

# ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ КИСЛОРОДНЫЙ ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ В МАНГАНИТАХ С УПОРЯДОЧЕННЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ КАТИОНОВ

*А. Н. Талденков<sup>a\*</sup>, В. В. Снегирев<sup>b</sup>, Н. А. Бабушкина<sup>a</sup>,*

*В. С. Калитка<sup>c</sup>, А. Р. Кауль<sup>c</sup>*

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

<sup>b</sup> *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет  
119991, Москва, Россия*

<sup>c</sup> *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет  
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 23 октября 2017 г.

Проведено исследование кислородного изотопического эффекта в манганите  $\text{PrBaMn}_2^{16-18}\text{O}_{5.97}$  с упорядоченным расположением катионов. Измерены полевые зависимости восприимчивости и намагниченности в области температур 100–270 К в магнитных полях до 32 Тл. Обнаружено значительное увеличение температуры спин-переориентационного фазового перехода типа антиферромагнетик–ферромагнетик в образцах, обогащенных тяжелым кислородом  $^{18}\text{O}$  (отрицательный изотопический эффект). Температура перехода и величина изотопического эффекта сильно зависят от магнитного поля. Построена фазовая  $H$ – $T$ -диаграмма для образцов с разным изотопическим составом. Анализ полученных результатов показывает общность природы наблюдаемого отрицательного изотопического эффекта и гигантского положительного изотопического эффекта, обнаруженного ранее в допированных манганитах. Механизмы возникновения изотопических эффектов обсуждаются в рамках модели двойного обмена в условиях полярного сужения зоны свободных носителей заряда.

DOI: 10.7868/S0044451018030112

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Допированные оксиды марганца  $\text{R}_{1-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{R}$  — редкоземельный металл,  $\text{V}$  — металлы I и II групп), которые являются предельными трехмерными представителями обширного семейства слоистых манганитов  $(\text{R}_{1-x}\text{V}_x\text{MnO}_3)_n$  ( $\text{R}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ ), привлекли большое внимание. В них проявляется конкуренция различных типов ферромагнитного и антиферромагнитного (ФМ и АФМ), зарядового и орбитального упорядочений в условиях сильного электрон-фононного взаимодействия. При этом небольшое изменение внешних параметров, таких как, например, степень допирования, ионный радиус, магнитное поле, давление, число слоев ( $n$ ), степень ка-

тионного разупорядочения, может приводить к изменению основного состояния и оказывает влияние на магнитные, структурные и электрофизические свойства манганитов. В частности, наблюдается эффект колоссального магнитосопротивления (см. обзор [1]). Одним из неожиданных проявлений таких свойств явился гигантский положительный кислородный изотопический эффект — уменьшение температуры ФМ-упорядочения ( $T_{FM}$ ) при обогащении тяжелым кислородом  $^{18}\text{O}$  [1–5]. Наибольший сдвиг критической температуры  $T_c$  наблюдается при переориентационных магнитных переходах типа ФМ–АФМ при обогащении образцов тяжелым кислородом. В большинстве случаев переход сопровождается также переходом металл–диэлектрик с зарядовым упорядочиванием (ЗУ). Величина и знак изотопического эффекта характеризуются изотопической экспонентой:

\* E-mail: box-n3@bk.ru

$$\alpha = -\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln M M_O} = -\frac{M_O \partial T_c}{T_c \partial M_O} = -\frac{(M_O + 16)[T_c(M_O) - T_c(M_O = 16)]}{(M_O - 16)[T_c(M_O) + T_c(M_O = 16)]}, \quad (1)$$

где  $M_O$  — средняя масса кислорода в обогащенном образце. Если критическая температура  $T_c$  линейно зависит от частоты  $\omega$  соответствующей фононной кислородной моды,  $T_c \propto \omega \propto M_O^{-1/2}$ , то  $\alpha = 1/2$ . В манганитах величина  $\alpha$  может значительно превышать единицу, и в некоторых случаях изотопический эффект в манганитах настолько велик, что возникает индуцированный тяжелым кислородом переход ФМ–АФМ (ЗУ), который сопровождается переходом металл–диэлектрик [6–8]. Очевидно, что в таком случае разностное определение  $\alpha$  не применимо и для расчета необходимо измерить и продифференцировать зависимость  $T_c$  от средней массы кислорода  $M_O$ , как это сделано в работах [9, 10]. Наряду с гигантским положительным изотопическим эффектом в оптимально допированных ( $x \approx 0.10$ – $0.35$ ) манганитах и в полудоированных ( $x \approx 0.5$ ) манганитах был обнаружен большой отрицательный изотопический эффект — увеличение температуры перехода ФМ–АФМ (ЗУ) при обогащении тяжелым кислородом  $^{18}\text{O}$  [11–13]. При этом уменьшение массы кислорода в манганитах всегда стабилизирует более электропроводящую ФМ-фазу, иначе говоря, область существования этой фазы расширяется.

