

05

Термодинамический упругодеформирующий механизм формирования динамики свойств и фазовых состояний в магнитных полупроводниках

© П.И. Поляков, С.С. Кучеренко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
E-mail: poljakov@host.dipt.donetsk.ua

Поступило в Редакцию 13 ноября 2002 г.

Исследовали влияние гидростатического давления, магнитного поля и температуры на динамику удельного сопротивления керамического и пленочного образцов $\text{La}_{0.56}\text{Ca}_{0.24}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$. Установлено, что изменение температуры на 6.4 К, магнитного поля на 2.4 кОе и гидростатического давления на 1 kbar приводят к равнозначному изменению удельного сопротивления образца. Проведенный анализ позволил установить термодинамический механизм упругоанизотропных деформаций структуры, формирующий динамику свойств и фазовых состояний магнитных полупроводников. Выявлены барорезистивный и баромагниторезистивный эффекты, а также магнитоупругодеформирующий механизм реализации колоссального магниторезистивного эффекта.

Введение. Несмотря на большое количество публикаций и обзоров, природа уникальной взаимосвязи магнитных и электрических свойств в манганитах остается дискуссионной [1]. В последнее время увеличилось число работ с нетрадиционным подходом к исследованиям редкоземельных манганитов, в которых изменения свойств проводимости наблюдались при воздействии как температуры и магнитного поля, так и гидростатического давления [2–4]. Как было отмечено [5–7], магнитные и резистивные свойства этих материалов весьма чувствительны к изменениям магнитного поля и внешнего давления. Возможность оценки влияний этих воздействий на свойства и фазовые состояния магнитных полупроводников способствовала выявлению нескольких новых, ранее не исследованных эффектов. Анализ полученных результатов

влияния температуры, давления и магнитного поля на проводимость магнитных полупроводников позволил нам предложить механизм формирования динамики свойств и фазовых состояний.

Экспериментальные результаты. Керамический и пленочный образцы $\text{La}_{0.56}\text{Ca}_{0.24}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$ получены по традиционной методике [8]. Методика получения высоких гидростатических давлений представлена в работе [9], давление контролировалось манганиновым датчиком.

Температурная зависимость удельного сопротивления (терморезистивность) керамических и пленочных образцов $\text{La}_{0.56}\text{Ca}_{0.24}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$ при различных напряженностях магнитного поля (термомагниторезистивность) и гидростатических давлениях (термобарорезистивность) представлена на рис. 1, 3.

Зависимости удельного сопротивления от температуры в магнитном поле при фиксированном давлении (термобаромагниторезистивная зависимость) иллюстрируются рис. 1, 3, *a, b* (*б*). Сдвиг температуры фазового перехода „металл–полупроводник“ при действии магнитного поля и давления свидетельствует об увеличении внутренней энергии (электростатических связей), необходимой для реализации перехода.

Аналогично расчету магниторезистивного эффекта нами предложены зависимости, демонстрирующие барорезистивный эффект $(\rho_0 - \rho_P)/\rho_0$, % и баромагниторезистивный эффект $(\rho_0 - \rho_{PH})/\rho_0$, % при различных гидростатических давлениях (рис. 2, 4, *a, b* (1,3,4) и рис. 2, 4, *a, b* (2, 5) соответственно), где ρ_0 — удельное сопротивление образца, ρ_P — удельное сопротивление при гидростатическом давлении, ρ_{PH} — удельное сопротивление в магнитном поле ($H = 8 \text{ kOe}$) при фиксированном гидростатическом давлении. Эти зависимости наглядно демонстрируют динамику влияния магнитного поля на относительные изменения удельного сопротивления при различных значениях гидростатического давления.

Обсуждение результатов. На приведенных барорезистивных и баромагниторезистивных зависимостях заметны два конкурирующих процесса: с одной стороны, температуры, приводящей к термическому расширению кристаллической решетки, а с другой — гидростатического давления с магнитным полем, — стремящихся упруго уплотнить структуру. Проявление таких структурных деформаций мы наблюдали по изменению удельного сопротивления образца от температуры в различных условиях.

