( $dH/dt = 0$ ) длительностью 100 с в характерных областях, отмеченных точками. На “пологих” участках смещенной петли, например, в точках 1, 3, величина  $M(t) \approx \text{const}$ , тогда как на участках с большей крутизной наблюдается релаксация, представленная вертикальными участками (2, 2') и (4, 4'). Температура 78 К. На вставке показана зависимость намагниченности от времени после резкого изменения поля от 0 до 28 кЭ

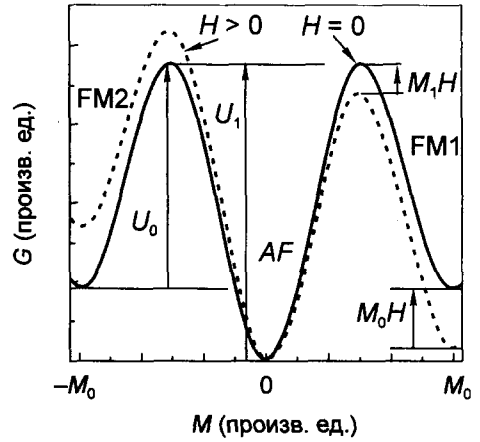


Рис.3. Схематическая зависимость потенциала Гиббса  $G$  от намагниченности  $M$  при  $H = 0$  (сплошная кривая) и  $H > 0$  (штриховая кривая). Минимумы отвечают антиферромагнитному (AF) состоянию и ферромагнитному (FM) с разными направлениями локальной намагниченности (FM1, FM2)

(см. рис.3). Изменение концентрации той или иной фазы связано с температурно-активированными переходами. Этот подход активно использовался для качественной интерпретации смещенного гистерезиса  $\rho(H)$  и эффектов релаксации (см., например, [4, 12, 14]), однако математическое описание этих процессов долгое время отсутствовало. В [15] была предложена система кинетических уравнений, описывающая изменения концентраций FM фазы с локальной намагниченностью  $M_0$ , ориентированной по полю,  $C_{\uparrow\uparrow}$ , и против него,  $C_{\downarrow\downarrow}$ , и AF фазы  $C_{\uparrow\downarrow}$ . Эта система уравнений была успешно применена для описания статических и релаксационных зависимостей намагниченности  $M = M_0(C_{\uparrow\uparrow} - C_{\downarrow\downarrow}) = M_0 \Delta C_F$  и сопротивления, зависящего от полной концентрации FM фазы  $C_F = C_{\uparrow\uparrow} + C_{\downarrow\downarrow}$ . Для описания смещенного гистерезиса оказывается принципиально важным учесть зависимость от поля  $H$  энергетических барьеров  $U_{\uparrow\downarrow}^{\uparrow\uparrow}$  и  $U_{\uparrow\downarrow}^{\downarrow\downarrow}$ , определяющих вероятности переходов из AF в соответствующие FM состояния (в [15] эта зависимость не учитывалась). Такой учет приводит к изменению высоты барьеров. Действительно, можно полагать, что глубина AF минимума свободной энергии (рис.3) в первом приближении меняться не будет, тогда как глубина FM минимума с моментом, направленным в ту же сторону, что и  $H$ , изменится на величину  $M_0 H$ . Кроме того, высота барьера, разделяющего эти состояния, уменьшится на некоторую величину  $M_1 H$  ( $M_1 < M_0$ ). Таким образом, высота барьера для перехода из AF в FM понизится, а для обратного перехода возрастет. В результате для этих барьеров получим  $U_{\uparrow\downarrow}^{\uparrow\uparrow} = U_0 + (M_0 - M_1)H$ ,  $U_{\uparrow\downarrow}^{\downarrow\downarrow} = U_1 - (M_0 - M_1)H$ ,  $U_{\uparrow\downarrow}^{\uparrow\downarrow} = U_0 - (M_0 - M_1)H$ ,  $U_{\uparrow\downarrow}^{\downarrow\uparrow} = U_1 + (M_0 - M_1)H$ , где  $U_0$  и  $U_1$  – соответствующие барьеры при  $H = 0$ . Для переходов между различными

состояниями можно записать следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial C_{\uparrow\uparrow}}{\partial \tau} = -\exp\left(-\frac{U_{\uparrow\uparrow}^{\uparrow\downarrow}}{T}\right) C_{\uparrow\uparrow} - \exp\left(-\frac{U_{\uparrow\uparrow}^{\downarrow\downarrow}}{T}\right) C_{\uparrow\uparrow} + \exp\left(-\frac{U_{\uparrow\downarrow}^{\uparrow\downarrow}}{T}\right) C_{\uparrow\downarrow} + \exp\left(-\frac{U_{\downarrow\downarrow}^{\uparrow\downarrow}}{T}\right) C_{\downarrow\downarrow},$$

где  $\tau$  – безразмерное время. Второе уравнение получается простой заменой индексов  $\uparrow\uparrow$  на  $\downarrow\downarrow$  и наоборот. Концентрацию АФ фазы можно найти из условия нормировки  $C_{\uparrow\uparrow} + C_{\downarrow\downarrow} + C_{\uparrow\downarrow} = 1$ .