Детальное микроскопическое объяснение гигантского изотопического эффекта до сих пор не найдено. Обычно для качественного обсуждения механизмов, приводящих к большому изотопическому эффекту, используются модели двойного обмена с учетом поляронного сужения зоны свободных носителей.

На основе анализа данных по величине положительного изотопического эффекта в манганитах различного состава авторами работы [14] была обнаружена эмпирическая закономерность, связывающая  $\alpha$  и критическую температуру  $T_c$ :

$$\alpha = G_0 \exp(-T_c/T_0). \quad (2)$$

Величины параметров составляют  $G_0 \approx 23$ ,  $T_0 \approx 60$  К. Позднее эта экспоненциальная зависимость была обнаружена и в других манганитах [15, 16]. Тот факт, что условие (2) выполняется в широкой области значений вплоть до величин  $\alpha > 10$  [17], может указывать на его фундаментальный характер.

Целью настоящей работы является попытка дать единое описание для изотопических эффектов обо-

их знаков. В рамках такого подхода необходимо проверить выполнимость условия (2) в случае гигантского отрицательного изотопического эффекта, так как упомянутые работы [11–13] дают несколько противоречивые результаты. Выбор материала для решения данной задачи обусловлен наличием большого отрицательного изотопического эффекта и возможностью максимальной вариации температуры перехода при неизменности остальных параметров образца, например с помощью магнитного поля. Предварительное исследование [16] показало, что упорядоченные бариевые манганиты типа  $\text{R}\text{BaMn}_2\text{O}_6$  удовлетворяют необходимым условиям. Структурная особенность этих соединений заключается в том, что плоскости  $\text{MnO}_2$  чередуются с двумя плоскостями,  $\text{RO}$  и  $\text{BaO}$ :  $\text{BaO-MnO-RO-MnO}$ . Катионы R и Ba упорядочиваются вследствие образования и упорядочения кислородных вакансий. Образуемым кислородным вакансиям выгодно выстраиваться слоями относительно друг друга. Эти слои занимают катионы редкоземельного элемента, а катионы бария вытесняются в слой, где кислородных вакансий нет. Физические свойства катионупорядоченных манганитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  значительно отличаются от свойств катион-разупорядоченных манганитов  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  и зависят от степени упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Образец  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с максимальной степенью катионного порядка является металлическим ферромагнетиком с температурой Кюри  $T_{FM} > 300$  К, в то время как для полностью разупорядоченного образца величина  $T_{FM}$  не превышает 140 К.

Данные предварительного исследования температурных зависимостей восприимчивости, намагниченности и проводимости показали [16], что в упорядоченных манганитах  $\text{PrBaMn}_2^{16-18}\text{O}_{5.97}$  при температурах ниже  $T_{FM} \approx 305$  К происходит переход из парамагнитного (ПМ) в ФМ-состояние. При уменьшении температуры в области 240–200 К магнитный момент уменьшается, что указывает на спин-переориентационный фазовый переход типа ФМ–АФМ при критической температуре  $T_c$ . Кислородное изотопическое замещение  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  ведет к увеличению на 8.4 К критической температуры  $T_c$  (отрицательный кислородный изотопический эффект) и к небольшому уменьшению  $T_{FM}$  на 3 К (положительный кислородный изотопический эффект). Значения изотопических экспонент составляют  $\alpha_{T_c} = -0.31 \pm 0.025$  и  $\alpha_{T_{FM}} = 0.07 \pm 0.015$ . Магнитное поле значительно расширяет температурную область существования ФМ-упорядочения:  $T_c$  уменьшается на 15 К, а изотопический сдвиг

$\Delta T_c = T_c(M_O) - T_c(M_O = 16)$  увеличивается примерно на 30 % в магнитном поле 3.5 Тл [16].

