

Влияние параметра беспорядка на магнитные, электрические, гальваномагнитные, упругие и магнитоупругие свойства манганитов $\text{Re}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$

© А.И. Абрамович, Л.И. Королева, А.В. Мичурин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, М.Х. Машаев*, Р. Шимчак**, Б. Кжиманска**

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

* Туркменский государственный университет,
744014 Ашхабад, Туркменистан

** Институт физики Польской академии наук,
02-668 Варшава, Польша

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

(Поступила в Редакцию 30 июля 2001 г.)

Изучены магнитные, транспортные, магнитотранспортные, упругие и магнитоупругие свойства керамик $\text{Re}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{Sm}, \text{Eu}_{0.40}\text{Nd}_{0.15}, \text{Tb}_{0.25}\text{Nd}_{0.30}$) с постоянной концентрацией носителей заряда и одинаковым фактором толерантности, но с различным параметром катионного беспорядка σ^2 . Обнаружено, что температура Кюри T_C уменьшается с ростом σ^2 по линейному закону. Возрастание σ^2 приводит к увеличению максимальной величины удельного электросопротивления и росту скачка на температурной зависимости линейного теплового расширения вблизи T_C , а также к уменьшению магнитосопротивления и магнитоотрицательности. При $T > T_C$ наблюдается скачкообразное увеличение магнитоотрицательности, намагниченности и магнитосопротивления в критическом поле H_{C1} , которое увеличивается с ростом температуры. Величина H_{C1} , определенная при фиксированном значении T/T_C , уменьшается с ростом σ^2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 00-15-96695 и 00-02-17810) и грантов INTAS-97-open-30253, INTAS-97-11954 и NATO-NTECH LG 972942. Р. Шимчак и Б. Кжиманска благодарят также фонд PBZ/KBN/13/T08/99/19.

На магнитные и транспортные свойства манганитов со структурой перовскита $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, в которых А-позиции занимают редкоземельные Re^{3+} -ионы и щелочно-земельные A^{2+} -ионы, влияют различные факторы. В частности, такими факторами являются концентрация носителей заряда, средний радиус А-катиона $\langle r_A \rangle$ и беспорядок, вызванный различием в радиусах катионов в А-подрешетке, который определяется как $\sigma^2 = \sum x_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$, где x_i — концентрация i -катиона в А-подрешетке, r_i — ионный радиус i -катиона [1,2]. Так, температура Кюри T_C линейно увеличивается с ростом $\langle r_A \rangle$, за исключением больших величин $\langle r_A \rangle$, где эта линейность нарушается. Кроме того, обнаружено, что при одном и том же значении $\langle r_A \rangle$ беспорядок в А-подрешетке значительно уменьшает T_C , при этом наблюдается линейное соотношение между T_C и σ^2 [2,3]. В работе [4] показано, что увеличение σ^2 при фиксированных значениях $\langle r_A \rangle$ и концентрации носителей заряда подавляет магнитные взаимодействия (как ферромагнитные (ФМ), так и антиферромагнитные (АФМ)) и дестабилизирует зарядовое упорядочение (ЗУ). Влияние беспорядка на упругие и магнитоупругие свойства до настоящего времени не изучалось.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

С целью изучения влияния катионного беспорядка на магнитные, электрические, гальваномагнитные, упругие и магнитоупругие свойства манганитов были синтезированы керамики $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (1), $\text{Eu}_{0.40}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (2) и $\text{Tb}_{0.25}\text{Nd}_{0.30}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (3) с постоянной концентрацией носителей заряда и одинаковым фактором толерантности ($t = 0.927$), но с различным параметром катионного беспорядка $\sigma^2 = 7.85 \cdot 10^{-3}, 8.05 \cdot 10^{-3}, 8.48 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ для составов (1)–(3) соответственно. Чтобы избежать влияния условий синтеза, все образцы были приготовлены одновременно в одних и тех же условиях, которые были описаны в [5]. В данной работе изучены магнитные, электрические, гальваномагнитные, упругие и магнитоупругие свойства указанных образцов. Полученные результаты представлены на рис. 1–8. Используемые экспериментальные методики описаны в [5].