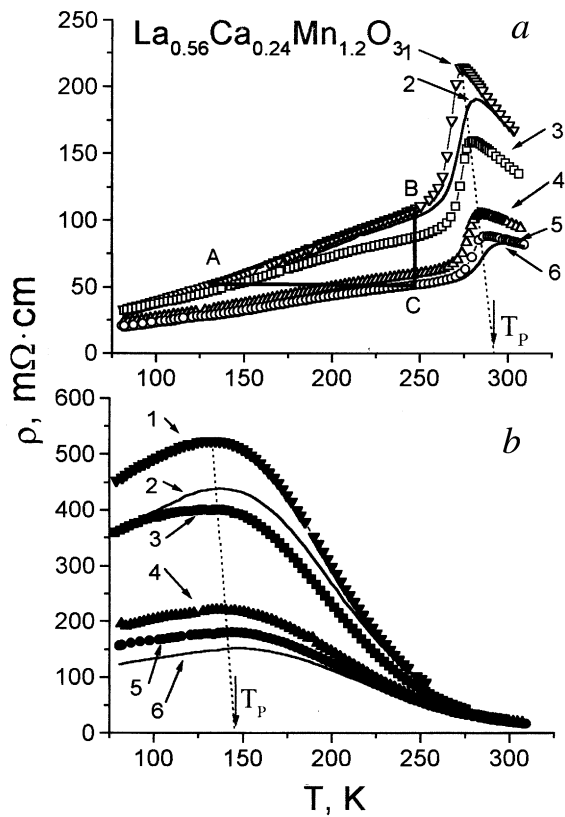


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления керамического (a) и пленочного (b) образцов $La_{0.56}Ca_{0.24}Mn_{1.2}O_3$: 1 — $P = 0$ kbar; 2 — $P = 0$, $H = 8$ kOe; 3 — $P = 6$ kbar; 4 — $P = 12$ kbar; 5 — $P = 18$ kbar; 6 — $P = 18$ kbar, $H = 8$ kOe.

1.1. На кривых $\rho(T)$ рис. 1, a (1, 3–5) наблюдается линейный участок вплоть до 250 К. Такая динамика обусловлена термическим расширением кристаллической решетки. При различных давлениях зависимость $\rho(T)$ сохраняет линейность. Конкурируют нарастающее упругодеформирующее гидростатическое давление и упругодеформирующее термическое расширение, что отражается на уменьшении угла наклона $\rho(T)$.

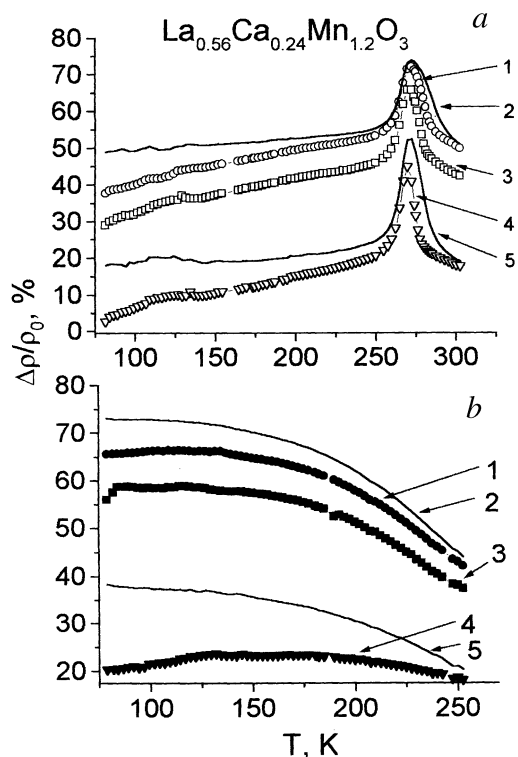


Рис. 2. Температурная зависимость барорезистивного эффекта керамического (*a*) и пленочного (*b*) образцов $\text{La}_{0.56}\text{Ca}_{0.24}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$: 1 — $P = 18$ kbar; 3 — $P = 12$ kbar; 4 — $P = 6$ kbar. Баромагнорезистивного эффекта: 2 — $P = 18$ kbar, $H = 8$ kOe; 5 — $P = 6$ kbar, $H = 8$ kOe.

Поскольку и температура (посредством термоупругой деформации), и давление (посредством упругой деформации) влияют на динамику резистивности, оценим величину изменения температуры, достаточной для такого же изменения ρ , как и увеличение гидростатического давления на 1 kbar.