Наблюдаемый отрицательный кислородный изотопический эффект в упорядоченном манганите  $\text{PrBaMn}_2^{16-18}\text{O}_6$  подтверждает обнаруженные ранее явления в наполовину допированных неупорядоченных манганитах  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}^{16-18}\text{O}_3$  [11],  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}^{16-18}\text{O}_3$  [12],  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [3, 13, 18]. В этих системах также наблюдались два кислородных изотопических эффекта: положительный для  $T_{FM}$  и отрицательный для  $T_{CO}$  — температуры ЗУ, причем ФМ-фаза стабилизируется с уменьшением средней кислородной массы и увеличением магнитного поля. Поэтому наибольший интерес представляет изучение отрицательного кислородного изотопического эффекта в  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  в сильных магнитных полях и построение  $H$ – $T$ -диаграммы при значительной вариации критической температуры.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Керамические образцы  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5.97}$  были приготовлены с использованием метода химической гомогенизации. Бумажные беззольные фильтры пропитывались стехиометрической смесью растворов нитратов катионов, после чего сушились при температуре 100 °С. После сушки фильтры сжигали на газовой горелке и отжигали на воздухе при температуре 600 °С. Полученный порошок прессовали в таблетки и отжигали при 1100 °С в течение 20 ч, в результате чего получался манганит состава  $(\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{MnO}_{2.98}$  без катионного упорядочения. Образцы подвергали дополнительному отжигу при температуре 1100 °С в закрытой ампуле при парциальном давлении кислорода  $P(\text{O}_2) = 10^{-19}$  атм, которое обеспечивалось геттером Fe/FeO, находящимся в той же ампуле при температуре 800 °С. По данным рентгеновской дифракции образцы после термообработки представляли собой дефицитные по кислороду однофазные перовскиты  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5.9-x}$  с удвоенным параметром элементарной ячейки за счет упорядочения ионов Pr и Ba (степень упорядочения более 95 %). Для заполнения кислородных вакансий проводили дополнительный отжиг при температуре 500 °С в атмосфере кислорода, в результате чего получали насыщенные кислородом образцы с природным изотопическим составом  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5.97(1)}$  (кислородный индекс подтверждали йодометрическим титрованием) [19].

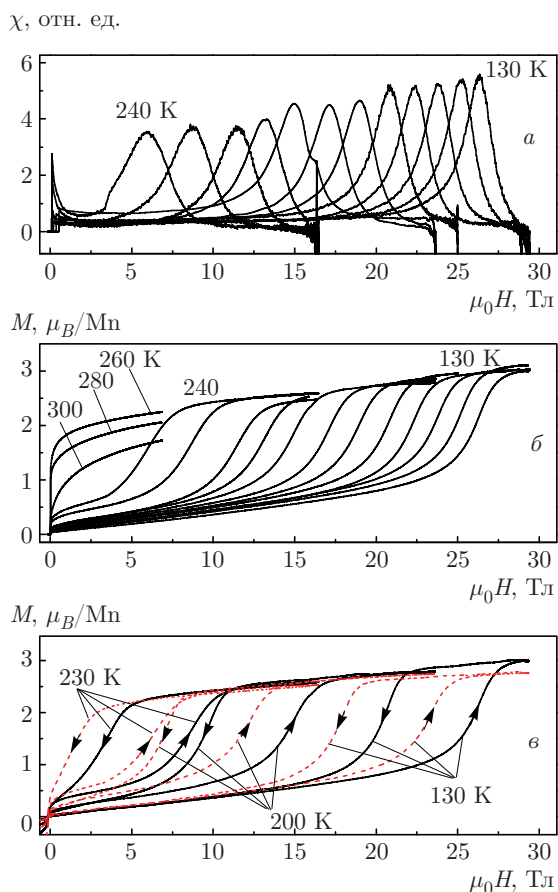
Изотопическое обогащение полученных образцов проводили методом диффузии с помощью длитель-

ного (более 7 суток) отжига при температуре 750 °С в атмосфере кислорода с изотопическим обогащением 90 % по  $^{18}\text{O}$ . Отметим, что при этом не происходит разупорядочения катионной подрешетки. Полученное обогащение по  $^{18}\text{O}$  определялось по изменению массы и составляло около  $85\% \pm 7\%$ . Одновременно в тех же условиях изготавливались образцы с природным изотопическим составом. Отсутствие изменения массы в контрольных образцах с  $^{16}\text{O}$  в процессе изотопического обогащения свидетельствует о сохранении содержания кислорода в образце в процессе обогащения изотопом с точностью, лучшей чем 0.2 %.

