

Взаимосвязь гигантской объемной магнитострикции и колоссального магнитосопротивления в области температуры Кюри соединения $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$

© А.И. Абрамович, Л.И. Королева, А.В. Мичурин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: abram@ofef343.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 10 ноября 1999 г.)

В окончательной редакции 10 февраля 2000 г.)

Для соединения $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ установлена взаимосвязь магнитных, транспортных и упругих свойств. В точке Кюри T_C наблюдаются: большое объемное сжатие $\Delta V/V \approx 0.1\%$, резкий минимум на температурной зависимости отрицательной объемной магнитострикции $\omega(T)$, максимум на температурной зависимости удельного электросопротивления. Обнаружена гигантская отрицательная объемная магнитострикция $\omega = -5 \cdot 10^{-4}$ в магнитном поле $H = 0.9$ Т, сопровождающаяся колоссальным отрицательным магнитосопротивлением, равным 44% в том же поле. Полученные результаты объясняются в рамках модели электронного фазового разделения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 96-15-96429), INTAS-97-open-30253 и NATO-NTECH LG 972942.

Обнаружение высокотемпературных сверхпроводников стимулировало интерес к исследованию материалов с аналогичной кристаллографической структурой, в частности манганитов со структурой перовскита. В этих материалах были обнаружены аномалии магнитных, электрических, оптических и других свойств. Несомненно, самым впечатляющим эффектом является колоссальное магнитосопротивление (КМС), которое наблюдается в них вблизи температуры Кюри T_C (см. обзоры [1–3] и ссылки к ним). Для практического применения необходимо, чтобы T_C этих материалов была выше комнатной температуры и чтобы КМС получалось в слабых магнитных полях. Однако КМС $> 90\%$ в манганитах обычно получается в полях 6–12 Т. Рекордное КМС, равное 96% в относительно слабом магнитном поле 0.67 Т, было получено в соединении $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ при $T = 90$ К [4]. КМС при комнатной температуре было обнаружено на тонких пленках $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{MnO}_3$ [5]. Кроме того, в настоящее время интенсивно обсуждается вопрос с тесной взаимосвязи электронной и магнитной подсистем манганитов с кристаллической решеткой. Для выяснения этой взаимосвязи синтезирован поликристалл $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ и исследованы его намагниченность (σ), ac -начальная магнитная и парамагнитная восприимчивость (χ), сопротивление (ρ), магнитосопротивление ($\Delta\rho/\rho$), тепловое расширение ($\Delta l/l$), а также продольная ($\lambda_{||}$) и поперечная (λ_{\perp}) магнитострикции. Отметим, что система $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ является малоизученной. Имеется только несколько работ, посвященных ее исследованию [6–12].

Несмотря на огромный экспериментальный материал по манганитам, не существует единой точки зрения на природу их необычных свойств. Для их объяснения используются следующие модели: переход от полярон-

ного к перескоковому типу проводимости в районе T_C ; плавление зарядово-упорядоченного состояния под действием магнитного поля; электронное фазовое разделение, вызванное сильным $s-d$ -обменом и др. Полученные в данной работе результаты мы объясняем в рамках последней модели.

1. Синтез образца

Керамика $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ приготовлена следующим образом: беззольные фильтры пропитывались водным раствором нитратов металлов с суммарной концентрацией около 1 mol/l. Остаток, образовавшийся при сжигании

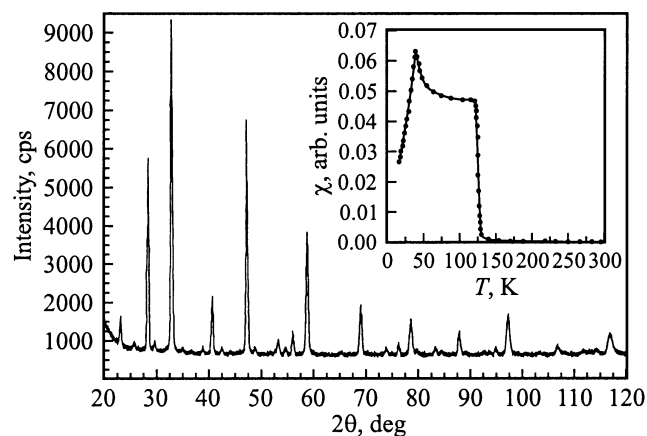


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма порошка $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (излучение $\text{CuK}\alpha$, внутренний стандарт — кремний). На вставке: температурная зависимость ac -начальной магнитной восприимчивости в поле 10^{-4} Т, частота 8 kHz.

