

УДК 538.22;537.312.8

## СПОНТАННЫЕ И ИНДУЦИРОВАННЫЕ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

В. Ю. Иванов, А. А. Мухин, А. С. Прохоров, Ю. Ф. Попов<sup>1</sup>, А. М. Кадомцева<sup>1</sup>,  
Г. П. Воробьев<sup>1</sup>, К. И. Камилов<sup>1</sup>, Е. П. Красноперов<sup>2</sup>, А. М. Балбашов<sup>3</sup>

*Исследованы электросопротивление и намагниченность монокристаллического соединения  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , в том числе в сильных статических и импульсных магнитных полях. Показано, что в отсутствие магнитного поля при понижении температуры соединение переходит из парамагнитного в локально зарядово упорядоченное состояние при  $T_1 \approx 220 \text{ K}$  и в антиферромагнитное А-типа при  $T_2 \approx 175 \text{ K}$ . Под действием сильных магнитных полей при низких температурах индуцируется переход в ферромагнитное проводящее состояние. Определена фазовая  $T$ - $H_{cr}$  диаграмма  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .*

Среди разнообразных соединений замещенных манганитов  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  ( $R$  – редкоземельный элемент;  $A$  –  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ , ...) особый интерес представляют соединения с  $x = 0.5$ , поскольку именно в них обнаружены состояния с различными типами магнитного, орбитального, а также зарядового упорядочения. При изменении температуры и под действием магнитного поля в соединениях  $R_{0.5}A_{0.5}\text{MnO}_3$  происходят множественные спонтанные и индуцированные фазовые переходы со сменой характера упорядочения, зачастую сопровождаемые изменением электрической проводимости на несколько порядков величины [1 – 2].

<sup>1</sup>МГУ им. М. В. Ломоносова.

<sup>2</sup>РНИЦ Курчатовский институт.

<sup>3</sup>Московский энергетический институт.

В соединениях  $R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$  с увеличением атомного номера  $R(La \rightarrow Sm)$  и переходом от  $Sr$  к  $Ca$  происходит уменьшение среднего размера катионного радиуса и толеранс-фактора, а, следовательно, и ширины зоны проводимости, что ведет к усилению эффектов локализации и, как следствие, переходу от ферромагнитного ( $\Phi$ ) упорядочения к антиферромагнитному ( $A\Phi$ ) и зарядовому упорядочениям. Магнитные поля подавляют слабомагнитные низкопроводящие состояния и индуцируют проводящие  $\Phi$  состояния при  $H_{cr} = 65 - 630$  кЭ [1 - 3].

По величине толеранс-фактора  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  находится между  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  и  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ , т.е. для данного соединения можно ожидать свойств, промежуточных между  $\Phi$  упорядоченным металлом и  $A\Phi$  зарядово упорядоченным полупроводником. В литературе данные по  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  практически отсутствуют. Лишь в работе [4] для поликристаллических образцов было получено, что при понижении температуры в районе 160 К возникает зарядовое упорядочение, которое, однако, носит не дальний, а локальный характер. При дальнейшем понижении температуры устанавливается  $\Phi$  порядок с существенно меньшей, чем для соединений  $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$  с  $x < 0.5$ , спонтанной намагниченностью  $\mu \sim 2\mu_B$ . В то же время наши измерения магнитных свойств монокристаллических образцов  $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$  показали, что ярко выраженные  $\Phi$  свойства, присущие соединениям с  $0.4 \leq x \leq 0.475$ , полностью пропадают в концентрационном интервале  $0.5 \leq x \leq 0.575$  [5, 6].

Данная работа посвящена более подробному исследованию электросопротивления и магнитных свойств монокристаллов  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ . Особое внимание уделено исследованию влияния на свойства кристаллов сильных магнитных полей: статических до 140 кЭ и импульсных до 250 кЭ, поскольку из сравнения с другими системами можно ожидать, что полей  $\sim 100 - 250$  кЭ будет достаточно для разрушения низкотемпературного немагнитного состояния и перевода системы в  $\Phi$  состояние.