Измерения намагниченности в полях до 32 Тл проводились на установке импульсных магнитных полей. Время нарастания импульса порядка 3 мс, энергия батареи конденсаторов 30 кДж. Намагниченность и магнитное поле измерялись индукционным методом, регистрация сигнала проводилась двухканальным шестнадцатититовым регистратором GaGe CompuScore 1602. Фоновый сигнал компенсации, полученный в отсутствие образца, вычитался из измеренного сигнала цифровым способом. Калибровка проводилась по образцу железоиттриевого феррита-граната, имеющему размеры и форму, совпадающие с исследуемыми образцами. Погрешность определения намагниченности порядка 10 %. Промежуточные температуры в интервале от 78 до 300 К получались в проточном криостате с электронной стабилизацией температуры потока охлаждающего газа. Точность поддержания температуры 0.1 К, температура образца измерялась термопарой медь–железо–медь, точность измерения температуры 0.2 К.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 показаны полевые зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости  $\chi = dM/dH$  и намагниченности  $M$ , полученные при фиксированной температуре. На зависимостях  $\chi(H)$  видны хорошо определенные пики, которые указывают на переход АФМ–ФМ. С понижением температуры магнитное поле перехода  $H_c$  увеличивается, превышая величину 25 Тл при температуре 110 К. Полевая зависимость намагниченности  $M(H)$  также демонстрирует переход в упорядоченное ФМ-состояние и в больших полях насыщается. Экстраполяция зависимости  $M(H^{-2})$  в область больших полей дает значения намагниченности насыщения  $M_{sat} = 3.2\mu_B/\text{Mn}$  и  $M_{sat} = 3.4\mu_B/\text{Mn}$  соответственно для образцов с  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ . Такие значения близки к рас-

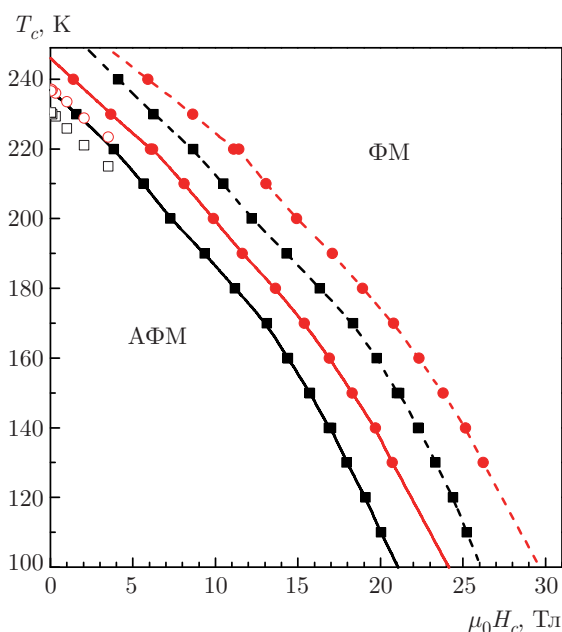


**Рис. 1.** (В цвете онлайн) Полевые зависимости восприимчивости  $\chi$  (а) и намагниченности  $M$  (б) в области нарастания магнитного поля для диапазона температур 240–130 К с шагом 10 К для образца  $\text{PrBaMn}_2^{18}\text{O}_{5.97}$ , а также полевые зависимости намагниченности (в) образцов  $\text{PrBaMn}_2^{16}\text{O}_{5.97}$  (пунктир) и  $\text{PrBaMn}_2^{18}\text{O}_{5.97}$  (сплошные линии) для трех фиксированных температур

четной величине  $3.5\mu_B/\text{Mn}$  для наполовину допированных манганитов. Последнее свидетельствует о том, что концентрация ФМ-фазы близка к 100%. Кривые намагничивания в области температур 260–300 К соответствуют процессу намагничивания ферромагнетика.

На рис. 1в видны значительный (более 4 Тл) полевой гистерезис  $M(H)$  и изотопический сдвиг переходов АФМ–ФМ в образцах с тяжелым кислородом в область высоких полей. Последнее является прямым экспериментальным указанием на то, что существование ФМ-фазы является энергетически более выгодным в образцах с легким кислородом.

На основе полученных данных была построена фазовая  $H$ – $T$ -диаграмма, показанная на рис. 2. Критическое поле  $H_c$  перехода АФМ–ФМ при дан-