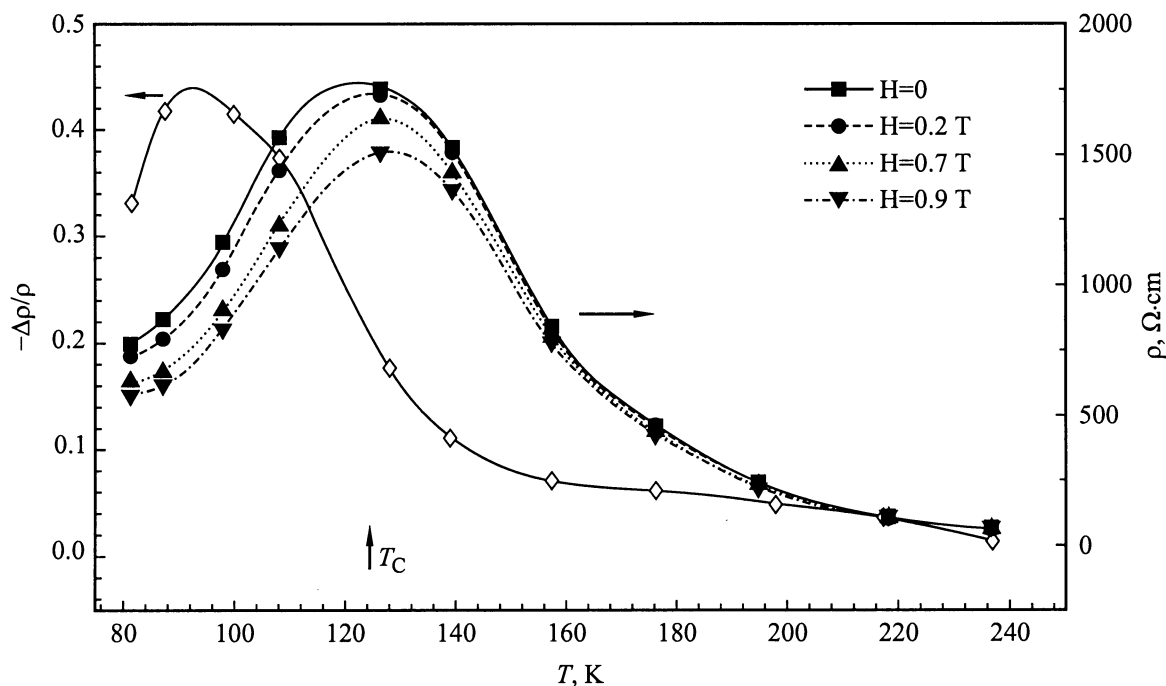


Рис. 2. Температурные зависимости: удельного электросопротивления в различных магнитных полях и магнитосопротивления в поле 0.9 Т.

этих фильтров, сначала отжигался при 973 К, а затем прессовался в форме таблеток и подвергался спеканию при 1473 К в течение 12 часов. Фазовый состав керамики и параметры решетки контролировались рентгенографически с помощью дифрактометра Siemens D5000. Было установлено, что полученная керамика представляет собой однофазный перовскит с орторомбической структурой (группа $Pnma$) и параметрами решетки: $a = 5.424(1)$, $b = 7.678(2)$, $c = 5.434(2)$ Å (рис. 1). Параметр орторомбичности, вычисленный из величин a , b , c , составляет 0.2%, что указывает на близость к кубической структуре. Соотношение $a < b/\sqrt{2} < c$ характерно для орторомбических манганитов с величиной толерантного фактора ~ 0.92 . Однофазность полученной керамики была также подтверждена методом рамановской спектроскопии при использовании спектрометра с тройным монохроматором Jobin-Yvon T64 000: наблюдались только фоновые моды, характерные для орторомбических манганитов с $Pnma$ -симметрией.