Полученная линейная система уравнений позволяет рассчитать собственные времена  $\tau_1(H, T)$ ,  $\tau_2(H, T)$  и найти стационарные решения  $C_F^{st}$ ,  $\Delta C_F^{st} = \text{th}(M_0 H/T) C_F^{st}$ . При разумном выборе параметров задачи время  $\tau_1$ , связанное с перемагничиванием ферромагнитных областей, оказывается много меньше  $\tau_2$  (см. также [15]). Второе время  $\tau_2$ , определяющее скорость релаксации при изменениях концентрации АФ фазы, дается формулой

$$\tau_2^{-1}(H) = 2 \exp(-U_1/T) \text{ch}(M_1 H/T) + \exp(-U_0/T) \frac{\text{ch}(M_1 H/T)}{\text{ch}(M_0 H/T)}. \quad (1)$$

Первое слагаемое в (1), связанное с переходами АФ → FM1, FM2, монотонно возрастает с  $H$ , а второе слагаемое, связанное с обратными переходами убывает с увеличением  $H$ . В результате зависимость  $\tau_2(H)$  оказывается немонотонной. Заметная релаксация наблюдается, если  $\tau_2$  порядка характерного времени измерений  $\tau^*$ . Вследствие немонотонности  $\tau_2(H)$  может существовать интервал полей  $H_d < H < H_i$ , внутри которого  $\tau^*/\tau_2 < 1$  и концентрация FM фазы замораживается (см. рис.4, сплошная кривая). Вне этого интервала система успевает отслеживать изменение внешнего поля и поддерживать равновесные значения  $C_F^{st}$  и  $\Delta C_F^{st}$ . Таким образом, при росте поля выше  $H_i$  система “размораживается” и концентрация быстро меняется от  $C_F^{st}(H_d)$  к  $C_F^{st}(H_i)$ . При обратном ходе магнитного поля FM фаза замораживается в точке  $H = H_i$  с  $C_F^{st}(H_i)$  и система удерживает эту концентрацию вплоть до  $H = H_d$ , где  $C_F$  скачком меняется до  $C_F^{st}(H_d)$ . Такая картина эволюции магнитных фаз объясняет гистерезис  $\rho(C_F(H))$  и  $M(H)$ . Чтобы объяснить отличия первичных кривых от установившихся и исчезновение смещенного гистерезиса при низких температурах достаточно проследить изменение  $\tau^*/\tau_2$  с температурой. Можно показать, что при понижении температуры ниже некоторого порогового значения  $T_f$  параметр  $\tau^*/\tau_2$  определяется зависимостью типа штриховой линии на рис.4. При температуре  $T < T_f$  система уже при  $H = 0$  оказывается замороженной с некоторой концентрацией  $C_F(0)$ , сформированной при охлаждении в нулевом поле. С увеличением магнитного поля до  $H = H_i$  концентрация FM фазы меняется от  $C_F(0)$  до  $C_F^{st}(H_i)$ . При дальнейшем циклировании внешнего поля в интервале  $-H_i < H < H_i$  концентрация FM фазы остается всегда фиксированной  $C_F(H_i) \neq C_F(0)$ , то есть первичная кривая никогда не повторяется, а гистерезис исчезает.

Для того чтобы описать наблюдающиеся логарифмическую релаксацию и форму петель гистерезиса, необходимо учесть возможный разброс барьеров (например, так, как это делалось в [15]). Это приведет к разбросу значений полей:  $H_{i1} < H_i < H_{i2}$  и  $H_{d1} < H_d < H_{d2}$ . Предполагалось, что высоты барьеров  $U_0$  и  $U_1$  распределены равномерно в некоторых фиксированных интервалах. Границы этих интервалов выбирались таким образом, чтобы при  $T = 0$  реализовалось АФ основное состояние. Расчеты зависимостей  $C_F(H)$  и  $M(H)$  с учетом разброса высоты барьеров

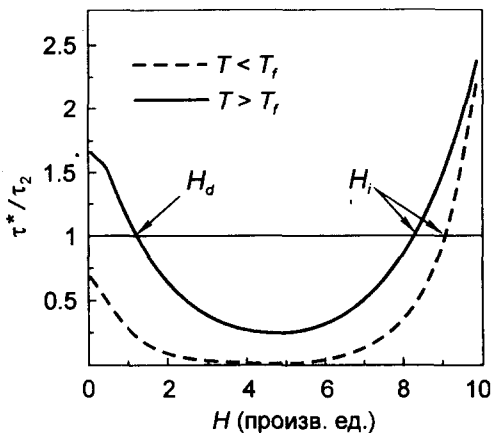


Рис.4. Зависимость от магнитного поля отношения  $\tau^*/\tau_2$  при двух значениях температуры