**Методика эксперимента.** Монокристаллы выращивались методом зонной плавки с радиационным нагревом. Намагниченность в слабых полях до 14 кЭ в температурном интервале  $4.2 \leq T \leq 300$  К измерялась на вибрационном магнитометре, а в импульсных полях до 250 кЭ (с длительностью импульса порядка 20 мс) – индукционным методом. Электросопротивление измерялось четырехточечным методом на постоянном токе в интервале температур от 4.2 до  $\sim 1100$  К при  $H = 0$  и от 80 до 240 К в статических магнитных полях до 140 кЭ. Электрические контакты к образцам прикреплялись с помощью серебряной пасты. После изготовления контактов образцы нагревались до температуры  $\sim 400^\circ C$ , что позволяло существенно уменьшить контактное

сопротивление.

*Экспериментальные результаты.* 1. *Электросопротивление и намагниченность в слабых магнитных полях.* На рис. 1 сопоставлены температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma$ , измеренной в поле  $5.75 \text{ кЭ}$ , и электросопротивления  $\rho$  при  $H = 0$  и в статических магнитных полях до  $120 \text{ кЭ}$ . Обе зависимости имеют довольно необычный вид. Намагниченность (рис. 1а) при понижении температуры сначала возрастает, затем при  $T = T_1 \approx 220 \text{ K}$  достигает максимума и начинает резко уменьшаться при  $T_2 \approx 175 \text{ K}$ . Лишь при  $T \leq 60 \text{ K}$  наблюдается незначительный рост  $\sigma$  при понижении температуры. При этом кривые  $\sigma(H)$  практически линейны в полях до  $14 \text{ кЭ}$  во всем измеренном температурном интервале от  $4.2$  до  $290 \text{ K}$  (см. вставку на рис. 1а), что свидетельствует, в отличие от данных для поликристаллов [10], об отсутствии спонтанной намагниченности.

Еще более необычно поведение  $\rho(T)$  (рис. 1б). В целом зависимость имеет полупроводниковый характер, типичный для манганитов с достаточно большой степенью локализации, однако в районе  $T = T_2$  наблюдается локальный максимум, аналогичный обычно наблюдаемому в районе температуры Кюри. Заметим также, что кривые  $\rho(T)$  обладают гистерезисом порядка нескольких  $K$ . Ранее полупроводниковый характер зависимости  $\rho(T)$  наблюдался для монокристаллического  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  [7], в то время как у поликристаллического образца того же состава при низких температурах был отмечен металлический характер проводимости [8].

Анализ зависимостей

$$\rho \sim \exp(E_a/k_B T) \quad (1)$$

и

$$\rho/T \sim \exp(E_a/k_B T), \quad (2)$$

наблюдающихся для термоактивационного характера проводимости носителей через щель и малых поляронов в адиабатическом приближении соответственно, не дают удовлетворительного описания в достаточно широкой области температур. Однако, если рассматривать не очень широкие интервалы температур сразу ниже и выше максимума на кривых  $\rho(T)$ , мы получим резкое (в 5 – 7 раз) увеличение энергии активации  $E_a$  при возрастании температуры.

