

Особенности P – T – H -диаграмм твердого раствора $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$

Б.М. Тодрис, Е.А. Дворников, Ф.Н. Буханько, В.И. Вальков

*Донецкий физико-технический институт НАН Украины им. А.А. Галкина
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: valkov@dpms.fti.ac.donetsk.ua*

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2008 г., после переработки 8 мая 2009 г.

Экспериментальные исследования под давлением обратимых и необратимых индуцированных магнитным полем переходов первого рода в образце $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ позволили построить магнитную фазовую P – T -диаграмму, в которой присутствует широкая (порядка 10 кбар) метастабильная область переходов первого рода между ферромагнитной, парамагнитной и низкотемпературной фазами. Показано, что спонтанное возникновение ферромагнитной фазы можно ожидать при давлении порядка 10 кбар. При атмосферном давлении низкотемпературная фаза и необратимо индуцированная ферромагнитная фаза являются метастабильными и исчезают при температурах 49 и 59 К соответственно. Высказано предположение, что низкотемпературная область P – T -диаграммы и особенности ее границ формируются под влиянием конкуренции взаимодействующих параметров порядка, одним из которых является ферромагнитный.

Експериментальні дослідження під тиском оборотних та необоротних переходів першого роду, які індуковані магнітним полем, в зразку $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ системи $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ дозволили побудувати магнітну фазову P – T -діаграму, у якій є широка (порядку 10 кбар) метастабільна область переходів першого роду між феромагнітною, парамагнітною й низькотемпературною фазами. Показано, що спонтанне виникнення феромагнітної фази можна чекати при тиску порядку 10 кбар. При атмосферному тиску низькотемпературна фаза та необоротна індукована феромагнітна фаза метастабільні та зникають при температурах 49 та 59 К відповідно. Висловлено припущення, що низькотемпературна область P – T -діаграми та особливості її границь формуються під впливом конкуренції взаємодіючих параметрів порядку, одним із яких є феромагнітний.

PACS: 75.30.Kz Границы магнитных фаз;
75.47.Lx Манганиты;
75.50.Lk Спиновые стекла и другие неупорядоченные магнетики.

Ключевые слова: индуцированные магнитным полем переходы, параметр порядка, фаза.

1. Введение.

Ранее фазовый переход между ферромагнитным металлическим состоянием и непроводящим состоянием с сильными короткодействующими зарядовыми/орбитальными корреляциями был исследован в монокристаллах $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [1]. Было установлено, что структурный беспорядок за счет локальных искажений решетки увеличивает электронные и магнитные флуктуации и препятствует появлению дальнего порядка. Для системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ при $0 \leq x \leq 0,5$ низкотемпературное состояние в нулевом магнитном поле про-

являет свойства металла, тогда как при $x = 0,7$ металлическое состояние возникает только в магнитном поле $H \sim 30$ кЭ при температурах ниже 50 К. С ростом напряженности внешнего магнитного поля происходит стабилизация металлического ферромагнитного состояния. Вблизи фазового перехода диэлектрик–металл наблюдаются разрывы в температурных зависимостях сопротивления и намагниченности образцов, которые сопровождаются гистерезисом, характерным для фазового перехода первого рода. Систематическое изучение электронных и магнитных свойств монокристаллов $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$

показало, что ферромагнитное металлическое состояние сохраняется при увеличении x до значения $x \sim 0,5$, при этом температура фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик линейно уменьшается от ~ 130 К до ~ 50 К. В области $x \geq 0,6$ стабилизируется фаза спинового стекла (СС) с температурой «замерзания спинов» T_G вблизи 50 К. Признаки разделения фаз в исследованных образцах не обнаружены. В данной работе исследовано влияние давления на индуцированные сильным магнитным полем фазовые превращения в твердом растворе $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$, расположенном в непосредственной близости от фазового перехода диэлектрик–металл.

