

05,11

Упругие свойства монокристалла $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$

© Р.И. Зайнуллина¹, Н.Г. Бебенин¹, В.В. Устинов¹, Д.А. Шулятев²

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: Zainul@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 4 июля 2016 г.)

Приведены результаты исследования температурных зависимостей скорости продольных звуковых волн и внутреннего трения монокристалла $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ с температурой Кюри $T_C = 181$ К. Показано, что при понижении температуры переход из псевдокубической O^* в ян-теллеровскую O' -фазу происходит при $T \sim 254$ К, а возвратный переход из O' - в O^* -фазу — при $T \sim 84$ К. Установлено, что скорость звука и внутреннее трение в O' -фазе значительно меньше, чем в O^* -фазе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“ № 01201463330) при частичной поддержке проекта № 3.2076.2014/К госзадания Минобрнауки.

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44047.276

1. Введение

Система $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ отличается от других манганитов лантана тем, что в зависимости от концентрации кальция переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние может быть как первого, так и второго рода. На рис. 1 показана фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [1]. При $x < 0.2$ указанные манганиты испытывают структурные фазовые переходы между различными модификациями орторомбической $Pnma$ структуры. Одна из них (O') с параметрами решетки $\sqrt{b}/2 < c < a < b$ характеризуется сильными ян-теллеровскими искажениями кислородных октаэдров. Другая фаза O^* называется псевдокубической. В этой фазе искажения октаэдров более слабые и $\sqrt{b}/2 \sim c \sim a$, однако углы $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, как и в O' -фазе, заметно отличаются от 180° [2]. При охлаждении образцов с $x < 0.2$ происходит сначала переход из O^* - в ян-теллеровскую O' -фазу, затем следует магнитный переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное, а чуть ниже 100 К имеет место возвратный структурный переход из O' - в O^* -фазу, причем в низкотемпературной O^* -фазе имеет место зарядовое упорядочение.

Упругие свойства монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x < 0.2$ до сих пор не исследовались, хотя известно, что эти свойства являются чувствительными индикаторами структурных переходов и структурных неоднородностей. В настоящей работе приведены данные о температурных зависимостях скорости продольного звука и внутреннего трения в монокристалле $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ и показано, что переходы между O' - и O^* -фазами сопровождаются значительно более существенными изменениями упругих характеристик, чем при переходе между орторомбической и ромбоэдрическими фазами в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ манганитах.

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристалл с номинальным составом $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, выращенный методом плавающей зоны с радиационным нагревом [3,4], имел форму цилиндра диаметром ~ 4 мм и длиной ~ 40 мм. Для измерения упругих свойств был вырезан стержень 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 [5]. В качестве преобразователя использовались кварцевые вибраторы X-среза, возбуждающие продольные колебания. В работе

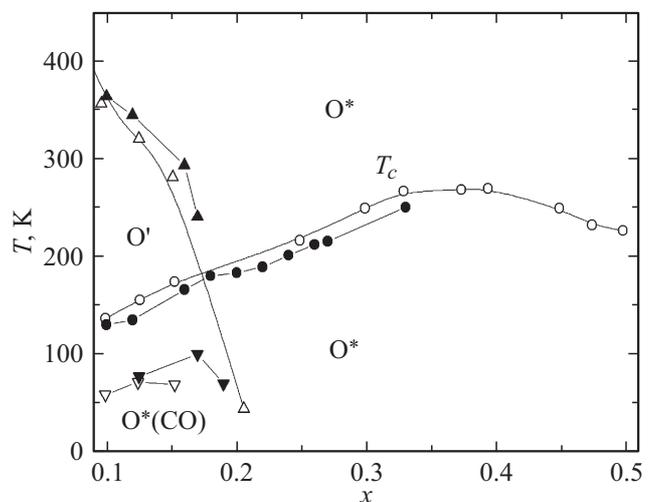


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [1]. Светлые символы — данные для поликристаллов, темные — для монокристаллов.