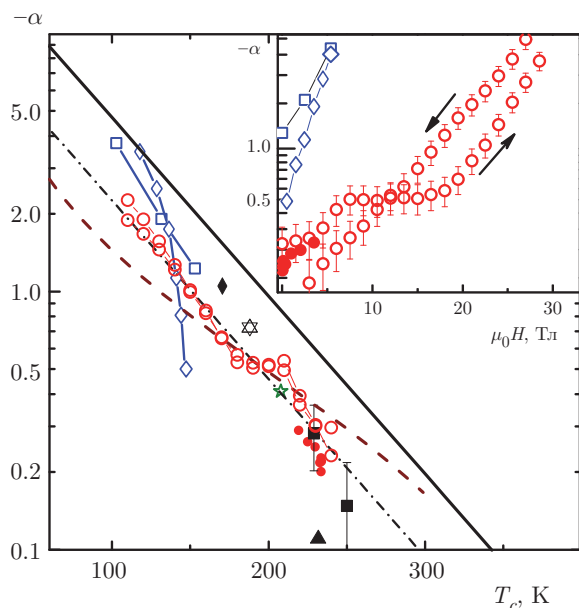


**Рис. 2.** (В цвете онлайн) Фазовая  $H$ – $T$ -диаграмма для  $\text{PrBaMn}_2^{16}\text{O}_{5.97}$  (■) и  $\text{PrBaMn}_2^{18}\text{O}_{5.97}$  (●). Сплошные линии — интерполяция данных, полученных при увеличении магнитного поля, штриховые — интерполяция данных, полученных при уменьшении магнитного поля. Темные символы — настоящая работа, пустые — данные из работы [16]

ной температуре  $T_c$  определяли по максимуму кривой  $\chi(H)$  на рис. 1а. Линия  $T_c(H_c)$  разделяет области ФМ- и АФМ-состояний. Характерная черта данной диаграммы — это увеличение изотопического сдвига критической температуры  $\Delta T_c$  с увеличением магнитного поля и с уменьшением температуры. В области малых полей результаты близки к данным, полученным при охлаждении в постоянном магнитном поле на этих же образцах [16]. Зависимость  $T_c(H_c)$  была интерполирована (линии на рис. 2), а затем был рассчитан разностный изотопический параметр  $\alpha$  (формула (1)) для прямого и обратного ходов намагничивания.

Ошибка в определении  $\alpha$  складывается из погрешности определения  $\Delta T_c$ , которая составляет около 1.5 К, и погрешности определения величины изотопического обогащения, которая составляет около 7%. Суммарная погрешность измерения  $\alpha$  составляет 12–15% в области низких температур и увеличивается до 30% при приближении к  $T \approx 240$  К.

Температурные и полевые зависимости  $\alpha$  для  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5.97}$  представлены на рис. 3. Полученные нами температурные зависимости  $\alpha(T_c)$  для отрицательного изотопического эффекта находятся в со-



**Рис. 3.** (В цвете онлайн) Температурные зависимости  $\alpha(T_c)$ :  $\circ$  — АФМ–ФМ-переход в  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5.97}$  (настоящая работа);  $\bullet$  — АФМ–ФМ-переход в  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5.97}$  [16];  $\diamond$  — ЗУ–ФМ-переход в  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [12];  $\square$  — СО–ФМ-переход в  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  [11];  $\star$  — ЗУ–ФМ-переходы в  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{La}_{0.5}(\text{CaSr})_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $\nabla$ ),  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $\triangle$ ),  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $\blacktriangle$ ) [13];  $\blacksquare$  — ЗУ–ПМ-переход в  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z\text{O}_3$  ( $z = 0, 0.02$ ) [18]. Сплошная линия — расчет по формуле (2),  $G_0 = 23$ ,  $T_0 = 63$  К, штрихпунктирная — расчет по формуле (2),  $G_0 = 11$ ,  $T_0 = 63$  К, штриховая — расчет по формуле (5), см. текст. Сплошные линии соединяют точки, полученные на одном и том же соединении при разных магнитных полях. На вставке — полевые зависимости  $\alpha(H)$  в тех же обозначениях

гласии с экспоненциальной зависимостью (2) для обоих направлений развертки магнитного поля и близки к результатам, ранее полученным на этих образцах в постоянном магнитном поле [16]. При самых низких температурах и в больших магнитных полях изотопическая экспонента достигает высоких значений,  $\alpha \approx 2$ . Вместе с данными для  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5.97}$  приведены рассчитанные зависимости  $\alpha(T_c)$  по известным из литературы результатам измерения отрицательного изотопического эффекта в различных неупорядоченных соединениях вида  $\text{R}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Несмотря на то что имеются некоторые расхождения между результатами, полученными разными группами, можно сделать вывод о том, что температурная зависимость  $\alpha(T_c)$  близка к экспоненциальной. Отметим, что величины параметра  $T_0 \approx 63$  К близки для отрицательного и по-

ложительного изотопических эффектов, а параметр  $G_0$  варьируется для различных манганитов, как и в работе [16]. Полевые зависимости  $\alpha(H)$  показаны на вставке рис. 3. Результаты, полученные из восходящей и нисходящей ветвей намагничивания, идентичны в пределах экспериментальной погрешности с точностью до сдвига по магнитному полю на 4.7 Тл. В значительном диапазоне полей величина  $\alpha$  экспоненциально зависит от магнитного поля и имеет особенность в окрестности  $\alpha = 0.5$ . Полученные значения хорошо согласуются с результатами, найденными при измерении в постоянном магнитном поле. Для сравнения приведены данные для двух других полудопированных манганитов,  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  и  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Очевидно, что масштаб магнитных полей, при которых происходят существенные изменения  $\alpha$ , существенно различается для разных соединений, поэтому магнитное поле не является «хорошим» параметром для сравнения результатов даже в пределах одного семейства полудопированных ( $x = 0.5$ ) манганитов.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