2. Экспериментальные методики

Несколько образцов $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ керамики с $x=0,5$ были изготовлены в одинаковых условиях с целью избежать влияния побочных эффектов на результаты эксперимента. Образцы приготовлены с использованием окислов гадолиния, самария, стронция и марганца высокой чистоты, взятых в стехиометрическом соотношении. Смесь была растворена в разведенной (1:1) азотной кислоте. Полученный раствор был выпарен до полного удаления воды, что сопровождалось разрушением азотнокислых солей при 500 – 700 °С. Полученный продукт растирался в порошок и затем отжигался при температуре 900 – 950 °С с целью удаления остатков разложения азотнокислых солей. Описанный выше процесс приводит к однородному распределению составляющих элементов в образцах. Синтезированный порошок прессовали в брикеты диаметром 15 мм и отжигали при температурах 1000 , 1100 °С в течение 10 ч и 1150 °С в течение 24 ч с промежуточным растиранием в порошок. С целью получения образцов для исследования структурных и магнитных свойств полученный порошок прессовали под давлением 10 кбар в таблетки диаметром 6 мм и толщиной 1,2 мм. Потом таблетки спекались на воздухе при 1150 °С в течение 10 ч с последующим снижением температуры со скоростью 70 °С/ч. По рентгеновским данным полученные образцы $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ представляли собой однофазную керамику.

Основные экспериментальные результаты получены при исследовании полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ и производных намагниченности по полю $(\partial M/\partial H)\partial H/\partial t$ в интервале температур 17 – 200 К в импульсных магнитных полях с помощью индукционной методики. Измерения в импульсных полях напряженностью до 300 кЭ проводились с помощью промышленного импульсного магнитометра [2]. Образец с микросолоноидом и измерительными катушками находился внутри контейнера высокого давления, заполнен-

ного газообразным гелием. Сжатие гелия до 1,8 кбар осуществлялось газовым компрессором [2]. Для понижения температуры образца от 300 до 17 К сосуд высокого давления помещали в выносную ячейку гелиевого детандера. Индукционная методика использовалась также при измерениях температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости в слабом переменном магнитном поле на частотах от 1 до 10 кГц в интервале температур 20 – 200 К.

3. Результаты экспериментальных исследований

Как видно на рис. 1, вблизи $T = 49$ К наблюдается максимум температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренной в слабом переменном (на частоте 1 кГц) магнитном поле. Слабое смещение температуры подобного пика восприимчивости в диапазоне частот $0,5$ – 10 кГц позволило авторам [1] предположить, что в монокристаллах $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ в области низких температур при $x=0,7$ реализуется спин-стекловое состояние с температурой «замерзания» спинов $T_G \approx 50$ К. Интенсивности рентгеновского диффузного рассеивания для $x=1$ и ян-теллеровской моды вблизи 490 см⁻¹ для $x=0,7$, непосредственно связанные с короткодействующей зарядово-орбитальной корреляцией, выходят на насыщение при температурах ниже 50 К, что свидетельствует об устойчивости короткодействующей корреляции при температурах ниже T_G и отсутствии дальнедействующего ферромагнитного и зарядово-орбитального упорядочения в этих монокристаллических образцах.

Как видно на рис. 1, для поликристаллических образцов системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ аномалия на

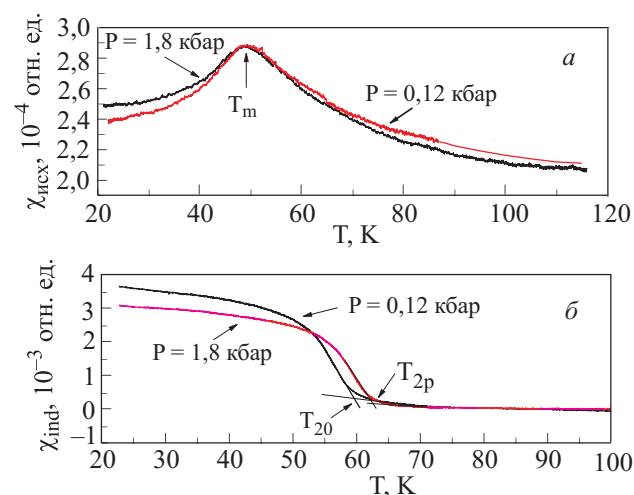


Рис. 1. Изобарические температурные зависимости начальной восприимчивости в исходной (а) и необратимо индуцированной (б) фазах в переменном поле. T_{20} , T_{2p} — температуры спонтанного исчезновения необратимо индуцированной фазы ФМ при давлениях 0,12 кбар и 1,8 кбар.

температурной зависимости $\chi(T)$ вблизи 50 К возникает уже при $x=0,5$. Однако, поскольку характерные частотные изменения $\chi(T)$ не наблюдаются и отсутствуют измерения зависимости намагниченности от магнитной предыстории в слабых постоянных магнитных полях, то низкотемпературное состояние ниже температуры максимума T_m нельзя с уверенностью идентифицировать со спин-стекольным или микромагнитным (кластерным спин-стекольным) состояниями. Более подробное исследование этого вопроса с использованием опорного постоянного магнитного поля мы намерены провести в будущем, а пока низкотемпературное состояние ниже T_m будем обозначать как низкотемпературное (НТ).