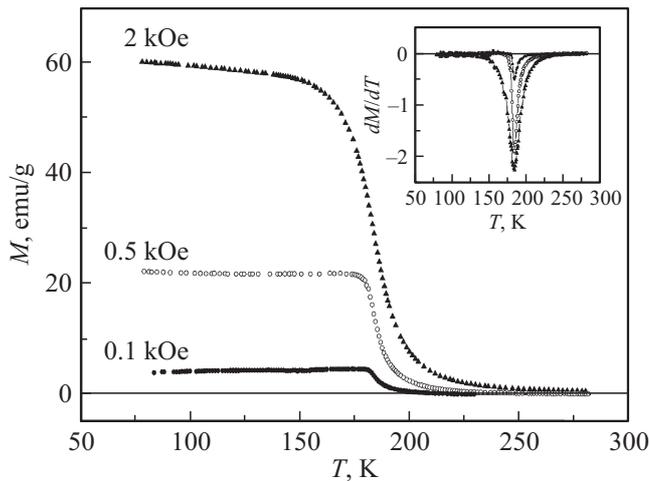


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности, измеренная при нагреве, монокристалла $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$. На вставке: температурная зависимость dM/dT , определенная для указанных полей.

использовался вибратор с собственной частотой ~ 73 kHz. Измерения температурных зависимостей упругих свойств осуществлялись в атмосфере газообразного гелия в интервале 77–400 K со средней скоростью изменения температуры 20 K/h.

В монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, выращенных методом бестигельной зонной плавки, наблюдается неоднородное распределение кальция [4]. Для оценки степени неоднородности стержня, использованного при исследовании упругих свойств, мы измерили температурные зависимости намагниченности тонких дисков, вырезанных с противоположных концов указанного стержня. Намагниченность M измерялась с помощью вибрационного магнитометра. Температура Кюри определялась по экстремуму dM/dT . На рис. 2 приведены кривые температурной зависимости намагниченности одного из дисков. Зависимость $M(T)$ является плавной, а положение минимума на кривой dM/dT не зависит от магнитного поля (см. вставку рис. 2), что указывает на переход второго рода, происходящий при $T = 184$ K. Температурные зависимости намагниченности второго диска имели аналогичный вид, но температура Кюри оказалась равной $T = 178$ K. Можно полагать, что средняя температура Кюри T_C стержня близка к 181 K, что соответствует концентрации кальция около $x = 0.18$.

3. Скорость звука и внутреннее трение

На рис. 3 приведены кривые температурной зависимости скорости продольного звука V , измеренные следующим образом. Образец нагревался от комнатной температуры до 400 K, выдерживался при этой температуре около получаса, затем проводили измерения в режиме охлаждения до $T = 77$ K. Выдержка образца в

течение суток при комнатной температуре и при температуре жидкого азота не выявила каких-либо временных зависимостей.

С понижением температуры от 400 до 270 K наблюдается почти линейное уменьшение скорости звука от ~ 4000 до ~ 3400 m/s, а в интервале от 270 до 220 K величина V резко падает до ~ 2700 m/s. Максимум dV/dT имеет место при температуре 245 K. Интервал температур 220–110 K выделяется слабой температурной зависимостью и малым значением скорости звука. Понижение температуры ниже 100 K приводит к росту $V(T)$.

Кривая температурной зависимости скорости звука при нагреве почти совпадает с кривой, измеренной при охлаждении образца.

Кривые температурной зависимости внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ приведены на рис. 4. Как и в случае $V(T)$, кривые при охлаждении и нагреве практически совпадают, исключая интервал от 225 до 275 K. На кривых

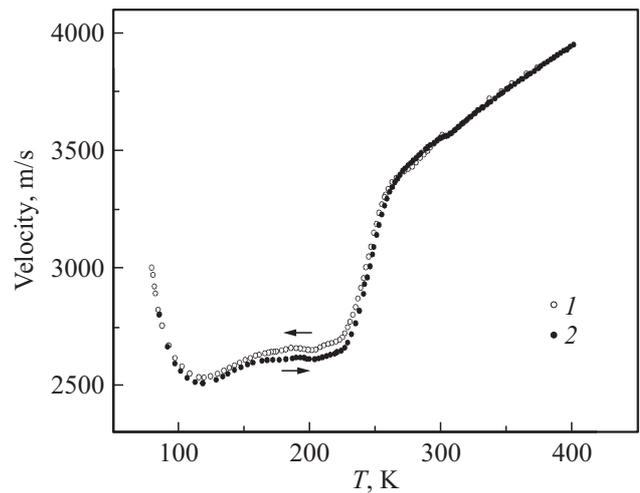


Рис. 3. Температурная зависимость скорости продольного звука при охлаждении (1) и нагреве (2).