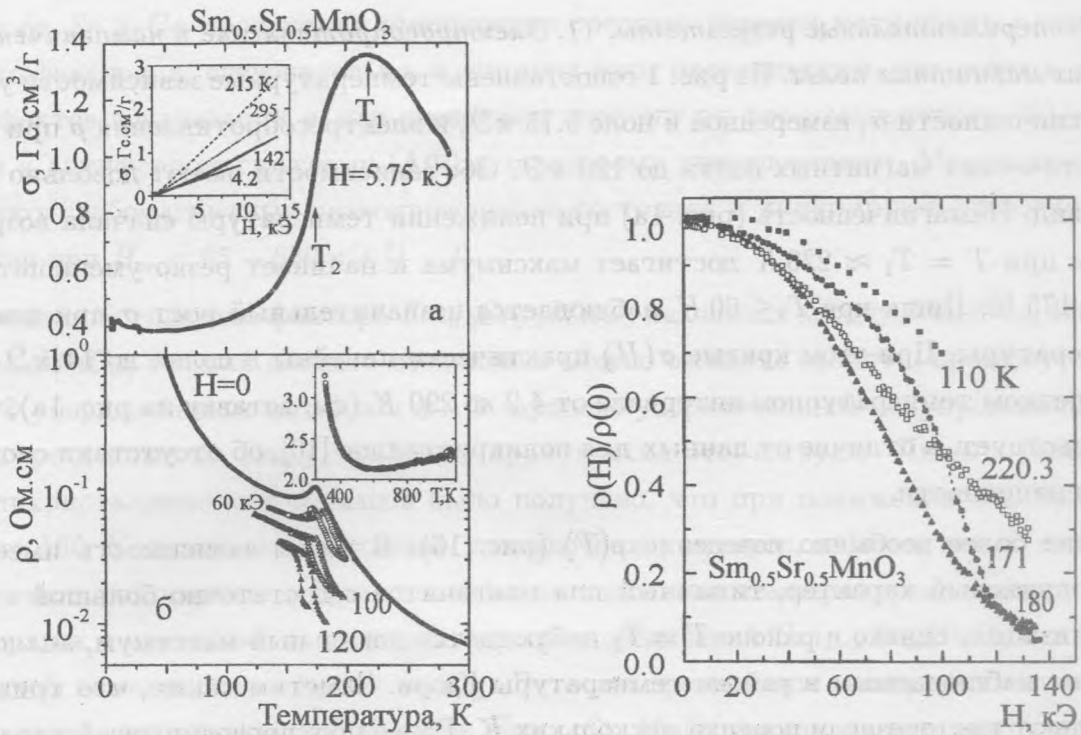


Рис. 1. Температурные зависимости: а) намагниченности  $\sigma$  в поле 5.75 кЭ, б) электросопротивления  $\rho$  в нулевом и фиксированных магнитных полях для монокристалла  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ . На вставках: а) зависимости намагниченности от магнитного поля при фиксированных температурах, б) электросопротивление при высоких температурах.

Рис. 2. Зависимости относительного электросопротивления  $\rho(H)/\rho(0)$  от величины магнитного поля  $H$  в монокристалле  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  при фиксированных температурах.

Чтобы лучше понять механизмы, определяющие температурную зависимость электросопротивления, мы провели измерение зависимости  $\rho(T)$  при более высоких температурах до  $\sim 1070\text{ K}$  (вставка на рис. 1б). Оказалось, что выше  $\sim 600\text{ K}$  электросопротивление начинает расти. Величина  $\rho$  в минимуме составляет  $\sim 2\text{ мОм}\cdot\text{см}$ , что сравнимо с величинами, полученными для других манганитов в области высоких температур. Интересно отметить, что в области достаточно высоких температур ( $T > 300\text{ K}$ ) зависимость  $\rho(T)$  хорошо описывается одной и той же формулой (2) и ниже и выше минимума сопротивления, т.е. механизм электропроводимости (малые поляроны) не изменяется при изменении знака температурного коэффициента сопротивления. Для  $E_a$  получено значение  $\sim 100\text{ мэВ}$ .



### 2. Влияние статических магнитных полей до 140 кЭ на электросопротивление.

На рис. 16 приведены фрагменты зависимостей  $\rho(T)$  вблизи  $T_2$ , измеренные в различных фиксированных полях. Как видно из рисунка, с увеличением поля локальный максимум на кривой  $\rho(T)$  подавляется, а вместо него появляется участок с достаточно резким падением сопротивления при повышении температуры. Гистерезис на кривых  $\rho(T)$  во всех полях сохраняется. Температура перехода из исходного состояния в состояние, реализуемое в сильных полях, смещается с ростом поля в сторону низких температур, однако полей до 120 кЭ явно недостаточно, чтобы проследить за характером этой зависимости и тем более индуцировать этот переход при низких температурах.

Весьма интересно поведение зависимостей  $\rho(H)$  при фиксированных температурах (рис. 2). Прежде всего электросопротивление убывает более чем на порядок в поле  $\sim 130$  кЭ в довольно широком интервале температур в районе  $T_2$ . Наличие такого большого магнитосопротивления в образце, не обладающем спонтанной намагниченностью, может быть вызвано индуцированным полем фазовым переходом. Действительно, зависимости  $\rho(H)$  при  $T < T_2$  имеют вид хотя и довольно размытого, но все-таки фазового перехода I рода с характерной точкой перегиба (кривая для 171 K на рис. 2). При  $T > T_2$  зависимость  $\rho(H)$  становится более плавной (рис. 2, 180 K). Наконец, при  $T > T_1$  перегиб практически исчезает (220.3 K, рис. 2).