На линейном участке зависимости $\rho(T)$ приращение сопротивления $\Delta\rho$ на один градус составляет $\Delta\rho/\Delta T = 0.51 \Omega/\text{grad}$ (рис. 1, *a*(1)). При

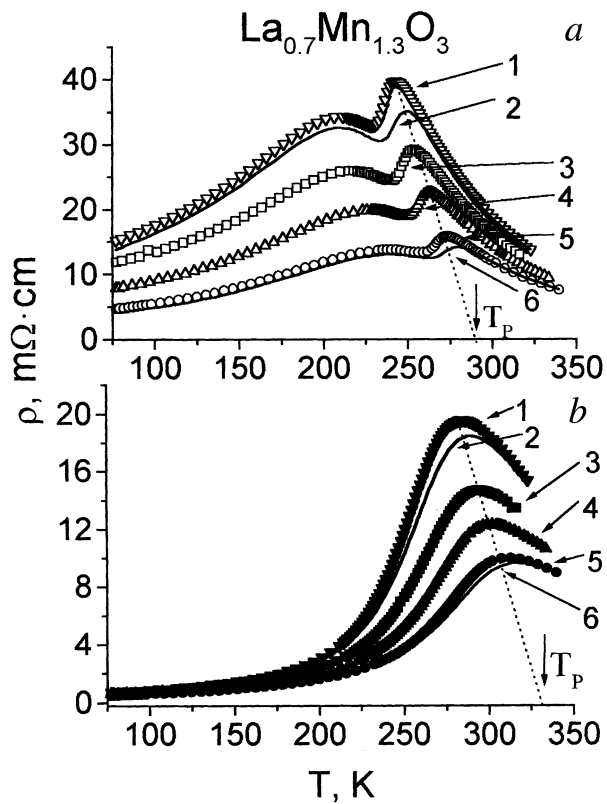


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления керамического (*a*) и пленочного (*b*) образцов $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$: 1 — $P = 0$ kbar; 2 — $P = 0$, $H = 8$ kOe; 3 — $P = 6$ kbar; 4 — $P = 12$ kbar; 5 — $P = 18$ kbar, 6 — $P = 18$ kbar, $H = 8$ kOe.

температуре $T \approx 225$ K изменение удельного сопротивления от давления составляет $\Delta\rho/\Delta P \approx 3.27 \Omega/\text{kbar}$. Это следует из треугольника *ABC* (рис. 1, *a* (1, 5)), где изменение температуры на $\delta T \approx 7$ K в пределах линейного участка $\rho(T)$ за счет термоупругой деформации структуры меняет проводимость так же, как и изменение упругодеформирующего гидростатического давления на 1 kbar. Это позволяет оценить чис-

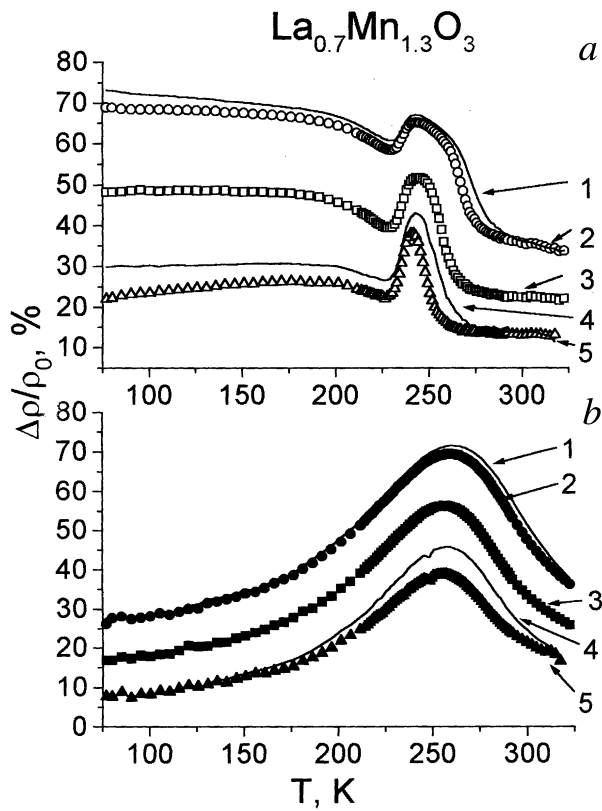


Рис. 4. Температурная зависимость барорезистивного эффекта керамического (*a*) и пленочного (*b*) образцов $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$: 2 — $P = 18$ kbar; 3 — $P = 12$ kbar; 5 — $P = 6$ kbar. Баромагниторезистивного эффекта: 1 — $P = 18$ kbar, $H = 8$ kOe; 4 — $P = 6$ kbar, $H = 8$ kOe.