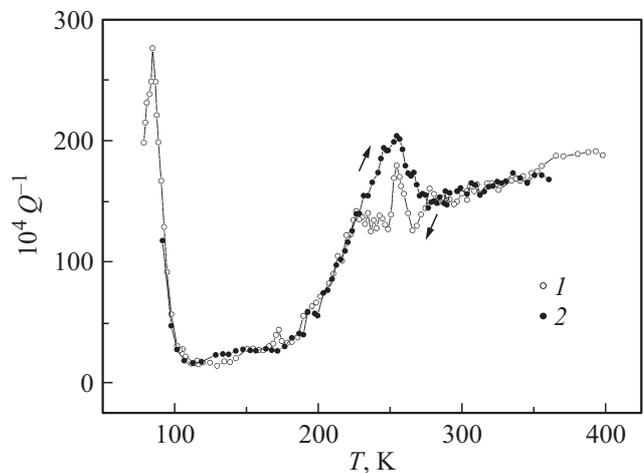


Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения монокристалла $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ при охлаждении (1) и нагреве (2).

наблюдаются два острых пика при температурах 254 и 84 К. В интервале 100–190 К внутреннее трение очень мало и его температурная зависимость весьма слабая. Легко видеть, что области малых значений скорости звука и внутреннего трения почти совпадают.

Сравнивая кривые $V(T)$ для $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ с ранее опубликованными данными для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [6], легко видеть, что изменение скорости продольного звука при переходах между O^* - и O' -фазами значительно больше, чем при переходе между орторомбической и ромбоэдрической фазами.

4. Обсуждение результатов

На приведенных на рис. 3 и 4 кривых температурных зависимостей скорости продольного звука $V(T)$ и внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ монокристалла $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ заметных особенностей при температуре Кюри $T_C \sim 181$ К не обнаружено. Такая же слабая чувствительность продольных звуковых колебаний к магнитному переходу второго рода отмечалась нами ранее при изучении монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [6]. Напротив, структурные переходы на кривых $V(T)$ и $Q^{-1}(T)$ всегда хорошо видны.

Согласно фазовой диаграмме (рис. 1) в исследованном монокристалле с концентрацией кальция около 0.18 при понижении температуры можно ожидать структурного перехода от O^* - к O' -фазе в районе 200–300 К и возвратного перехода от O' - к O^* -фазе при температуре ниже 100 К. Поскольку в интервале 220–270 К наблюдается резкое изменение скорости звука, а внутреннее трение имеет максимум при $T = 254$ К, мы считаем, что обнаруженные особенности обусловлены структурным переходом от высокотемпературной O^* -фазы к O' -фазе. Из наших результатов следует, что этот переход происходит не при одной какой-то температуре, а в достаточно широком (~ 50 К) температурном интервале. Эта оценка согласуется с величиной стандартного отклонения $\Delta = 14$ К для температуры перехода, полученной в [7] для монокристалла $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ путем анализа данных электронного парамагнитного резонанса. Очевидно, размытие перехода обусловлено неоднородностью исследованного La–Ca манганита и сильной концентрационной зависимостью температуры рассматриваемого $O^*–O'$ -перехода, см. рис. 1. В качестве среднего значения температуры этого перехода можно принять температуру $T = 254$ К, соответствующую максимуму внутреннего трения.

При температурах от ~ 100 до ~ 220 К кристалл находится в фазе O' с сильными ян-теллеровскими искажениями, которая характеризуется малыми значениями скорости звука и внутреннего трения и их слабой температурной зависимостью. Некоторое увеличение Q^{-1} в интервале от 190 до 220 К обусловлено, скорее всего,

появлением небольшого количества включений O^* -фазы в O' -матрице.

При понижении температуры ниже 100 К имеет место резкий рост внутреннего трения, которое достигает максимума при $T = 84$ К. Рост внутреннего трения сопровождается резким возрастанием скорости звука. Очевидно, такое поведение $V(T)$ и $Q^{-1}(T)$ обусловлено возвратным структурным переходом от O' - к O^* -фазе. Этот переход также является размытым, в качестве среднего значения температуры этого перехода можно принять температуру $T = 84$ К.