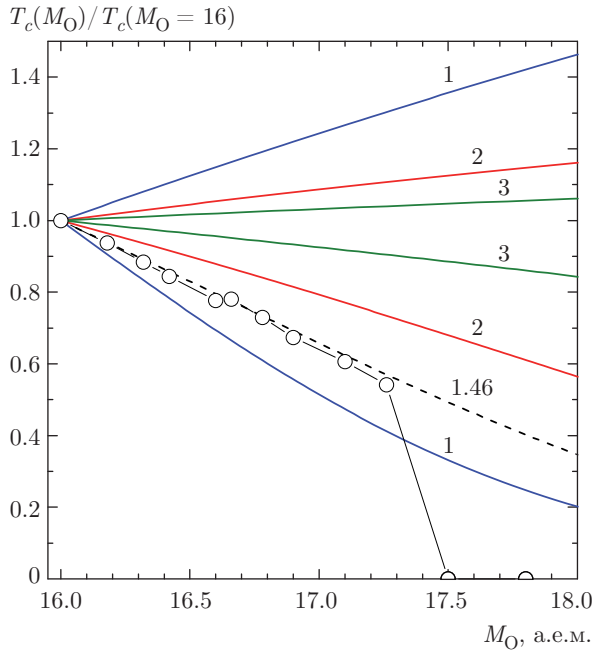
На основании полученных новых данных для отрицательного изотопического эффекта можно сделать вывод о том, что величина  $\alpha(T_c)$  для большинства манганитов лежит в некоторой полосе значений, определяемой соотношением (2). Используя определение (1) и экспериментально обоснованное соотношение (2), можно найти зависимость приведенной критической температуры  $y = T_c(m)/T_0$  от приведенной средней массы кислорода  $m = M_O/16$  в образце. Легко показать, что

$$\mp \frac{e^y dy}{y} = G_0 \frac{dm}{m}. \quad (3)$$

Здесь и далее верхний (нижний) знак относится к положительному (отрицательному) изотопическому эффекту. Решением уравнения (3) является функция

$$C \mp \left[ \ln y + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{y^i}{i \cdot i!} \right] = G_0 \ln m, \quad (4)$$

где константа интегрирования  $C$  определяется из условия  $m = 1$  и зависит только от приведенной критической температуры  $y(1) = T_c(M_O = 16)/T_0$  в образцах с природным изотопическим содержанием. Отметим, что в эксперименте величина  $m$  изменяется в узких пределах 1–1.125. Результат расчета зависимости  $T_c(M_O)/T_c(M_O = 16)$



**Рис. 4.** (В цвете онлайн) Зависимости критической температуры  $T_c/T_c(M_O = 16)$  от массы, расчет по формуле (4) при  $G_0 = 23$ ,  $T_0 = 63$  К для положительного изотопического эффекта ( $T_c(M_O)/T_c(M_O = 16) < 1$ ) и  $G_0 = 11$ ,  $T_0 = 63$  К для отрицательного изотопического эффекта ( $T_c(M_O)/T_c(M_O = 16) > 1$ ). Цифрами около кривых указаны значения параметра  $T_c(M_O = 16)/T_0$ ;  $\circ$  — данные по температуре перехода АФМ(ЗУ)–ФМ в соединении  $(\text{LaPr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [17]

по формуле (4) при фиксированных значениях  $T_c(M_O = 16)/T_0$  показан на рис. 4. Он воспроизводит основные тенденции изотопического эффекта в манганитах: при высоких критических температурах,  $T_c(M_O = 16)/T_0 > 1$ , наблюдаются близкая к линейной зависимость  $T_c(M_O)$  и небольшой изотопический эффект, а при уменьшении критической температуры,  $T_c(M_O = 16)/T_0 \sim 1$ , наблюдаются увеличение изотопического эффекта и нелинейная массовая зависимость. При этом можно предположить, что  $T_0$  имеет смысл минимального значения критической температуры для данного соединения. Сравнение с экспериментальными данными [17] показывает неплохое согласие модели и результатов эксперимента вплоть до индуцированного тяжелым кислородом перехода в неметаллическое АФМ-состояние (рис. 4).