2. Экспериментальные результаты

Измерения намагниченности при 4.2 К показали, что насыщение не достигается в магнитных полях вплоть до 4 Т, а спонтанный магнитный момент равен $3.18 \mu_B/\text{mol.}$, что составляет 89% от момента, ожидаемого при полном ферромагнитном (ФМ) упорядочении. Оказалось, что переход из ФМ в парамагнитное состояние очень размыт, а температура Кюри T_C , определенная экстраполяцией наиболее крутой части кривой $\sigma(T)$ на ось температур,

зависит от величины магнитного поля. Так, например, она изменяется от 135 до 150 К при изменении магнитного поля от 0.1 до 0.8 Т. Следовательно, T_C в данном соединении нужно определять либо методами, исключая внешнее магнитное поле, либо в очень слабом поле. Более точное значение T_C удалось определить из измерений начальной магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле $H = 10^{-4}$ Т. Как видно из вставки к рис. 1, на температурной зависимости $\chi(T)$ имеются резкий максимум при $T_N = 36$ К и резкий спад при $T_C = 126$ К. В области температур 300–500 К парамагнитная восприимчивость следует закону Кюри–Вейсса с парамагнитной точкой Кюри $\theta = 250$ К и эффективным магнитным моментом $\mu = 5.6 \mu_B/\text{mol.}$ При $T \leq 300$ К наблюдается отклонение от закона Кюри–Вейсса, а это означает, что магнитное состояние в этой области температур не является однородным.

Вблизи T_C наблюдается максимум на температурной зависимости удельного электросопротивления, который подавляется при наложении магнитного поля, а его положение сдвигается в сторону более высоких температур (рис. 2). Иными словами, мы обнаружили КМС, равное 44% в относительно слабом магнитном поле 0.9 Т (рис. 2) и 20% в поле 0.4 Т при $T = 100$ К, что важно для технических применений.

На рис. 3 представлена температурная зависимость теплового расширения $\Delta l/l(T)$, измеренная при нагревании образца, при охлаждении и при нагревании после охлаждения в магнитном поле 0.9 Т. Видно, что в районе T_C имеет место резкое уменьшение $\Delta l/l$, которому

