

## КИСЛОРОДНЫЙ ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МАНГАНИТЕ $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ С ПРИМЕСЯМИ ХРОМА

*Н. А. Бабушкина<sup>a\*</sup>, А. Маньян<sup>b\*\*</sup>, А. Н. Талденков<sup>a</sup>, А. В. Инюшкин<sup>a</sup>, Е. А. Чистотина<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>*Российский научный центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

<sup>b</sup>*Laboratoire CRISMAT, ENSICAEN  
14050, Caen Cedex, France*

Исследовано влияние кислородного изотопического замещения на свойства манганита  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.02, 0.05$ ). Введение примесей хрома содействует разрушению зарядово-упорядоченного состояния в  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x^{16-18}\text{O}_3$  и появлению ферромагнитной металлической фазы. Показано, что при изотопическом замещении  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  количество ферромагнитной фазы уменьшается, температура  $T_{CO}$  перехода в зарядово-упорядоченную фазу растет, а температура  $T_{FM}$  перехода в ферромагнитное состояние уменьшается. Дана оценка величины изотопической экспоненты.

PACS: 75.47.Lx, 75.30.Kz, 71.30.+h

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Для манганитов  $\text{R}_{1-y}\text{A}_y\text{MnO}_3$  (R — редкоземельный металл, A = Ca, Sr, Ba) характерна тенденция к фазовому расслоению и формированию неоднородного основного состояния. В этом состоянии наблюдается сосуществование ферромагнитной (ФМ) металлической и антиферромагнитной (АФМ) диэлектрической фаз [1, 2]. Наиболее ярко это проявляется в полудопированных манганитах ( $y = 0.5$ ), где возникает зарядово-упорядоченное состояние SE-типа и фазовое расслоение из-за конкуренции между зарядово-орбитальной АФМ-фазой и ФМ-фазой [3–7]. Зарядово-упорядоченное состояние SE-типа характеризуется образованием периодической структуры из ионов марганца с разной валентностью, которое в ряде случаев может повлечь за собой также нетривиальное орбитальное и спиновое упорядочение. Зарядово-упорядоченное состояние приводит к упорядочению ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в шахматном порядке в кристалле, в котором зигзагообразные ФМ-упорядоченные цепочки ионов марганца расположены в параллельных плоскостях, между которыми существует АФМ-упорядочение [5].

Полудопированный манганит  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  интенсивно изучается благодаря своим особым свойствам [6–8]. АФМ-система  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  имеет различные температуры зарядового и спинового упорядочения: зарядово-упорядоченная фаза возникает при  $T_{CO} = 250$  К, в то время как спиновое АФМ-упорядочение SE-типа появляется при  $T_{AFM} < 165$  К [6, 7]. Для манганита  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  требуется большое внешнее магнитное поле (10–30 Тл), чтобы расплавить зарядово-упорядоченное состояние и создать ФМ-состояние [9]. Раво с сотрудниками обнаружили [10–12], что замещение ионов марганца в  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  ионами переходных металлов (Cr, Ru, Ni, Co) также приводит к разрушению зарядово-упорядоченного состояния и появлению ФМ-упорядочения. Например, уже 2% примеси хрома достаточно для возникновения перехода диэлектрик–металл в нулевом магнитном поле. Было установлено [13], что  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  можно рассматривать как систему с фазовым расслоением с сосуществованием зарядово-упорядоченных областей с ближним порядком и ФМ-областей с дальним порядком. С ростом  $x$  доля ФМ-фазы растет и достигает 90% в случае  $x = 0.05$  [14].