На рис. 1 представлена температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле с амплитудой 1 Ое и частотой 8 кГц. Точки Кюри определялись как температуры, при ко-

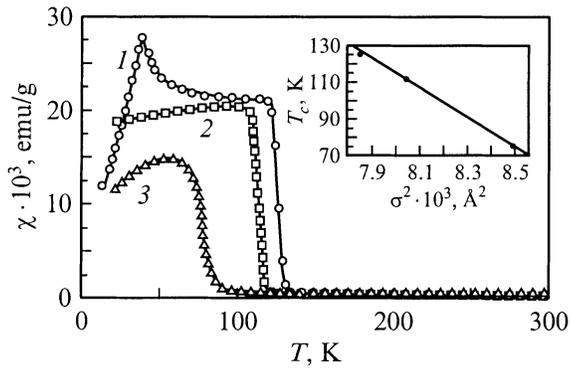


Рис. 1. Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле 1 Oe с частотой 8 kHz образцов $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (1), $\text{Eu}_{0.40}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (2), $\text{Tb}_{0.25}\text{Nd}_{0.30}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (3). На вставке — зависимость T_C от σ^2 .

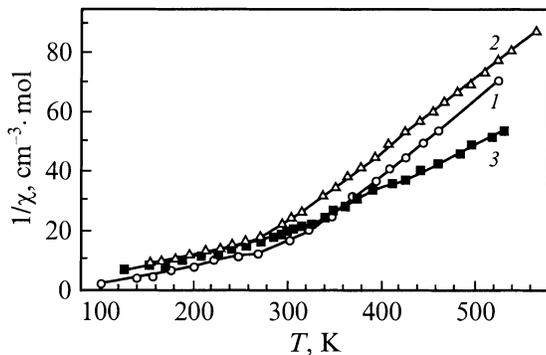


Рис. 2. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости образцов $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (1), $\text{Eu}_{0.40}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (2), $\text{Tb}_{0.25}\text{Nd}_{0.30}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (3).

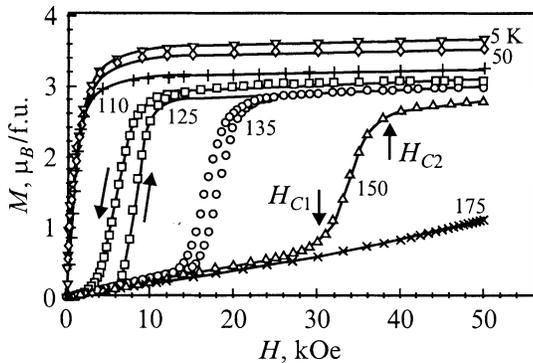


Рис. 3. Изотермы намагниченности образца $\text{Eu}_{0.40}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$.

торых кривые $[\partial\chi/\partial T](T)$ проходят через минимум; они оказались равными $T_C = 126, 112, 76$ K для составов (1)–(3) соответственно. На вставке к рис. 1 показана зависимость T_C от σ^2 , из которой видно, что T_C линейно уменьшается с увеличением σ^2 в соответ-

ствии с уравнением $T_C(\langle r_A \rangle, \sigma^2) = T_C(\langle r_A \rangle, 0) - p_1 \sigma^2$, предложенным в [2]. Определенные из приведенной на вставке к рис. 1 зависимости $T_C(\sigma^2)$ величины $T_C(\langle r_A \rangle, 0) = 750$ K и $p_1 = 80\,000$ K · Å⁻² оказались больше аналогичных параметров, полученных для $\text{Ln}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_C(\langle r_A \rangle, 0) = 400$ K,

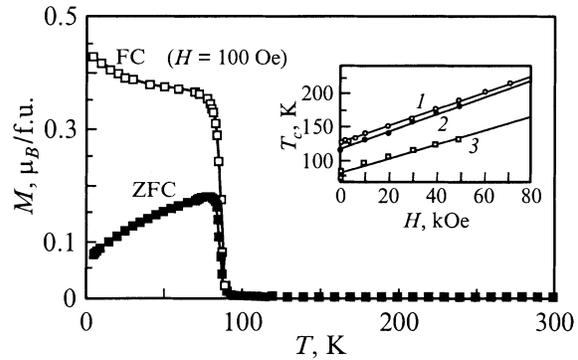


Рис. 4. Температурная зависимость ZFC- и FC-намагниченностей образца $\text{Tb}_{0.25}\text{Nd}_{0.30}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. На вставке — зависимость T_C от величины магнитного поля, в котором она определялась, для образцов $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (1), $\text{Eu}_{0.40}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (2), $\text{Tb}_{0.25}\text{Nd}_{0.30}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (3).