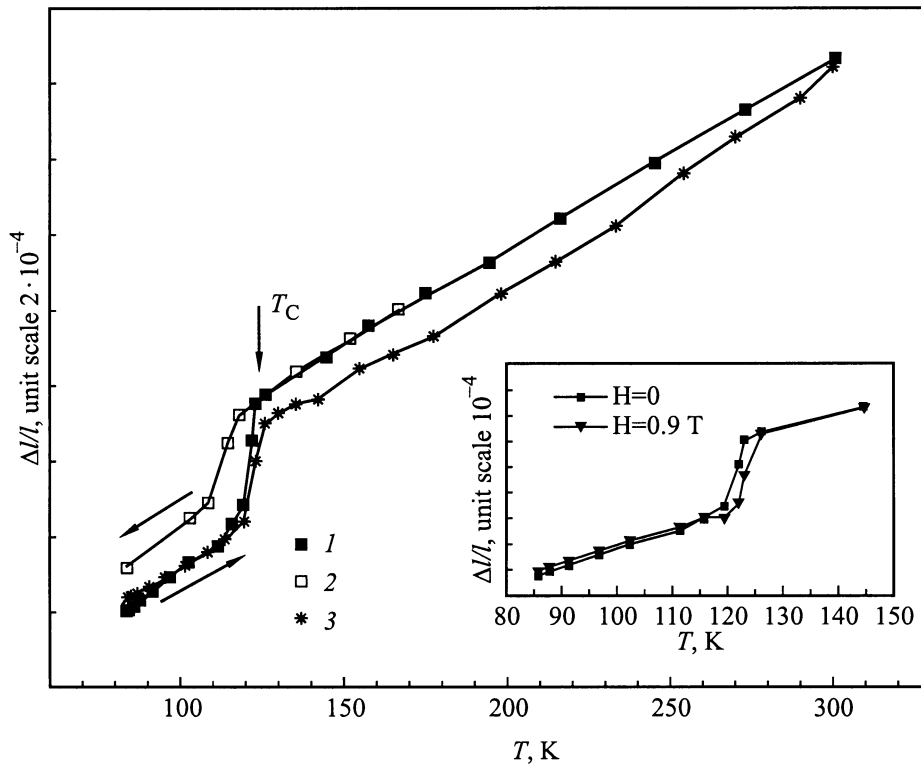


Рис. 3. Температурные зависимости теплового расширения, снятые при различных условиях (1 — нагрев, 2 — охлаждение, 3 — нагрев после охлаждения в магнитном поле $H = 0.9\text{ T}$). На вставке: влияние магнитного поля на тепловое расширение.

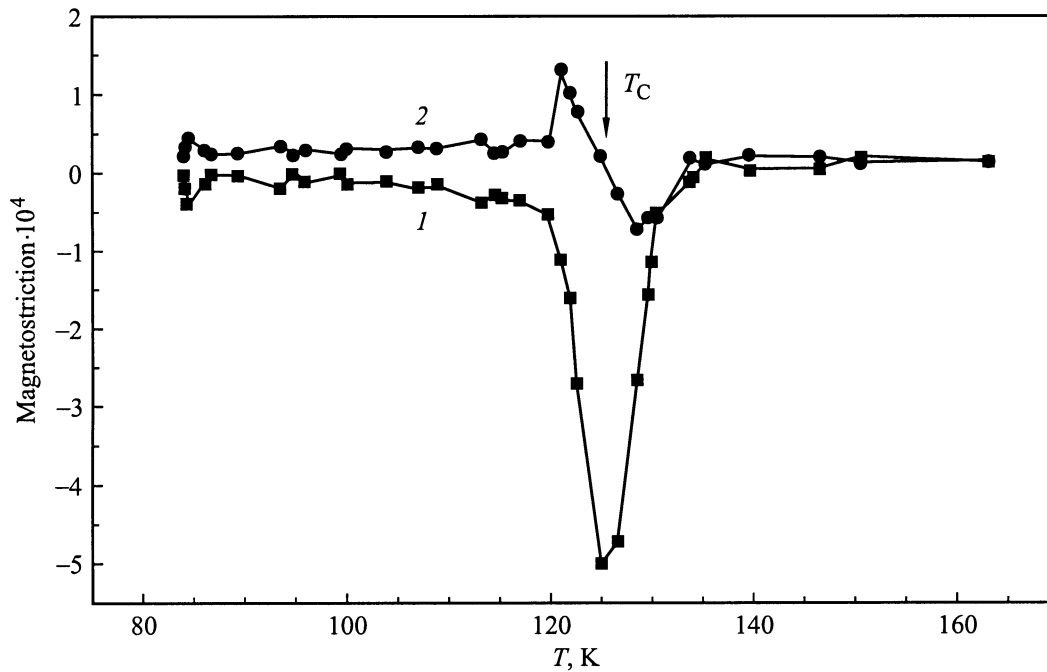


Рис. 4. Температурные зависимости объемной (1) и анизотропной частей магнитострикции (2) в магнитном поле 0.9 Т.