\*E-mail: babushkina@imp.kiae.ru

\*\*A. Maignan

Кислородное изотопическое замещение использу-

ется нами как уникальное средство для исследования различных особенностей фазового расслоения в манганитах [15, 16]. В частности было обнаружено, что изотопическое замещение необычно сильно влияет на транспортные и магнитные свойства соединений  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  в области кроссовера ФМ- и АФМ-упорядочения [15]. Замещение  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  индуцировало переход между ФМ-металлом и зарядово-упорядоченным АФМ-диэлектриком. В данной работе проведено исследование кислородного изотопического эффекта в манганите состава  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  для  $x = 0, 0.02, 0.05$  (образцы, обозначенные соответственно Cr0, Cr2, Cr5).

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Допированные хромом керамические образцы манганитов  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  были приготовлены в виде таблеток методом твердофазного синтеза. Методика синтеза образцов была подробно описана в работе [9]. Размолотая стехиометрическая смесь оксидов исходных материалов  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  или  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  была отожжена на воздухе при температуре  $T = 950^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Затем порошок прессовали в таблетки и спекали при  $T = 1200^\circ\text{C}$ . Рентгеноструктурный анализ показал однофазность образцов. Кислородное изотопическое замещение  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  было проведено при  $T = 950^\circ\text{C}$  при давлении  $p = 1$  бар в течение 200 ч. Два образца прямоугольной формы, приготовленные из одного куска исходного материала, отжигались одновременно, каждый в своей газовой среде, соответственно в  $^{16}\text{O}_2$  и  $^{18}\text{O}_2$  (обогащение 93%). Полученное обогащение образца изотопом  $^{18}\text{O}$  определялось по изменению массы и составило 92%. Процесс такого обогащения образцов описан подробно в работе [15]. Близость кислородного изотопического состава образца к изотопическому составу газовой среды свидетельствует о достижении термодинамического равновесия в процессе отжига, и, значит, разность скоростей диффузии изотопов кислорода не будет оказывать существенного влияния на полученные результаты. Отметим также, что масса образца, отжигаемого в  $^{16}\text{O}_2$ , не изменялась в пределах экспериментальной погрешности в процессе длительной термообработки. Из этого можно заключить, что применяемая процедура отжига не приводит к изменению кислородной стехиометрии исследуемого соединения. Оценка сверху, основанная на погрешности при измерении веса образца, показыва-

ет, что кислородный индекс меняется на величину, меньшую чем 0.01.

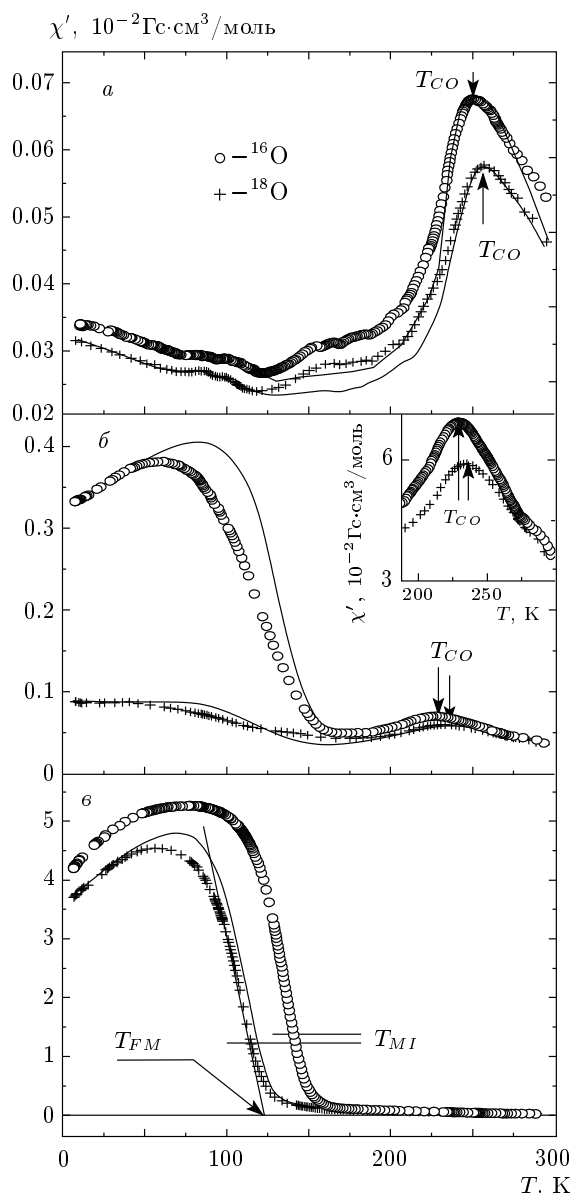
Электросопротивление  $R(T)$  образцов было измерено четырехконтактным методом в температурном интервале от 4.2 до 300 К в магнитных полях до 4 Тл и двухконтактным методом в случае, если  $R(T) > 1$  ГОм. Дифференциальная магнитная восприимчивость  $\chi_{ac}(T)$  была измерена в переменном магнитном поле с частотой 667 Гц и с амплитудой 5 Э.