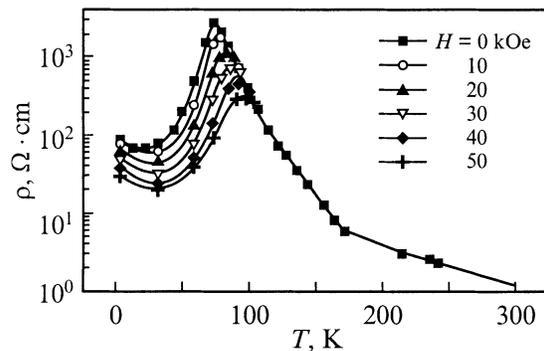


Рис. 5. Температурная зависимость удельного электросопротивления образца $\text{Tb}_{0.25}\text{Nd}_{0.30}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в различных магнитных полях.

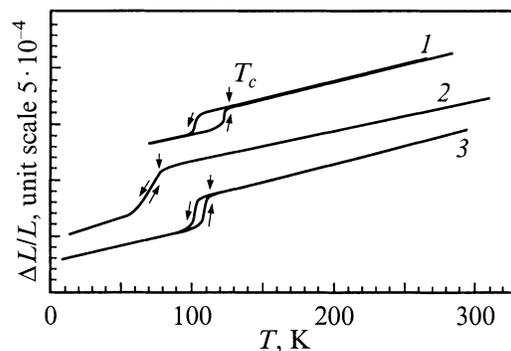


Рис. 6. Температурная зависимость линейного теплового расширения образцов $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (1), $\text{Eu}_{0.40}\text{Nd}_{0.15}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (2), $\text{Tb}_{0.25}\text{Nd}_{0.30}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (3).

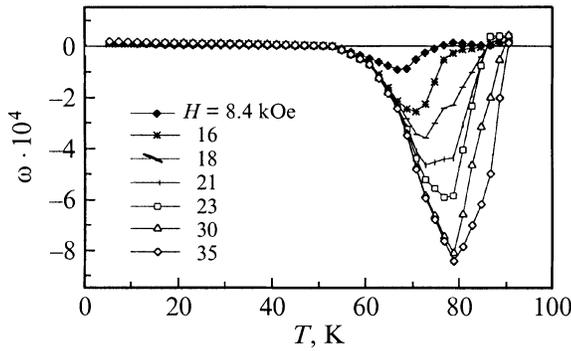


Рис. 7. Температурная зависимость объемной магнитострикции в различных магнитных полях для образца $Tb_{0.25}Nd_{0.30}Sr_{0.45}MnO_3$.

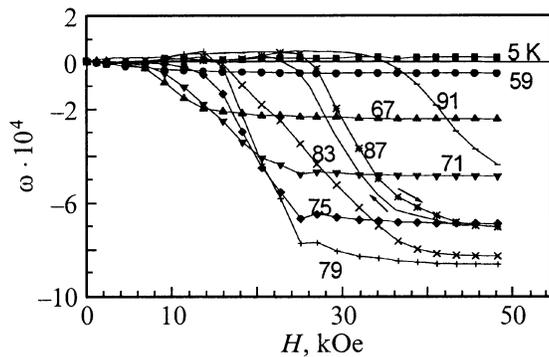


Рис. 8. Изотермы объемной магнитострикции образца $Tb_{0.25}Nd_{0.30}Sr_{0.45}MnO_3$.

$p_1 = 20\,600\text{ K} \cdot \text{Å}^{-2}$) [2] и для $Ln_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ($T_C(\langle r_A \rangle, 0) = 330\text{ K}$, $p_1 = 29\,000 - 19\,000\text{ K} \cdot \text{Å}^{-2}$) при различных $\langle r_A \rangle = 1.225 - 1.237\text{ Å}$ [3]. Кроме того, мы обнаружили сильную зависимость T_C от величины магнитного поля H , в котором проводились измерения (вставка к рис. 4). Так, изменение температуры Кюри $\Delta T_C = T_C(H = 50\text{ kOe}) - T_C(H = 1\text{ Oe}) = 65, 61$ и 53 K для составов (1)–(3) соответственно, т.е. ΔT_C уменьшается с ростом σ^2 . Следует отметить, что, хотя изученные в данной работе соединения имеют большую величину фактора толерантности t , а следовательно, и интеграла переноса, величины T_C этих соединений не превышают 126 K , что, по-видимому, обусловлено большим значением σ^2 . Локальные искажения, определяемые σ^2 , изменяют угол $Mn-O-Mn$, а следовательно уменьшают T_C , что мы и наблюдали. Температурная зависимость обратной парамагнитной (ПМ) восприимчивости $1/\chi(T)$ всех изученных составов представлена на рис. 2. Видно, что в области высоких температур эта зависимость следует закону Кюри–Вейса $\chi = N\mu_{\text{eff}}^2/3K(T - \theta)$ с ПМ-точками Кюри $\theta_1 = 250, 210$ и 170 K для составов (1)–(3) соответственно и эффективными магнитными моментами $\mu_{\text{eff}} = 5.6, 5.7$ и $7.3\mu_B/\text{f.u.}$, что несколько выше теоретических значений, рассчитанных с учетом вклада