соответствует объемное сжатие 0.1% ($\Delta V/V = 3 \cdot \Delta l/l$). Наложение магнитного поля приводит к уменьшению скачка на зависимости $\Delta l/l(T)$ и его сдвигу в сторону более высоких температур (вставка к рис. 3). Охла-

ждение в магнитном поле тоже приводит к уменьшению $\Delta l/l$ на величину, прямо пропорциональную приложенному полю и не зависящую от его направления, в более широкой температурной области (122–300 К). Заметен

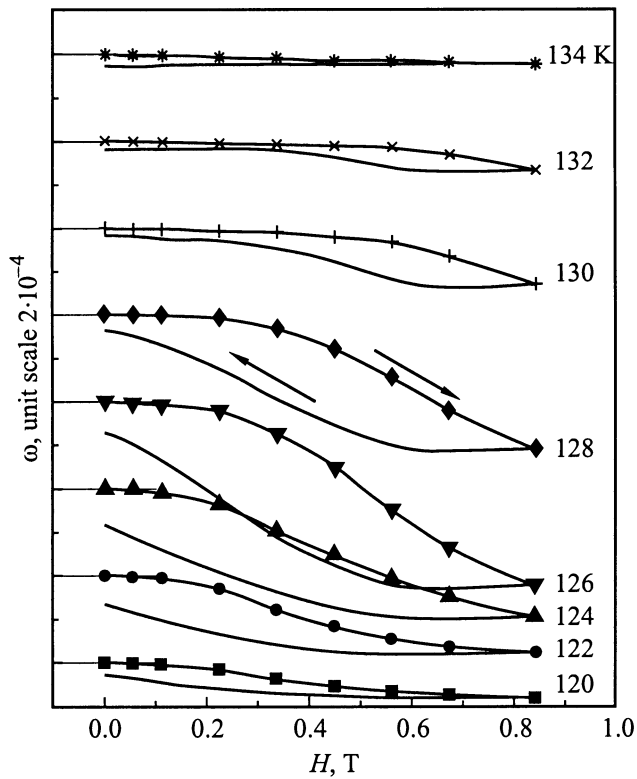


Рис. 5. Изотермы объемной магнитострикции в области T_C .

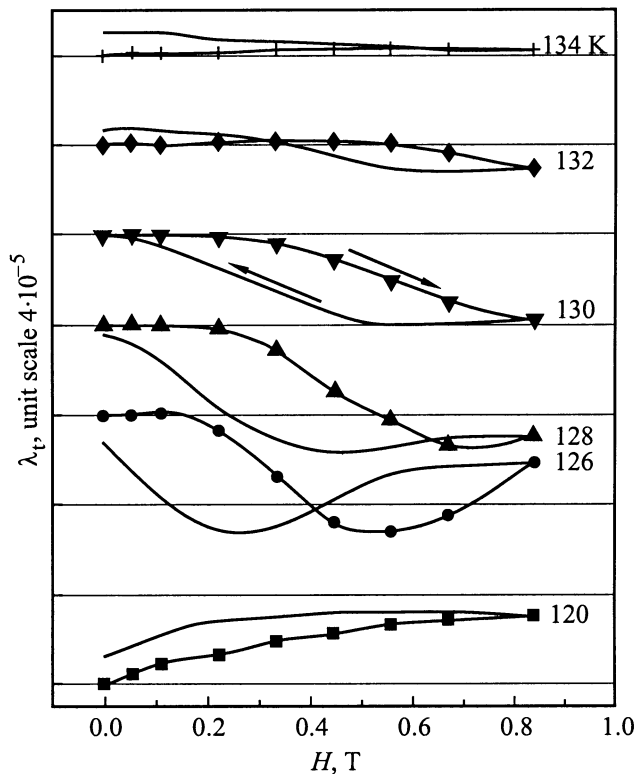


Рис. 6. Изотермы анизотропной магнитострикции в области T_C .