Перейдем к рассмотрению эволюции кривых намагничивания $M(H)$, полученных в импульсных полях напряженностью до 200 кЭ. Из этих кривых (рис. 2,а) следует существование трех интервалов температур, в которых намагничивание описывается различными механизмами. При температурах, меньших 59 К, форма кривых $M(H)$ в импульсных полях описывает необратимо индуцированный магнитным полем фазовый переход первого рода в упорядоченное ферромагнитное состояние и практически совпадает с кривыми намагничивания, снятыми в статических полях при 4,2 К [3]. Этот переход осуществляется при достижении напряженностью магнитного поля значения первого критического поля $H_{c1} \cong 24$ кЭ, которое незначительно изменяется в диапазоне температур от 18 до 59 К. Об устойчивости индуцированной ферромагнитной фазы в этом диапазоне температур свидетельствуют также температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости $\chi_{ind}(T)$, необратимо индуцированной ферромагнитной фазы, измеренные при различных давлениях (рис. 1). Эти зависимости получены при медленном нагреве образца, в котором при 18 К сильным магнитным полем была индуцирована ферромагнитная фаза. Температура T_{20} на этом рисунке соответствует границе лабильности необратимо индуцированной ферромагнитной фазы при спонтанных переходах первого рода ферромагнетизм–парамагнетизм (ФМ \rightarrow ПМ) при давлении $P=0,12$ кбар. Под давлением 1,8 кбар ее значение T_{2P} возрастает ($T_{2P} > T_{20}$). После перехода образца в парамагнитное состояние при повышении температуры поведение восприимчивости описывается кривыми $\chi_{ind}(T)$ (рис. 1). Эти кривые практически не зависят от давления. Таким образом, необратимые индуцированные переходы в ФМ фазу осуществляются не только из НТ ($T < 49$ К) фазы, но и из парамагнитной ($49 < T < 59$ К).

При температурах выше 59 К поведение намагниченности $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ в сильном магнитном поле существенно меняется. Установлено, что, начиная с 60 К, зависимость $M(H)$ описывает обратимый индуцированный переход первого рода, для