Температура зарядового упорядочения  $T_{CO}$  была определена как температура максимума восприимчивости  $\chi_{ac}(T)$  (рис. 1а), что согласно работе [17] совпадает с проявлением новых структурных особенностей, характерных для зарядового упорядочения. Температура  $T_{FM}$  ФМ-перехода была определена экстраполяцией температурной зависимости  $\chi_{ac}(T)$  к нулю (рис. 1б). Температура  $T_{MI}$  перехода металл – диэлектрик определялась по максимуму температурной зависимости  $R(T)$  (рис. 2б). Все критические температуры определялись по температурным зависимостям, полученным при охлаждении образцов.

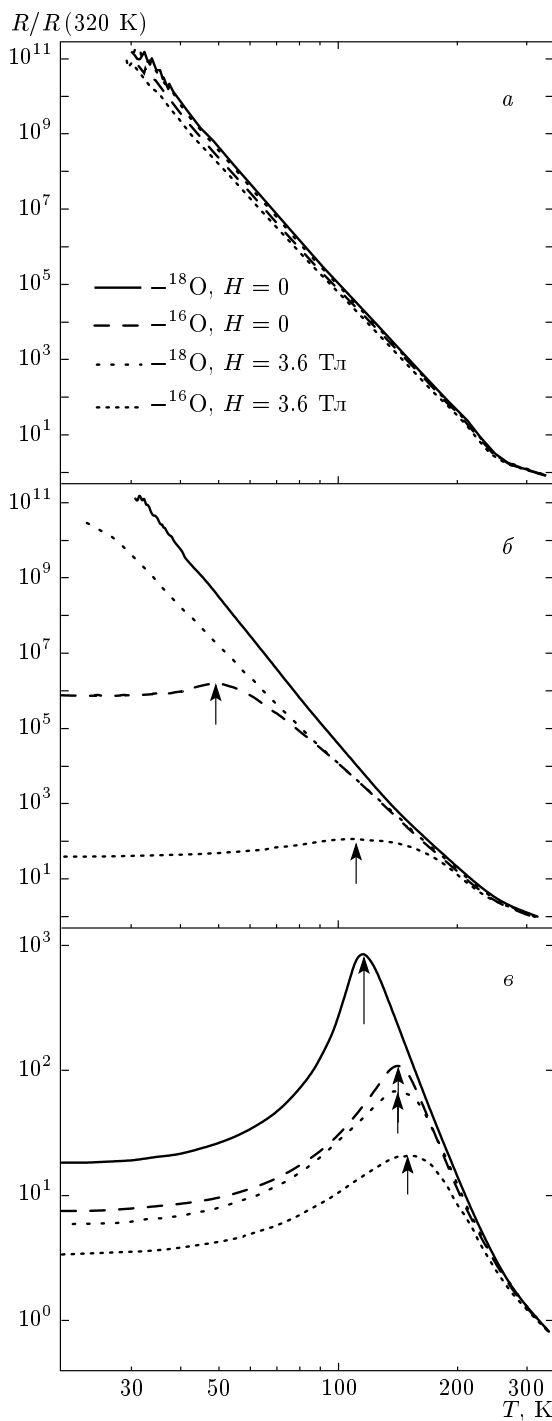
## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С легким изотопом кислорода зарядово-упорядоченное состояние возникает в образце Cr0 при температуре  $T_{CO} = 250 \pm 2$  К, которая уменьшается до  $229 \pm 2$  К при добавлении 2% хрома (образец Cr2). В составе Cr5 наши измерения не выявили признаков наличия зарядово-упорядоченного состояния. При понижении температуры в легированных хромом образцах наблюдается также возникновение ФМ-состояния при  $T_{FM} = 153 \pm 7$  К (Cr2) и  $T_{FM} = 150 \pm 2$  К (Cr5). Таким образом, соединение  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$  можно рассматривать как систему с фазовым расслоением, где сосуществуют зарядово-упорядоченная и ФМ-области. В образце Cr2 эта особенность проявляется наиболее ярко.