значительный температурный гистерезис $\Delta l/l$ ниже T_C . Температурная зависимость объемной магнитострикции $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$ и анизотропной части магнитострикции $\lambda_r = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ в магнитном поле 0.9 Т представлена на рис. 4. Видно, что зависимость $\omega(T)$ имеет резкий минимум в T_C , причем в минимуме $|\omega|$ достигает очень большой величины, равной $5 \cdot 10^{-4}$ в поле $H = 0.9$ Т. Ранее примерно такая же величина магнитострикции была обнаружена для соединения $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, но в гораздо более сильном магнитном поле 14 Т [13]. Анизотропная магнитострикция меняет знак в T_C : ниже T_C она положительна, выше T_C — отрицательна. Как видно из рис. 5, в области T_C на кривых $\omega(H)$ обнаруживается резкий рост $|\omega|$ при некотором критическом значении магнитного поля H . Кривые $\omega(H)$ не насыщаются в полях до 1 Т, а при увеличении и уменьшении магнитного поля наблюдается гистерезис (рис. 5). Кроме того, авторы наблюдали температурный гистерезис теплового расширения (рис. 3) и магнитострикции ниже T_C . Эти факты указывают на то, что в точке Кюри происходит термодинамический фазовый переход 1-го рода, который сопровождается изменением типа проводимости и объема. Обращает на себя внимание необычное поведение полевых зависимостей анизотропной магнитострикции $\lambda_r(H)$ в области T_C . При увеличении поля абсолютная величина λ_r сначала растет, как в обычных ферромагнетиках, а затем, начиная с некоторого критического поля, величина которого зависит от температуры, уменьшается. Особенно четко это проявляется для изотерм, соответствующих $T = 126, 128$ К (рис. 6).

3. Обсуждение результатов

Аномалии магнитных, упругих и транспортных свойств объясняются существованием в $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ магнитно-двухфазного состояния, вызванного сильным $s-d$ -обменом и аналогичного тому, которое имеет место в классических магнитных полупроводниках типа EuSe и CdCr_2Se_4 [1,14]. Изученное соединение — это сильно легированный антиферромагнитный полупроводник SmMnO_3 , в котором, как мы полагаем, при низких температурах реализуется магнитно-двухфазное состояние следующего типа: в изолирующей антиферромагнитной (АФМ) матрице расположены проводящие ФМ кластеры, в которых из-за выигрыша в энергии $s-d$ -обмена локализованы носители заряда [14]. На этот тип магнитного двухфазного состояния указывает довольно высокая величина сопротивления, а именно $\rho = 260 \Omega \cdot \text{cm}$ при 4.2 К. Как было показано Нагаевым [14], такие ФМ кластеры существуют в области температур $T \geq 0$ К и разрушаются при нагревании в районе T_C . Носители заряда, находившиеся при $T < T_C$ в ФМ кластерах, становятся свободными, и это обуславливает резкое уменьшение удельного сопротивления при $T > T_C$ (рис. 2). Наложение