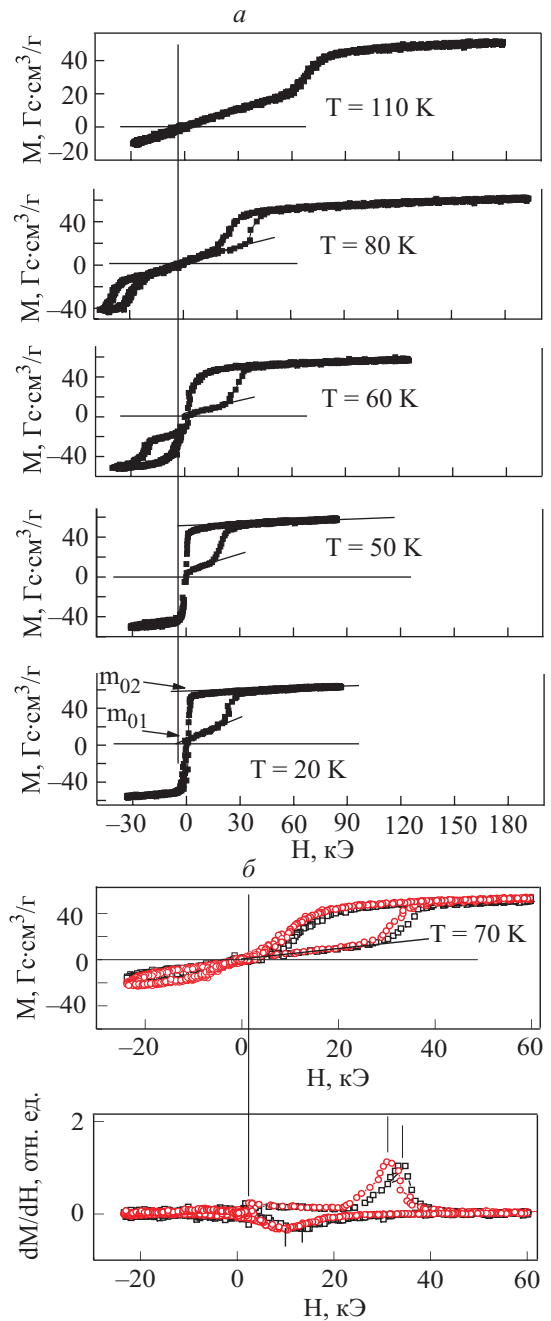


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ и восприимчивости dM/dH , описывающие необратимые НТ-ФМ ($T < 49$ К), ПМ-ФМ ($T < 59$ К) и обратимые ПМ-ФМ ($59\text{К} < T$) индуцированные магнитным полем переходы. Положение максимума зависимости dM/dH (рис. 2,б) фиксирует величины критических полей индуцированных переходов при различных давлениях: $P = 0,05$ кбар (\square); $P = 1,5$ кбар (\circ).

которого характерно существование второго критического поля $H_{c2} > 0$. Значения критических полей H_{c1} и H_{c2} растут в интервале температур 59–110 К, при этом разность $H_{c1} - H_{c2}$ уменьшается с увеличением температуры и обращается в нуль вблизи 110 К (рис.3). При увеличении давления значения критических полей уменьшаются (рис. 2,б).

При дальнейшем повышении температуры индуцированный полем фазовый переход имеет вид ступеньки без температурного гистерезиса, которая линейно по температуре смещалась в сторону более сильных полей и исчезала при температурах выше 150 К (рис. 2,а). В этой температурной области с ростом напряженности внешнего магнитного поля нами наблюдалось только линейное увеличение намагниченности, характерное для парамагнитной фазы.

Из температурных зависимостей критических полей H_{c1} и H_{c2} , представленных на рис. 3, видно, что необратимое индуцирование сильным импульсным магнитным полем ферромагнитной фазы действительно существует вплоть до 59 К (поле обратного перехода $H_{c2} = 0$), что на 10 градусов превышает температурную область существования фазы НТ в отсутствие магнитного поля ($T_m \approx 49$ К). Индуцированные сильным магнитным полем фазовые превращения в парамагнитной фазе $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ во многом похожи на индуцированные магнитным полем превращения в парамагнитной фазе системы $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ для $x > 0,5$, ранее исследованные авторами в [4].

Особенностью кривых $M(H)$ при индуцированных переходах в области температур $T \leq 60$ К является почти парамагнитное поведение и наличие условного насыщения намагниченности образца m_{01} в полях, предшествующих индуцированному переходу. Конечное значение величины m_{01} связано с существованием линейного интервала зависимости $M(H)$ при $0 \leq H \leq H_{c1}$ (рис. 2,а). Величину m_{01} можно определить как экстраполированное значение линейного участка зависимости $M(H \rightarrow 0)$ при $0 < H < H_{c1}$. Эта величина значительно меньше экстраполированного значения намагниченности насыщения необратимо индуцированной фазы ФМ- m_{02} (рис. 2,а). При этом с ростом температуры значение m_{01} уменьшается и при $T = 60$ К $m_{01} \rightarrow 0$. При

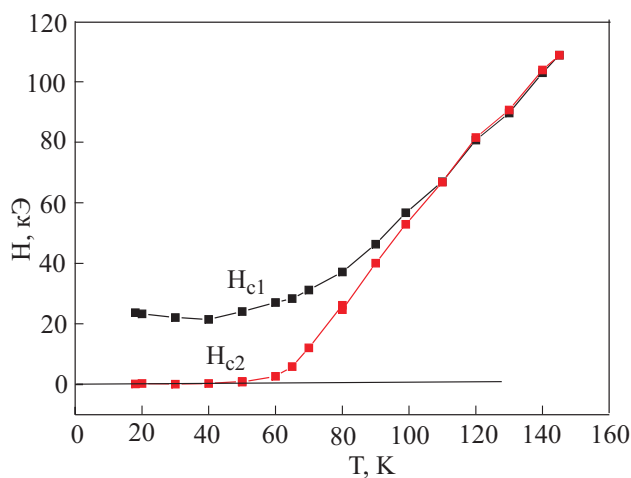


Рис. 3. Температурные зависимости критических полей при атмосферном давлении.

$T > 60$ К возрастание намагниченности в полях $H < H_{c1}$ описывается линейной функцией, проходящей через начало координат (рис. 2,б).