### 3. Намагниченность в импульсных магнитных полях до 250 кЭ.

Сделанное выше предположение об индуцировании магнитным полем фазового перехода нашло полное подтверждение при измерении кривых намагничивания в импульсных магнитных полях до 250 кЭ. На рис. 3 приведены примеры зависимостей  $\sigma(H)$  при некоторых фиксированных температурах. Как видно из рисунка, при всех  $T < 220$  K на кривых  $\sigma(H)$  в  $H = H_{cr}$  наблюдается возрастание намагниченности: при  $T < T_2$  – скачкообразное, а при  $T > T_2$  – размытое. Величина намагниченности в  $H > H_{cr}$  при  $T > 100$  K достигает значений  $\sim 60$  Гс  $\cdot$  см<sup>3</sup>  $\cdot$  г или  $\sim 2.4$   $\mu_B$ , что меньше ожидаемого значения 3.5  $\mu_B$  для однородного  $\Phi$  упорядоченного состояния с равным количеством ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Однако при  $T < 100$  K полей в 250 кЭ оказалось недостаточно для полного насыщения намагниченности, поэтому вопрос о точном значении индуцированного магнитного момента при  $T \rightarrow 0$  остается открытым. Тем не менее очевидно, что магнитным полем индуцируется переход из слабомагнитного состояния в ферромагнитное.

По пороговым полям перехода в  $\Phi$  состояние была построена  $T$ - $H_{cr}$  фазовая диаграмма (вставка на рис. 3). Ее отличительной особенностью является то, что гистерезис  $H_{cr}$  в области низких температур не увеличивается, как это обычно наблюдалось для дру-

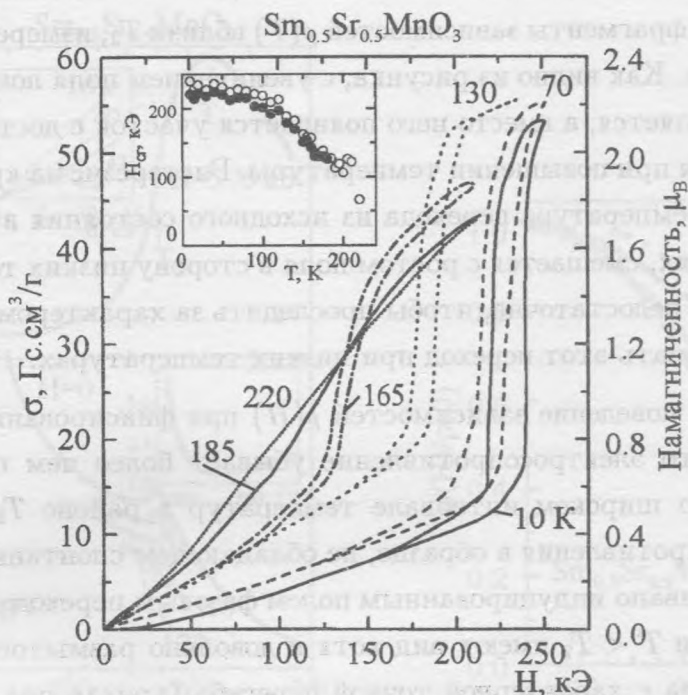


Рис. 3. Кривые намагничивания монокристалла  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  в импульсных магнитных полях при фиксированных температурах. На вставке: температурная зависимость критического магнитного поля. Символы  $\circ$  и  $\bullet$  соответствуют возрастанию и убыванию поля.

гих систем с  $x = 0.5$  [1, 2]. Сильное размытие переходов в области  $T > T_2$  затрудняет точное определение критических полей в этой области температур.

**Обсуждение и выводы.** Опираясь на обнаруженное в работе [10] локальное зарядовое упорядочение, можно предположить, что в соединении  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  при понижении температуры действительно возникают малые области с зарядовым упорядочением. Поскольку эти области когерентно не связаны, температура их возникновения размыта в некотором температурном интервале, что приводит к размытому максимуму на зависимостях  $\sigma(T)$  и отсутствию явных аномалий на зависимостях  $\rho(T)$  в этой области температур. За среднюю температуру возникновения зарядового упорядочения можно принять температуру максимума  $\sigma(T)$ , т.е.  $T_1 \approx 220$  K. То, что эта температура действительно является некоторой характерной температурой, подтверждается изменением вида зависимостей  $\sigma(H)$  и  $\rho(H)$ , которые имеют точку перегиба при  $T < 220$  K и не имеют при  $T \geq 220$  K. Такой характер кривых можно связать с разрушением магнитным полем зарядового упорядочения, что неоднократно наблюдалось для других ман-

ганитов. То, что полученное нами значение для температуры зарядового упорядочения выше приведенного в работе [4], так же как и отсутствие спонтанного Ф упорядочения при низких температурах, обусловлено какими-то специфическими особенностями монокристаллических образцов по сравнению с поликристаллическими, например, лучшей стехиометричностью по кислороду.