внешнего магнитного поля приводит к увеличению объема ФМ кластеров, к ориентации их магнитных моментов вдоль поля и увеличению кинетической энергии электронов внутри кластеров, что облегчает туннелирование носителей заряда между кластерами и способствует разрушению кластеров. Эти факторы и обуславливают КМС (рис. 2). Полагаем, что для описанного изолирующего магнитно-двухфазного состояния низкотемпературный пик на зависимости $\chi(T)$ при $T_N = 36$ К соответствует разрушению дальнего магнитного порядка в АФМ матрице, а резкий спад при $T_C = 126$ К — разрушению ФМ порядка в кластерах. Как отмечалось выше, спонтанная намагниченность при 4.2 К меньше ожидаемой для полного ФМ упорядочения, и, следовательно, ФМ кластеры занимают только часть объема образца, а именно 89%. В [15] показано, что внутри ФМ кластеров двухфазного магнитного состояния параметры решетки уменьшаются, поскольку это приводит к экранированию нового распределения заряда и понижению их энергии путем увеличения перекрытия облаков зарядов центрального иона и его ближайших соседей. Сжатие решетки в области T_C родственного соединения $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ подтверждается данными нейтронной дифракции [16]. В отсутствии магнитного поля ФМ кластеры разрушаются вблизи T_C и следствием этого является избыточное термальное расширение, скачок которого мы и наблюдали (рис. 3). Известно, что внешнее магнитное поле при $T \geq T_C$ увеличивает степень ФМ порядка вблизи примесей сильнее, чем в среднем по кристаллу, так как его действие усиливается s - d -обменом, т.е. внешнее магнитное поле восстанавливает разрушенные температурой ФМ кластеры и свойственное им сжатие решетки. Это приводит к уменьшению скачка теплового расширения (вставка к рис. 3) и отрицательной объемной магнитострикции. Причем магнитострикция так велика, что, по-видимому, приводит к изменению типа кристаллической решетки. Это подтверждается изменением знака анизотропной магнитострикции в T_C (рис. 4). Однако процесс восстановления ФМ кластеров магнитным полем имеет место в ограниченном интервале температур несколько выше T_C . Вследствие этого кривые $\omega(T)$ имеют минимум в T_C , а при дальнейшем увеличении температуры абсолютная величина объемной магнитострикции быстро уменьшается (рис. 4). Охлаждение образца в магнитном поле тоже приводит к созданию ФМ кластеров и свойственного им сжатия решетки, но в более широком температурном интервале. Поэтому кривая зависимости $\Delta l/l(T)$ образца, охлажденного в поле, расположена ниже, чем аналогичная кривая образца, охлажденного без поля (рис. 3). Как указывалось выше, температура разрушения ФМ кластеров и есть T_C в данном случае. Внешнее магнитное поле повышает температуру этого разрушения, что и наблюдалось на опыте. Это и является причиной сдвига максимума на кривых $\rho(T)$ (рис. 2),

минимума на кривых $\omega(T)$ (рис. 4) и скачка на кривых $\Delta l/l(T)$ (рис. 3) в сторону более высоких температур при наложении магнитного поля.

Таким образом, обнаруженные в $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ аномалии магнитных, упругих и транспортных свойств удовлетворительно объясняются в рамках модели электронного фазового разделения.

Список литературы

- [1] Э.Л. Нагив. УФН **166**, 833 (1996).
- [2] A.P. Ramirez. J. Phys. Cond. Mat. **9**, 8171 (1997).
- [3] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, R. Mahesh. Chem. Mat. **8**, 2421 (1996).
- [4] G.H. Rao, L.R. Sun, J.K. Liang, W.Y. Zhou, X.R. Cheng. Appl. Phys. Lett. **69**, 424 (1996).
- [5] О.Ю. Горбенко, Р.В. Демин, А.Р. Кауль, Л.И. Королева, Р. Шимчак. ФТТ **40**, 290 (1998).
- [6] Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Kasai, Y. Tokura. Appl. Phys. Lett. **70**, 3609 (1997).
- [7] F. Damay, A. Maignan, N. Nguyen, B. Raveau. J. of Sol. State Chem. **124**, 385 (1996).
- [8] F. Damay, N. Nguyen, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. Sol. State Commun. **98**, 997 (1996).
- [9] R.M. Thomas, L. Ranno, J.M.D. Coey. J. Appl. Phys. **81**, 5763 (1997).
- [10] V. Caignaert, A. Maignan, B. Raveau. Sol. State Commun. **95**, 357 (1995).
- [11] С.М. Дунаевский, А.Л. Мальшев, В.В. Попов, В.А. Трунов. ФТТ **39**, 1831 (1997).
- [12] С.М. Дунаевский, И.А. Курбаков, В.А. Трунов, Д.Ю. Чернышов, В.В. Попов, В.В. Чернышев, Х. Родригес-Карвахаль. ФТТ **40**, 1271 (1998).
- [13] M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Marquina. Phys. Rev. Lett. **75**, 3541 (1995).
- [14] Э.Л. Нагаев. Письма в ЖЭТФ **6**, 484 (1967); ЖЭТФ **54**, 228 (1968); Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979).
- [15] A. Yanase, T. Kasuya. J. Phys. Soc. Jpn. **25**, 1025 (1968).
- [16] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, P.E. Schiffer, A.P. Ramirez. Phys. Rev. Lett. **75**, 4488 (1995).