Для оценки изотопического смещения температуры ФМ-перехода в манганитах обычно используется модель двойного обмена. Предполагается, что температура  $T_c$  пропорциональна ширине зоны делокализованных  $e_g$ -электронов. Следуя обозначениям работы [20], мы получаем

$$T_c \propto At,$$

где  $A \propto z\delta$ ,  $z$  — число ближайших соседей,  $\delta$  — концентрация свободных носителей заряда,  $t$  — матричный элемент перескока. Поляронное сужение зоны подвижных носителей позволяет получить зависимость  $T_c$  от массы кислорода:

$$T_c = A\bar{t} \equiv At \exp(-\lambda E_p/\hbar\omega), \quad (5)$$

где  $\lambda$  — константа электрон-фононной связи,  $E_p$  — энергия полярона,  $\omega$  — частота фонона. Как отмечено в работах [5, 21], дифференцирование выражения (5) по массе дает качественно отличную от наблюдаемой в эксперименте зависимость, а именно,  $\alpha$  увеличивается с ростом  $T_c$ . Это подтверждает вывод работ [5, 14] о важности физических ограничений, накладываемых функциональной зависимостью (2) на модели, используемые для описания свойств манганитов.

Из общего вида зависимостей  $\alpha(T_c)$  можно сделать вывод об общности природы отрицательного и положительного изотопических эффектов в манганитах. Таким образом, модели, описывающие положительный и отрицательный изотопические эффекты в манганитах, должны содержать функционально подобные зависимости для  $T_{FM}$  и  $T_{CO}/T_{AFM}$  от основных параметров и предсказывать зависимости критической температуры, не противоречащие, как минимум, экспериментальным данным  $\alpha(T_c)$ . Простая феноменологическая модель, удовлетворяющая этим критериям, предложена в работе [20]. Автор этой работы использовал выражение для критической температуры в условиях существования нескольких конкурентных обменных механизмов в виде

$$T_c = A(\bar{t} - t^F) \quad (6)$$

для перехода в ФМ-состояние и

$$T_c = B(t^{CO} - \bar{t}) \quad (7)$$

для перехода в ЗУ(АФМ)-состояние, где  $t^F$  и  $t^{CO}$  — константы, характеризующие соответственно косвенный АФМ-обмен и кулоновское отталкивание, слабо зависящие от массы кислорода (детали см. в работе [20]). Функциональный вид выражений (6), (7) отражает общность природы отрицательного и положительного изотопических эффектов. Механизм двойного ФМ-обмена в условиях поляронного сужения зоны подвижных носителей (член  $\bar{t}$ ) является источником изотопических эффектов обоих

знаков. При этом критическая температура, являясь разностью двух больших величин, может быть очень чувствительна к небольшому изменению  $\bar{t}$  в зависимости от внешних параметров, в том числе массы кислорода, и варьироваться в широких пределах. Такой вид зависимостей позволяет получать большой изотопический эффект даже в рамках слабой и/или промежуточной электрон-фононной связи [20].

Используя выражение (6), после несложных преобразований получаем зависимость  $\alpha(T_c)$  в случае положительного изотопического эффекта:

$$\alpha = -\frac{1}{2} \ln \left( \frac{T_c}{At} + \frac{t^F}{t} \right) \left( 1 + \frac{At}{T_c} \frac{t^F}{t} \right). \quad (8)$$

Аналогичное выражение получается для отрицательного изотопического эффекта при переходе из АФМ-состояния с зарядовым упорядочением в ФМ-состояние с точностью до подстановки  $B = -A$ ,  $t^F = t^{CO}$ . На рис. 3 штриховой линией показана зависимость  $\alpha(T_c)$ , рассчитанная по формуле (8) при значениях параметров, близких к использованным в работе [20]. Наблюдается качественное согласие с экспериментальными данными. При больших критических температурах результат расчета соответствует экспериментальным данным. При понижении температуры зависимость, предсказанная моделью, более слабая, чем в эксперименте, что говорит о недооценке влияния массы кислорода.

Мы далеки от того, чтобы считать, что выражения (6), (7) дают детальное описание критической температуры в манганитах. Это, скорее, указание на вид функциональной зависимости, которая позволяет обеспечить непротиворечивое описание результатов эксперимента. Авторы работы [5] (формула (5), стр. 238) в рамках биполярной модели дали описание поведения критической температуры, функционально подобное данному, а именно, критическая температура есть функция разности двух больших вкладов. Отметим, что использованная модель работы [20] достаточно схематична и не учитывает многих важных особенностей поведения магнитной системы, которые могут повлиять на конечный результат. Одной из таких особенностей является фазовое расслоение, оказывающее существенное воздействие на фазовый состав манганитов, особенно при понижении критической температуры.