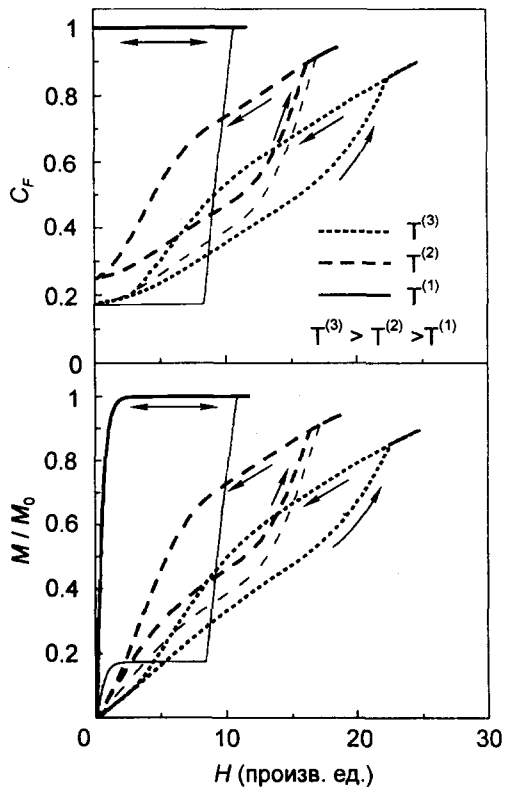


Рис.5. Рассчитанные зависимости полной концентрации  $C_F$  ферромагнитной фазы и намагниченности  $M$  от магнитного поля для набора параметров, отвечающих различным режимам намагничивания (см. рис.1). Тонкие линии, как и на рис.1, соответствуют первому вводу поля

приведены на рис.5. В рамках модели удается качественно объяснить и релаксационные эффекты, наблюдаемые в эксперименте. Очевидно, что заметная релаксация концентрации фаз и, соответственно, релаксация  $M$  и  $\rho$  должны происходить при  $\tau^*/\tau_2 \approx 1$ , то есть в интервалах полей  $H_{d1} < H < H_{i2}$  и  $H_{d1} < H < H_{d2}$ .

Подводя итог, следует отметить, что наблюдаемые в эксперименте аномалии статических и релаксационных характеристик в смешанных La-Pg манганитах удается объяснить с помощью простой феноменологической модели, учитывающей фазовое расслоение в этой системе. Можно полагать, что развитая модель окажется полезной для предсказания и интерпретации новых эффектов в материалах с колоссальным магнитосопротивлением.

Работа поддерживалась ИНТАС (гранты # 97-0963 и # 97-11954), Российско-голландской программой научного сотрудничества, Фондом фундаментальных исследований Нидерландов (FOM) и европейской программой OXSEN. Авторы благодарны В.А. Ямпольскому за полезные обсуждения.

1. Э.Л.Хараев, УФН **166**, 833 (1996).
2. A.Moreo, S.Yunoki, and E.Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999).
3. M.Yu.Kagan, D.I.Khomskii, and M.V.Mostovoy, *Europ. Phys. J.* **B12**, 217 (1999).
4. H.Kuwahara, Y.Tomioka, A.Asamitsu et al., *Science* **270**, 961 (1995).
5. M.Uehara, S.Mori, C.H.Chen, and S.-W.Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
6. M.Fäth, S.Freisem, A.A.Menovsky et al., *Science*, **285**, 1540 (1999).
7. H.Y.Hwang, S.-W.Cheong, P.G.Radaelli et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1996).
8. N.A.Babushkina, L.M.Belova, O.Yu.Gorbenko et al., *Nature* **391**, 159 (1998); *J. Appl. Phys.* **83**, 7369 (1998).
9. N.A.Babushkina, L.M.Belova, D.I.Khomskii et al., *Phys. Rev.* **B59**, 6994 (1999).
10. A.M.Balagurov, V.Yu.Pomjakushin, D.E.Sheptyakov et al., *Phys. Rev.* **B60**, 383 (1999).
11. H.Kuwahara, Y.Morimoto, Y.Tomioka et al., *Phys. Rev.* **B56**, 9386 (1997).
12. M.Tokunaga, N.Miura, Y.Tomioka, and Y.Tokura, *Phys. Rev.* **B60**, 6219 (1999).
13. I.Chiorcu, W.Wernsdorfer, A.Müller et al., cond-mat/9911180.
14. A.Anane, J.-P.Renard, L.Reversat et al., *Phys. Rev.* **B59**, 77 (1999).
15. L.M.Fisher, A.V.Kalinov, S.E.Savel'ev et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 9769 (1998).