от ионов Re^{3+} . При $T \geq T_C$ тоже выполняется закон Кюри–Вейса, но с другими параметрами θ_2 и $\mu_{\text{eff}2}$. Так, $\theta_2 = 70, 50$ и 10 K для составов (1)–(3) соответственно, а $\mu_{\text{eff}2} = 14.8, 11.5$ и $11.0\mu_B/\text{f.u.}$ Большие величины $\mu_{\text{eff}2}$ указывают на наличие магнитных кластеров в этой температурной области. Расчет показал, что указанные магнитные моменты соответствуют кластерам, состоящим из четырех ионов Mn ($2Mn^{3+}$ и $2Mn^{4+}$). Точка перегиба T^* на кривых $1/\chi(T)$, по-видимому, есть температура, при которой начинается формирование кластеров. Из рис. 2 видно, что $T^* = 305, 270$ и 210 K для составов (1)–(3) соответственно, т.е. уменьшается с ростом σ^2 . Тот факт, что $\theta_2 \ll \theta_1$, указывает на наличие АФМ-взаимодействий в области температур $T \geq T_C$. Это может быть связано с локальным ЗУ, которое было обнаружено для состава (1) выше T_C [4,6,7].

Изотермы намагниченности всех трех составов ведут себя одинаковым образом. В качестве примера на рис. 3 представлены изотермы намагниченности состава (2), имеющего $T_C = 112\text{ K}$, при некоторых выбранных температурах. Видно, что в ПМ-области происходит скачкообразное увеличение намагниченности при достижении магнитным полем величины H_{C1} , которая возрастает с ростом температуры. Кроме того, наблюдается гистерезис при увеличении и уменьшении магнитного поля. Отметим, что ширина петли гистерезиса увеличивается с ростом σ^2 . Спонтанная намагниченность M при 5 K для составов (1) и (2) равна $3.50\mu_B/\text{f.u.}$, что немного меньше величины $3.55\mu_B/\text{f.u.}$, соответствующей ФМ-упорядочению ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Для состава (3) $M = 4.02\mu_B/\text{f.u.}$, но этот завышенный магнитный момент, вероятно, не связан с σ^2 , а обусловлен магнитным моментом ионов Tb^{3+} . Скорость насыщения изотерм намагниченности зависит от σ^2 . Так, насыщение намагниченности образца (3) происходит гораздо медленнее, чем для составов (1) и (2). Для всех образцов кривые $M(T)$ показывают ФМ-переход при T_C , однако при низких температурах намагниченность образцов уменьшается в магнитных полях $H \leq 10\text{ kOe}$ (рис. 4). Такое низкотемпературное поведение M не типично для ФМ и указывает на присутствие АФМ-взаимодействий. Кроме того, низкотемпературная намагниченность зависит от условий охлаждения. Как видно из рис. 4, FC-намагниченность (образец охлаждался в магнитном поле) существенно отличается от ZFC-намагниченности (образец охлаждался без поля). Различие между кривыми ZFC и FC исчезает в магнитных полях $H > 10\text{ kOe}$.