Изотопическое замещение  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  изменяет магнитную фазовую диаграмму системы  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ . На рис. 1 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}(T)$  образцов с разным изотопическим составом. В образцах Cr0 и Cr2 значения  $T_{CO}$  увеличиваются на 4–8 К при замещении  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  (рис. 1а, б). Для образцов Cr2 и Cr5 при замещении  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  наблюдается уменьшение температуры перехода в ФМ-состояние на 15–25 К (рис. 1б, 1в). Важно, что в образцах, обогащенных изотопом



**Рис. 1.** Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости образцов  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)^{16-18}\text{O}_3$  для составов Cr0,  $x = 0$  (а), Cr2,  $x = 0.02$  (б), Cr5,  $x = 0.05$  (в), измеренные при охлаждении. Штрихами обозначены данные, полученные при нагревании. Стрелки показывают температуры переходов в зарядово-упорядоченное и ФМ-состояния. Горизонтальные линии отмечают уровень магнитной восприимчивости, при котором происходит переход металл-диэлектрик. На вставке изображены температурные зависимости магнитной восприимчивости образца Cr2 ( $x = 0.02$ ) в близкой окрестности перехода в зарядово-упорядоченное состояние



**Рис. 2.** Температурные зависимости приведенного электросопротивления образцов  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)^{16-18}\text{O}_3$  для составов Cr0,  $x = 0$  (а), Cr2,  $x = 0.02$  (б), Cr5,  $x = 0.05$  (в) при различных значениях магнитного поля и с разным изотопическим составом, полученные при охлаждении. Стрелки показывают температуры переходов металл-диэлектрик

$^{18}\text{O}$ , максимальное значение восприимчивости уменьшается по сравнению с образцами с  $^{16}\text{O}$ , что указывает на уменьшение доли ФМ-фазы в системе с фазовым расслоением. При этом максимальное влияние изотопического замещения на процесс фазообразования наблюдается в составах  $\text{Sr}_2$ . Отметим, что определение величины  $T_{FM}$  для образца  $\text{Sr}_2$  с  $^{18}\text{O}$  затруднено из-за очень малого количества ФМ-фазы. Поэтому приведенное значение  $T_{FM} = 140 \pm 15$  К имеет характер грубой оценки и показывает возможную область температур начала ФМ-перехода. Ввиду значительной погрешности при определении абсолютной величины  $\chi_{ac}(T)$  мы не могли обнаружить влияния изотопического замещения на восприимчивость при температурах около 300 К.