Измерение барических зависимостей критических полей индуцирования переходов НТ-ФМ и ПМ-ФМ при различных температурах (рис. 4) и использование метода экстраполяции [5] позволили восстановить участки фазовой P - T -диаграммы исследуемого образца $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$, скрытые в области больших давлений, непосредственное достижение которых в нашем эксперименте не представлялось возможным. Магнитная P - T -диаграмма, полученная в результате измерений изобарических кривых $\chi(T)$ (рис. 1) и изотермических зависимостей $H_c(P)$, представлена на рис. 5. Здесь для границы исчезновения фазы ФМ- $T_2(P)$ квадратики соответствуют величинам $T_2(P)$, найденным из прямых измерений изобарических зависимостей $\chi_{\text{ind}}(T)$ (рис. 1); кружочки получены из метода экстраполяции к нулевому полю изотермических линейных зависимостей $H_{c2}(P)$. Граница возникновения фазы ФМ- $T_1(P)$ построена только из экстраполяции изотермических зависимостей $H_{c1}(P)$ к нулевому полю. Как видно из диаграммы, оба способа нахождения границы исчезновения фазы ФМ- $T_2(P)$ не противоречат друг другу. Из чего можно сделать вывод, что зависимость $T_1(P)$, построенная на основе только метода экстраполяции $H_{c1}(P)$, вполне достоверно отражает поведение спонтанной границы возникновения ферромагнитной фазы в области больших давлений.

По внешнему виду построенная P - T -диаграмма $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ напоминает зеркально отраженную P - T -диаграмму арсенида марганца [6], вид которой сформирован в результате магнитоупругих взаимодействий и конкуренции взаимодействующих

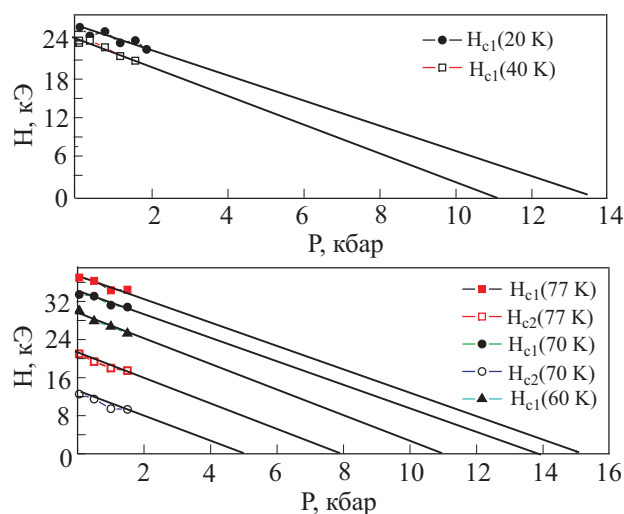


Рис. 4. Изотермические зависимости критических полей от давления.

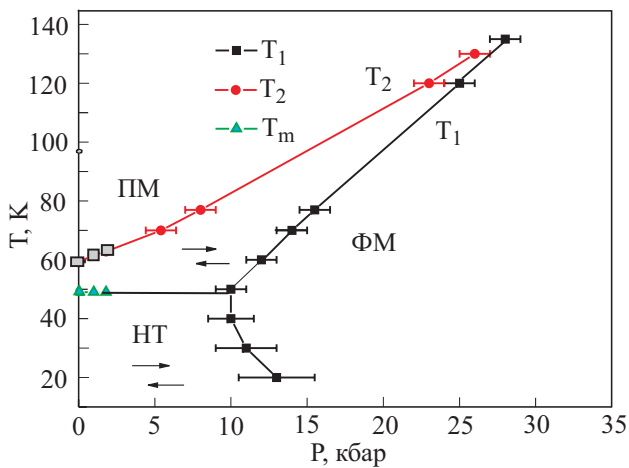


Рис. 5. Экспериментальная магнитная фазовая P - T -диаграмма $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$. $T_1(T_2)$ соответствуют температурам спонтанного возникновения (исчезновения) ФМ фазы, T_m — барической зависимости температуры перехода ПМ–НТ.

параметров структурного и магнитного порядков [7,8]. Такие же диаграммы характерны для некоторых образцов системы $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$, в которых конкурирующими параметрами магнитного порядка являются ферромагнитная и антиферромагнитная компоненты магнитного момента [9]. Это позволило нам высказать предположение, что и особенности P - T - H -диаграммы $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ могут быть обусловлены конкуренцией параметров порядка в присутствии сильного магнитоупругого взаимодействия. Несомненно, что одним из таких параметров является ферромагнитный параметр порядка, второй соответствует пока не идентифицированному состоянию НТ.