Резкий максимум на температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ имеет место вблизи T_C для всех составов. Отметим, что ρ при 4.2 K близко по величине к ρ при комнатной температуре. В качестве примера на рис. 5 представлена зависимость $\rho(T)$, а также показано действие на нее магнитного поля для образца (3). Величина ρ_{max} возрастает с увеличением σ^2 . Так, например, $\rho_{\text{max}} = 10^2\ \Omega \cdot \text{cm}$ для состава (1) и $2.7 \cdot 10^3\ \Omega \cdot \text{cm}$ для состава (3). Это связано с тем, что отклонение угла $Mn-O-Mn$ от 180° приводит к сильному

повышению сопротивления внутри областей с локальными искажениями решетки. Магнитосопротивление (МС), возникающее в результате подавления максимума на зависимости $\rho(T)$ магнитным полем, имеет пик вблизи T_C и сильно уменьшается при увеличении σ^2 . Так, МС, определяемое как $\Delta\rho/\rho = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$, достигает колоссальной величины 69% для (1), 64% для (2) и 2.5% для (3) в магнитном поле 10 кОе. Отметим, что для последнего состава МС, равное 40%, достигается только в поле $H = 50$ кОе (рис. 5).

Для всех составов резкое изменение линейного теплового расширения $\Delta L/L$ наблюдается вблизи T_C (рис. 6). Соответствующее изменение объема $\Delta V/V = 3\Delta L/L = 0.06, 0.09$ и 0.13% для составов (1)–(3), т.е. $\Delta V/V$ увеличивается с ростом σ^2 . Следовательно, локальные искажения являются источником дополнительного вклада в тепловое расширение. Наложение внешнего магнитного поля приводит к подавлению скачка на зависимости $[\Delta L/L](T)$ и вызывает отрицательную объемную магнитострикцию ω , которая мала во всей температурной области, за исключением узкого интервала вблизи T_C , где кривые $\omega(T)$ проходят через минимум. В минимуме $|\omega|$ достигает гигантской величины. Это видно из рис. 7, на котором представлена зависимость $\omega(T)$ для состава (3). Сравнение величин $|\omega|$ в слабом магнитном поле для всех изученных образцов показывает, что $|\omega|$ уменьшается с увеличением степени беспорядка. Так, в $H = 8.4$ кОе $\omega = 5 \cdot 10^{-4}, 4 \cdot 10^{-4}, 0.8 \cdot 10^{-4}$ для составов (1)–(3) соответственно, т.е. $|\omega|$ почти на порядок выше для (1) по сравнению с (3). Насыщение объемной магнитострикции для всех составов происходит в поле ~ 50 кОе примерно до одной и той же величины $|\omega| \approx 10^{-3}$. Анизотропная часть магнитострикции для всех составов очень мала во всем температурном интервале, увеличивается в районе T_C и в самой T_C меняет знак. На изотермах объемной магнитострикции $\omega(H)$ всех составов в районе T_C наблюдается скачкообразное увеличение ω в некотором поле H_{C1} . Это видно из рис. 8, на котором представлены кривые $\omega(H)$ для состава (3). Отметим, что величины H_{C1} , полученные при одной и той же температуре из намагниченности и магнитострикции, совпадают только два состава (1), а для составов (2) и (3) величины H_{C1} , определенные из магнитострикции, выше H_{C1} , рассчитанных из намагниченности. Кроме того, значения H_{C1} , полученные при фиксированном значении T/T_C , уменьшаются с ростом σ^2 .

Анализ полученных в данной работе экспериментальных результатов показывает, что беспорядок, возникающий в результате химического замещения в А-подрешетке, оказывает существенное влияние на физические свойства манганитов. В настоящее время многие свойства манганитов удается объяснить в модели фазового расслоения [8]. Отметим, что картина фазового расслоения в манганитах является более сложной, чем в традиционных магнитных полупроводниках. В манганитах необходимо учитывать орбитальное зарядовое упо-