На рис. 2 представлены данные по температурной зависимости электросопротивления  $R(T)$  для всех образцов при различных значениях приложенного магнитного поля. Эти данные подтверждают результаты, полученные из измерений восприимчивости. Образцы, в которых отсутствует ФМ-фаза (образцы  $\text{Sr}_0$  с  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ ), демонстрируют полупроводниковый характер проводимости в магнитных полях  $H < 4$  Тл (рис. 2а). В образцах  $\text{Sr}_2$  с изотопом  $^{16}\text{O}$  зарядово-упорядоченная и ФМ-фазы сосуществуют (рис. 2б), причем количество ФМ-фазы достаточно для возникновения бесконечного проводящего кластера. Большая величина остаточного сопротивления и низкая по сравнению с  $T_{FM} = 153$  К температура перехода металл–диэлектрик,  $T_{MI} = 49$  К, указывают на небольшую объемную концентрацию ФМ-фазы. Приложение магнитного поля приводит к увеличению проводимости на несколько порядков, что свидетельствует о возрастании концентрации проводящей ФМ-фазы. Для образца  $\text{Sr}_2$  с  $^{18}\text{O}$ , в котором концентрация ФМ-фазы оказывается меньше, чем в образце  $\text{Sr}_2$  с  $^{16}\text{O}$ , зависимость  $R(T)$  в полях меньше 3.7 Тл носит полупроводниковый характер. Таким образом, замена  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  в образцах  $\text{Sr}_2$  приводит к переходу металл–диэлектрик, аналогичному обнаруженному в  $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [15]. Составы  $\text{Sr}_5$  являются металлическими ферромагнетиками при низких температурах и при  $T > T_{FM}$  ведут себя как полупроводники (рис. 2в). Влияние изотопического замещения состоит в уменьшении  $T_{MI}$  при увеличении массы кислорода и, судя по остаточному сопротивлению, приводит к уменьшению концентрации низкотемпературной ФМ-фазы. Отметим, что переход металл–диэлектрик происходит в этом случае при значениях магнитной воспри-

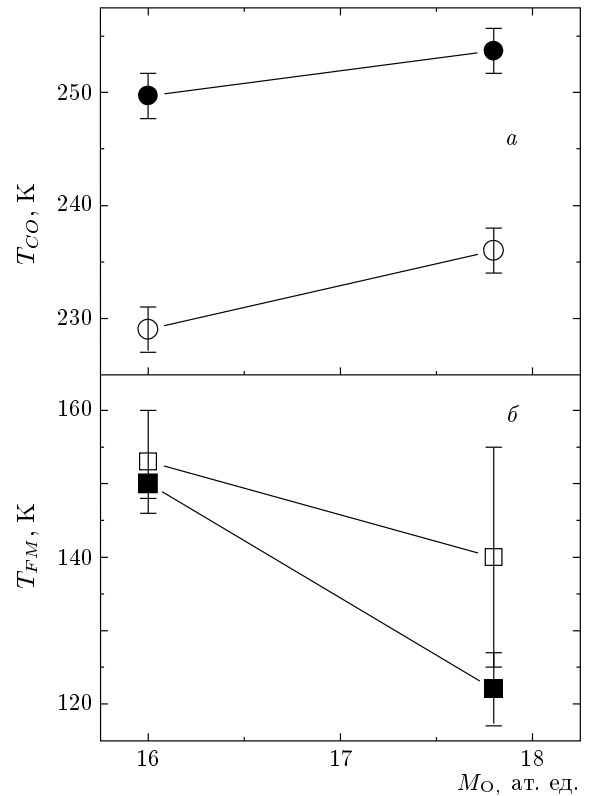


Рис. 3. Зависимости температур переходов от средней массы кислорода в образцах: а —  $T_{\text{CO}}$  (● —  $x = 0$ , ○ —  $x = 0.02$ ); б —  $T_{\text{FM}}$  (□ —  $x = 0.02$ , ■ —  $x = 0.05$ )

имчивости, составляющих 20–25 % от максимальной в насыщенном ФМ-состоянии (см. рис. 1в). Это можно интерпретировать как свидетельство перколяционного перехода, происходящего при объемном содержании металлической фазы более 20 %.