4. Заключение

Полученные экспериментальные результаты представляют несомненный фундаментальный и практический интерес. Впервые доказано, что в манганитах возможно формирование широких метастабильных по давлению и температуре областей, в пределах которых ферромагнитная фаза может быть метастабильной и конкурировать с метастабильной низкотемпературной фазой. При этом показано, что необратимо индуцированная полем ФМ фаза сохраняется в нулевом поле при $T < 59$ К сколь угодно долго и исчезает на границе лабильности только при нагреве образца. Гидростатическое давление, как и магнитное поле, является стабилизирующим фактором для ФМ фазы и может привести к спонтанному возникновению фазы ФМ под давлением порядка 10 кбар.

Обнаруженная в настоящей работе тенденция к условному температурно-зависимому насыщению НТ состояния в полях, предшествующих индуциро-

ванному превращению ($H < H_{c1}$), типична как для манганитовых стекол, например $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с присутствием ближнего порядка по типу зарядово-упорядоченной фазы [10], так и для низкотемпературных антиферромагнитных зарядово-упорядоченных фаз в $\text{Nb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ [11]. Уже это позволяет обозначить направление дальнейших экспериментальных исследований с целью выяснения природы низкотемпературного состояния в $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$.

1. Y. Tokura, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797 (2006).
2. А.Ф. Вуль, Б.М. Тодрис, *ИТЭ №5*, 208 (1989)
3. Ф.Н. Буханько, В.И. Вальков, Б.М. Тодрис, С.В. Васильев, Е.А. Дворников, В.И. Каменев, В.П. Дьяконов, А.Н. Магазинский, З.Ф. Кравченко, *Труды 11 Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-11*, 16–21 сентября 2008 г., г. Ростов-на-Дону, пос. Лоо, Россия. V.1, с. 83 (2008).
4. Ф.Н. Буханько, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, В.И. Каменев, В.П. Дьяконов, А.Н. Магазинский, З.Ф. Кравченко, *Труды 10 Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-10*, 12–17 сентября 2007 г., г. Ростов на Дону, пос. Лоо, Россия. V.1, с. 99 (2007).
5. А.А. Галкин, Э.А. Завадский, В.М. Смирнов, В.И. Вальков, *Письма в ЖЭТФ* **20**, 253 (1974).
6. Э.А. Завадский, В.И. Вальков, *Магнитные фазовые переходы*, Наукова думка, Киев (1980).
7. Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Е.П. Стефановский, А.Л. Сукстанский, Д.А. Яблонский, *Препринт ДонФТИ-91-14*, Донецк (1991).
8. С.К. Асадов, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Е.П. Стефановский, А.Л. Сукстанский, Б.М. Тодрис. *ФТТ* **42**, 1649 (2000)
9. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Б.М. Тодрис, *ФНТ* **31**, 1277 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 971 (2005)].
10. И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, А.Н. Чобот, Магнитная фазовая диаграмма манганитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *ФТТ* **44**, 2164 (2002).
11. Ю.Ф. Попов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, К.И. Камиллов, Я.С. Штофич, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.М. Балашов, *ФТТ* **45**, 1221 (2003).

Features of P - T - H -diagram in the $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ solid solution

B.M. Todris, E.A. Dvornikov, F.N. Buhanko, and V.I. Valkov

Experimental studies under pressure of the first-order reversible and irreversible transitions induced by magnetic field in the sample $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ of $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ systems have allowed the construction of magnetic P - T phase diagram with a wide (around 10 kbar) metastable area of the first-order phase

transitions between ferromagnetic, paramagnetic and low-temperature phases. It is shown that it is possible to expect spontaneous occurrence of a ferromagnetic phase at a pressure of 10 kbar. At atmospheric pressure a low-temperature phase as well as the irreversible induced ferromagnetic phase are metastable and disappear at temperatures of 49 and 59 K respectively. It is assumed that the low-temperature area of P - T phase diagram and features of its boundaries are formed under the influence

of competition of the interacting order parameters, one being ferromagnetic.

PACS: 75.30.Kz Magnetic phase boundaries;
75.47.Lx Manganites;
75.50.Lk Spin glasses and other random magnets.

Keywords: transitions induced by magnetic field, order parameter, phase.