рядование, влияние эффекта Яна-Теллера и беспорядка, вызванного различием радиусов ионов в А-подрешетке. Предпринятые в [9] компьютерные расчеты с учетом последнего фактора показали возможность сосуществования в манганитах при концентрации носителей заряда близкой к 0.5, больших металлических и диэлектрических кластеров, размер которых зависит от степени беспорядка: чем меньше беспорядок, тем больше размер кластеров. Их распределение является произвольным, а форма фрактальной. Для объяснения зависимости $\rho(T)$ в районе T_C в [10] был предложен перколяционный механизм. Так, при $T < T_C$ АФМ-кластеры расположены в односвязной сетке из металлических ФМ-перемычек, так что в целом образец ведет себя как „плохой“ металл (рис. 5). Очевидно, что действие магнитного поля и температуры будет изменять объем перемычек, вызывая тем самым эффект большого МС (рис. 5). С помощью нейтронной дифракции обнаружено, что в системе $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при низких температурах реализуется неоднородное магнитное состояние, включающее следующие фазы: ФМ, АФМ А-типа и АФМ ЗУ. В районе T_C исчезают ФМ-рефлексы, а также АФМ-рефлексы А-типа, а рефлексы АФМ ЗУ-фазы имеют место и выше T_C [7]. Так, в [8] для близкого по составу к (1) образца с $x = 0.40$ размер ЗУ-кластеров с АФМ-упорядочением был оценен в сотни ангстрем. Наличие ФМ- и АФМ-кластеров при $T > T_C$ в изученных образцах следует из измерений ПМ-восприимчивости. Тогда при наложении магнитного поля и достижении им величины H_{C1} ФМ-кластеры начинают быстро расти, „съедая“ АФМ-кластеры, что приводит к резкому увеличению намагниченности (рис. 3), магнитострикции (рис. 8) и уменьшению сопротивления. Это наблюдается вплоть до магнитного поля H_{C2} , где происходит перколяция ФМ-кластеров, приводящая к насыщению указанных характеристик. В рассматриваемых образцах точкой Кюри является температура разрушения ФМ-кластеров. Тогда внешнее магнитное поле, создавая разрушенное температурой ФМ-кластеры, должно повышать T_C , что мы и обнаружили в данной работе (вставка к рис. 4).

Таким образом, экспериментально показано, что магнитные, электрические, гальваномагнитные, упругие и магнитоупругие свойства керамик $\text{Re}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{Sm}, \text{Eu}_{0.40}\text{Nd}_{0.15}, \text{Tb}_{0.25}\text{Nd}_{0.30}$), имеющих постоянную концентрацию носителей заряда и одинаковый фактор толерантности, зависят от степени катионного беспорядка в А-подрешетке σ^2 . Хотя изученные составы имеют большую величину фактора толерантности ($t = 0.927$) и, следовательно, интеграла переноса, величины их T_C не высоки (126, 112, 76 К). Это, по-видимому, обусловлено большим значением σ^2 . Локальные искажения, определяемые σ^2 , изменяют угол Мп–О–Мп, а следовательно уменьшают T_C . В отсутствие беспорядка ($\sigma^2 = 0$) их T_C была бы равна 750 К (вставка к рис. 1), т.е. почти на порядок больше. Измерения парамагнитной восприимчивости показали, что формирование ФМ-кластеров начинается при температуре T^* , которая

значительно выше T_C и уменьшается с увеличением σ^2 (рис. 2). Увеличение σ^2 приводит к возрастанию максимальной величины удельного электросопротивления, что связано с повышением сопротивления внутри областей с локальными искажениями решетки вследствие отклонения угла Mn–O–Mn от 180° . Сильное подавление МС наблюдается в изученных составах при увеличении σ^2 . Локальные искажения решетки являются источником дополнительного вклада в тепловое расширение, что проявляется в увеличении скачка на температурной зависимости линейного теплового расширения (рис. 6) и уменьшении магнитострикции вблизи T_C при увеличении σ^2 . При $T > T_C$ наблюдается скачкообразное увеличение магнитострикции (рис. 8), намагниченности (рис. 3) и магнитосопротивления в критическом поле H_{C1} , которое увеличивается с ростом температуры. Величина H_{C1} , определенная при фиксированном значении T/T_C , уменьшается с ростом σ^2 .

Список литературы

- [1] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu. Chem. Mat. **10**, 2641 (1998).
- [2] Lide M. Rodrigez-Martinez, J.Paul Attfield. Phys. Rev. **B54**, R15 622 (1996); **B58**, 2426 (1998).
- [3] F. Damay, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau. J. Appl. Phys. **81**, 1372 (1997); **82**, 6181 (1997).
- [4] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. Phys. Rev. **B60**, 12 191 (1999).
- [5] А.И. Абрамович, Л.И. Королева, А.В. Мичурин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. ФТТ **42**, 4251 (2000).
- [6] В.В. Рунов, Д.Ю. Чернышов, А.И. Курбаков, М.К. Рунова, В.А. Трунов, А.И. Окороков. ЖЭТФ **118**, 1174 (2000).
- [7] I.D. Luzyanin, V.A. Ryzhov, D.Yu. Chernyshov, A.I. Kurbakov, V.A. Trounov, A.V. Lazuta, V.P. Dunaevsky. Preprint PNPI-2342 (1999).
- [8] Э.Л. Нагасв. УФН **166**, 833 (1996).
- [9] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).