При дальнейшем понижении температуры в системе развивается, на наш взгляд, АФ упорядочение. Это происходит при  $T_2 \approx 175 \text{ K}$ , т.е. при температуре, при которой падение  $\sigma(T)$  происходит с максимальной скоростью, а на зависимости  $\rho(T)$  наблюдается максимум. Косвенным подтверждением этому является скачкообразный характер перехода к Ф состоянию в магнитном поле, наблюдавшийся при  $T < 170 \text{ K}$ , поскольку переход происходит теперь из когерентной структуры, обладающей дальним магнитным порядком. Скорее всего одновременно с разрушением АФ порядка разрушается и локальное зарядовое упорядочение, как это имеет место, например, в соединениях  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  при  $0.3 \leq x \leq 0.5$  [9].

По аналогии с другими соединениями типа  $R_{1-x}Sr_xMnO_3$  с  $x \approx 0.5$ , логично предположить, что АФ структура в  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  является структурой А-типа, т.е. состоящей из Ф слоев с противоположно направленными магнитными моментами в соседних слоях. Известно, что эта структура обладает высокой проводимостью внутри слоя и меньшей в перпендикулярном слое направлению [10]. Такой ярко выраженной анизотропии нам обнаружить не удалось, что связано и с отсутствием нейтронографических данных о направлении волнового вектора АФ структуры в  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ , и с технологическими трудностями получения бездвойникового кристалла. Тем не менее, уменьшение величины электросопротивления и значительное уменьшение энергии активации при АФ упорядочении косвенно подтверждает наличие именно АФ упорядочения А-типа.

Итак, проведенные исследования электросопротивления и намагниченности монокристаллического соединения  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ , в том числе в сильных статических и импульсных магнитных полях, позволили установить следующее:

1. При понижении температуры соединение испытывает следующую последовательность фазовых переходов: из парамагнитного в локально зарядово упорядоченное состояние при  $T_1 \approx 220 \text{ K}$  и в АФ А-типа при  $T_2 \approx 175 \text{ K}$ .
2. Сильные магнитные поля разрушают АФ порядок и зарядовое упорядочение и индуцируют переход в Ф состояние. Определена фазовая  $T-H_{cr}$  диаграмма  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ .

Авторы выражают благодарность А. Н. Кулямзиву за техническую помощь в проведении измерений в сильных статических магнитных полях. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (00-02-16500).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Tokura Y. and Tomioka Y. JMMM, **200**, 1 (1999).
- [2] Salamon M. B. and Jaime M. Rev. Mod. Phys., **73**, 583 (2001).
- [3] Respaud M., Llobet A., Frontera C., et al. Phys. Rev., **B61**, 9014 (2000).
- [4] Martin C., Maignan A., Hervieu M., and Raveau B. Phys. Rev., **B60**, 12191 (1999).
- [5] Ivanov V. Yu., Mukhin A. A., Travkin V. D., et al. Moscow International Symposium on Magnetism, MISM 2002, Book of Abstracts, p. 332 (2002).
- [6] Ivanov V. Yu., Mukhin A. A., and Balbashov A. M. The European Conference "Physics of Magnetism'02", Abstracts, p. 139, Poznań (2002).
- [7] Tomioka Y., Kuwahara H., Asamitsu A., et al. Appl. Phys. Lett., **70**, 3609 (1997).
- [8] Damay F., Nguyen N., Maignan A., et al. Solid State Commun., **98**, 997 (1996).
- [9] Tomioka Y., Asamitsu A., Kuwahara H., et al. Phys. Rev., **B53**, R1689 (1996).
- [10] Kuwahara H., Okuda T., Tomioka Y., et al. Phys. Rev. Lett., **82**, 4316 (1999).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 22 июля 2002 г.