Заметим, что в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с содержанием кальция около 0.20 вблизи $T \sim 80$ К были обнаружены аномалии дифференциальной магнитной восприимчивости, электросопротивления, магнитосопротивления и термоэдс [8–10]. Очевидно, эти аномалии, как и значительно более сильные изменения упругих свойств, связаны со структурным переходом от O' - к O^* -фазе.

Структурные $O^*–O'$ - и $O'–O^*$ -переходы происходят в температурном интервале шириной порядка 30–50 К, т.е. переходы, происходящие как в парамагнитном, так и в ферромагнитном состояниях, имеют близкую ширину. Ранее было показано [11], что примерно такую же ширину (~ 30 К) имеет магнитный переход первого рода в монокристалле $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_C \sim 227$ К). Можно, следовательно, полагать, что размытие фазовых переходов — как магнитных, так и немагнитных — в La–Ca-манганитах обусловлено структурными особенностями монокристаллов.

Ранее при исследовании упругих свойств монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ нами было обнаружено [6], что переход из ромбоэдрической фазы без ян-теллеровских искажений в орторомбическую O' -фазу сопровождается падением скорости продольного звука. Принимая во внимание результаты, полученные в настоящей работе, можно сделать вывод о том, что появление ян-теллеровских искажений приводит к уменьшению скорости распространения продольных звуковых колебаний в стержне и, следовательно, к уменьшению соответствующих упругих модулей.

5. Заключение

Исследование упругих свойств монокристалла $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ ($T_C \sim 181$ К) показало, что структурный переход от O^* - к O' -фазе, происходящий при $T > T_C$, и возвратный переход от O' - к O^* -фазе при $T < T_C$ сопровождаются значительными изменениями скорости продольных звуковых колебаний и внутреннего трения. Скорость звука и внутреннее трение в ян-теллеровской O' -фазе значительно меньше, чем в псевдокубической O^* -фазе.

Указанные структурные переходы происходят в температурной области шириной порядка 30–50 К. Близкую ширину (~ 30 К) имеет магнитный переход первого рода

в монокристалле $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_C \sim 227$ К). Можно, следовательно, полагать, что размытие фазовых переходов в La–Ca-манганитах обусловлено структурными особенностями монокристаллов, а не какими-либо магнитными взаимодействиями.

Список литературы

- [1] Н.Г. Бебенин. ФММ **111**, 3, 242 (2011).
- [2] 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).
- [3] A.M. Balbashov, S.G. Karabashev, Ya.M. Mukovskiy, S.A. Zverkov. J. Cryst. Growth **167**, 365 (1996).
- [4] D. Shulyatev, S. Karabashev, A. Arsenov, Ya. Mukovskii, S. Zverkov. J. Cryst. Growth. **237–239**, 810 (2002).
- [5] Г. Мак-Скимин. В кн.: Физическая акустика. Методы и приборы ультразвуковых исследований / Под ред. У. Мэзона. Мир, М. (1966). Т. 1А. С. 327. [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].
- [6] N.G. Bebenin, R.I. Zainullina, V.V. Ustinov. JMMM **321**, 682 (2009).
- [7] E. Rozenberg, M. Auslender, A.I. Shames, G. Gorodetsky, Ya.M. Mukovskii. Appl. Phys. Lett. **92**, 222 506 (2008).
- [8] V. Markovich, E. Rosenberg, A.I. Shames, G. Gorodetsky, I. Fita, K. Suzuki, R. Puzniak, D.A. Shulyatev, Ya.M. Mukovskii. Phys. Rev. B **65**, 144 402 (2002).
- [9] V. Markovich, I. Fita, R. Puzniak, M.I. Tsindlekht, A. Wisniewski, G. Gorodetsky. Phys. Rev. B **66**, 094 409 (2002).
- [10] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, Н.С. Банникова, В.В. Устинов, Я.М. Муковский. ФТТ **50**, 664 (2008).
- [11] R.I. Zainullina, N.G. Bebenin, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii, D.A. Shulyatev. Phys. Rev. B **76**, 014 408 (2007).