Таким образом, увеличение массы иона кислорода в решетке манганита приводит к двум основным следствиям: уменьшению ФМ-фазы и разнонаправленному смещению критических температур  $T_{FM}$  и  $T_{\text{CO}}$ , что продемонстрировано на рис. 3.

На основе известного выражения  $T_c \propto M^{-\alpha}$ , следующего из перенормировки фононных частот, можно сделать оценку изотопической экспоненты  $\alpha$  при изменении массы кислорода  $M_{\text{O}}$ . При этом в зависимости от используемой модели, описывающей изотопический эффект, в качестве  $M$  может фигурировать  $M_{\text{O}}$  (оптические колебания) или масса формульной единицы (акустические колебания). Величина параметра  $\alpha$  определяется из экспериментальных данных:

$$-\alpha \sim \frac{\Delta T/T_c}{\Delta M/M}$$

В случае ФМ-перехода величина изотопической экспоненты положительна:  $\alpha = 1.5\text{--}5.5$  для разных образцов и способов расчета. Для перехода в зарядово-упорядоченное состояние экспонента отрицательна:  $\alpha = -(0.17\text{--}0.7)$ . Приведенные оценки показывают, что изотопическое смещение температуры перехода в зарядово-упорядоченное состояние относительно небольшое. Напротив, ферромагнитная фаза, индуцированная примесью хрома, обладает свойствами, близкими к другим полудопированным и оптимально-допированным манганитам, и изотопическое смещение  $T_{FM}$  является большим и положительным. Это соответствует результатам работы [14], где сделан вывод об участии ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в формировании  $e_g$ -зоны и восстановлении ферромагнитной связи в рамках механизма двойного обмена.

Итак, изучено влияние изотопического замещения  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  на свойства манганита  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  с примесями хрома. Показано, что увеличение массы иона кислорода в решетке манганита приводит к уменьшению концентрации ФМ-фазы, к смещению критических температур, причем величина  $T_{FM}$  уменьшается, а температура  $T_{CO}$  увеличивается. Максимальное влияние изотопического замещения на процесс фазообразования наблюдается для составов с минимальной критической температурой  $T_{FM}$  ( $x = 0.02$ ) в области сосуществования фаз с разным параметром порядка.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 04-02-16991, 07-02-00681), а также инициативного проекта № 30 РНЦ «Курчатовский институт».

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Moreo, S. Yunoki, and E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999).
2. M. Yu. Kagan, D. I. Khomskii, and A. V. Mostovoy, *Eur. Phys. J.* **12**, 217 (1999); D. I. Khomskii, *Physica B* **280**, 325 (2000).
3. M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
4. C. I. Ventura and B. Alascio, *Phys. Rev. B* **68**, 020404(R) (2003).
5. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
6. Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **53**, 153 (1985).
7. Y. Tokura, K. Kuwahara, Y. Moritomo et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3184 (1996).
8. M. V. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4872 (1999).
9. M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **57**, 5259 (1998).
10. B. Raveau, A. Maignan, and C. Martin, *J. Sol. St. Chem.* **130**, 162 (1997).
11. A. Maignan, F. Damay, C. Martin, and B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* **32**, 965 (1997).
12. A. Barnabe, A. Maignan, M. Hervieu et al., *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3907 (1997).
13. B. Raveau, M. Hervieu, A. Maignan, and C. Martin, *J. Mater. Chem.* **11**, 29 (2001).
14. S. Hebert, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau, *Sol. St. Comm.* **121**, 129 (2002).
15. N. A. Babushkina, L. M. Belova, O. Yu. Gorbenko et al., *Nature* **391**, 6663 (1998).
16. N. A. Babushkina, E. A. Chistotina, O. Yu. Gorbenko et al., *Phys. Rev. B* **67**, 100410 (2003).
17. Z. Jirak, F. Damay, M. Hervieu et al., *Phys. Rev. B* **61**, 1181 (2000).