## 5. ВЫВОДЫ

Изучены полевые зависимости намагниченности и восприимчивости в изотопически обогащен-

ном по кислороду упорядоченном манганите  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5.97}$  в сильных магнитных полях до 32 Тл. Построена  $H$ - $T$ -диаграмма в широком диапазоне изменения критической температуры спин-переориентационного перехода.

Обнаружен отрицательный изотопический сдвиг спин-переориентационных переходов АФМ-ФМ в образцах с тяжелым кислородом, в том числе в условиях больших магнитных полей. Показано, что область существования ФМ-фазы расширяется при уменьшении массы кислорода. Характерной чертой полученной  $H$ - $T$ -диаграммы является увеличение изотопического сдвига критической температуры  $\Delta T_c$  с увеличением магнитного поля и при понижении критической температуры перехода.

Получена зависимость изотопической экспоненты от температуры перехода,  $\alpha(T_c)$ , и сделан вывод о том, что она близка к экспоненциальной зависимости (2). Сравнение изотопического эффекта в упорядоченном манганите  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5.97}$  и в других неупорядоченных соединениях вида  $\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{MnO}_3$  указывает на применимость экспоненциальной зависимости  $\alpha(T_c)$  и в случае отрицательного кислородного изотопического эффекта.

Сравнение наблюдаемых отрицательного и положительного кислородного изотопических эффектов указывает на общность природы данного явления в большинстве допированных манганитов. Как следствие экспоненциальной зависимости  $\alpha(T_c)$  получена зависимость изотопического сдвига критической температуры при изменении средней массы кислорода, которая подтверждается результатами прямого измерения. Для обоснования полученных результатов используется предложенный ранее подход [20], в рамках которого удается непротиворечиво описать кислородный изотопический эффект в манганитах.

Авторы благодарны К. И. Кугелю, Д. И. Хомскому и Н. М. Плакиде за многочисленные обсуждения и критические замечания. Один из авторов (А. Н. Т.) благодарен фонду РФФИ за поддержку в рамках проекта № 16-07-01188.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Tokura, in *Colossal Magnetoresistive Oxides* (Advances in Condensed Matter Science, Vol. 2), Gordon and Breach Sci. Publ., Amsterdam (2000), p. 1.
2. G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller et al., *Nature* **381**, 676 (1996).

3. I. Isaac and J. P. Frank, Phys. Rev. B **57**, R5602 (1998).
4. J. P. Frank, I. Isaac, and W. Chen, Phys. Rev. B **58**, 5189 (1998).
5. G.-M. Zhao, H. Keller, R. L. Greene et al., in *Physics of Manganites*, Kluwer, New York (1999), p. 221.
6. G. M. Zhao, H. Keller, J. Hofer et al., Sol. St. Comm. **104**, 57 (1997).
7. N. A. Babushkina, L. M. Belova, O. Yu. Gorbenko et al., Nature **391**, 159 (1998).
8. N. A. Babushkina, L. M. Belova, V. I. Ozhogin et al., J. Appl. Phys. **83**, 7369 (1998).
9. N. A. Babushkina, A. N. Taldenkov, L. M. Belova et al., Phys. Rev. B **62**, R6081 (2000).
10. N. A. Babushkina, A. N. Taldenkov, E. A. Chistotina et al., J. Magn. Magn. Mater. **242–245**, 640 (2002).
11. Guo-meng Zhao, K. Ghosh, and R. L. Green, J. Phys.: Condens. Matter **10**, L737 (1998).
12. Guo-meng Zhao, K. Ghosh, H. Keller, and R. L. Green, Phys. Rev. B **59**, 81 (1999).
13. R. Mahesh and M. Itoh, Austral. J. Phys. **52**, 235 (1999).
14. G.-M. Zhao, K. Conder, H. Keller et al., Phys. Rev. B **60**, 11914 (1999).
15. А. Н. Талденков, Н. А. Бабушкина, А. В. Инюшкин и др., Изв. РАН, сер. физ. **73**, 124 (2009).
16. A. N. Taldenkov, N. A. Babushkina, A. V. Inyushkin et al., Sol. St. Phenom. **190**, 669 (2012).
17. A. Taldenkov, N. Babushkina, A. Inyushkin et al., J. Magn. Magn. Mater. **300**, e155 (2006).
18. N. A. Babushkina, A. N. Taldenkov, A. V. Inyushkin et al., Phys. Rev. B **78**, 214432 (2008).
19. A. A. M. Aliev, A. G. Gamzatov, A. B. Batdalov et al., Phil. Mag. Lett. **91**, 354 (2011).
20. Н. М. Плакида, Письма в ЖЭТФ **71**, 720 (2000).
21. D. M. Edwards, Adv. Phys. **51**, 1251 (2002).