ленно значение величины напряжений, термоупруго деформирующих структуру.

1.2. Динамика свойств резистивности (рис. 1, *a, b* (2, 6)) показывает неравномерное изменение удельного сопротивления образца под влиянием магнитного поля в различных интервалах температур. Характер

поведения $\rho(T)$ не меняется при совместном действии гидростатического давления и магнитного поля ($H = 8$ кОе, рис. 1, *a, b* (6), 3, *a, b* (2)).

Учитывая линейную зависимость вклада и давления, и магнитного поля [6] в динамику резистивности, выделим наиболее важный участок в термодинамически неустойчивой области максимумов фазовых переходов рис. 1, *a, b* (1, 2). Из зависимости $\rho(T, P, H)$ рис. 1, *a* (1, 2) действие магнитного поля напряженностью $H = 1$ кОе соответствует изменению резистивности $\Delta\rho/\Delta H = 2.96 \Omega/\text{кОе}$. Барическое изменение резистивности в этой области температур (рис. 1, *a* (1–5)) составляет $\Delta\rho/\Delta P = 7 \Omega/\text{кбар}$. Это позволяет показать, что увеличение напряженности магнитного поля на $\delta H = 2.37$ кОе за счет магнитострикционных напряжений, упругодеформирующих структуру, приводит к такому же изменению проводимости, как и увеличение гидростатического давления на 1 кбар. Об уплотняющем механизме действия магнитного поля свидетельствует и смещение максимума фазового перехода, соизмеримого с упругодеформирующим гидростатическим давлением.

1.3. Учитывая ошибки, возникающие при измерении величин гидростатических давлений, потери на трение в уплотнениях, сброс давления при понижении температуры, можно оценить точность измерения давления в 10–15% на уровне 20 кбар. Следовательно, изменение температуры на $\delta T \approx 7$ К за счет механизма термоупругодеформирующих напряжений меняет параметры структуры соизмеримо с изменением гидростатического давления на 1 кбар. Экстраполируя смещение температуры фазовых переходов от давления (рис. 1, 3), возможно численно показать температуру T_P ликвидации фазового перехода „металл–полупроводник“ противодействием. Ее величина определяется в точке пересечения экстраполяции с осью температур. Противодействие P определяется из отношения $T_P/\delta T$.

Для $\text{La}_{0.56}\text{Ca}_{0.24}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ при $T_P = 290$ К величина противодействия для керамики $P = 42$ кбар (рис. 1, *a*), для пленки $T_P = 150$ К, $P = 22$ кбар (рис. 1, *b*). Для $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$ при $T_P = 285$ К величина противодействия для керамики $P = 41$ кбар (рис. 3, *a*), для пленки $T_P = 335$ К, $P = 48$ кбар (рис. 3, *b*). Для пленки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [4] $T_P = 275$ К, $P = 39$ кбар. Для пленки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ [11] $T_P = 215$ К, $P = 31$ кбар. Для пленки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ [11] $T_P = 175$ К, $P = 25$ кбар. Эти закономерности несложно проверить экспериментально.

Из этого следует, что термодинамический механизм упругих анизотропных [10] напряжений, деформирующих структуру при формировании динамики свойств и фазовых состояний, качественно и численно верен. Усилия этих напряжений значительны и возрастают с повышением температуры.

1.4. Зависимость баромагниторезистивного эффекта рис. 2, 4, a, b (2,5) демонстрирует динамику неравномерного влияния магнитного поля на электронные свойства образцов в различных температурных интервалах. В низких температурах этот вклад более значителен. Следовательно, все технологические изменения структуры (отжиг, допирование и т.д.), повышающие температуру фазового перехода образца данного состава, понижают магниторезистивный эффект.

Сравнение эффекта влияния температуры, магнитного поля и гидростатического давления на резистивные свойства, чувствительные к любым изменениям в структуре, позволяет предложить механизм реализации всех этих воздействий.

2.1. Температура — главный термодинамический параметр, формирующий свойства, анизотропию свойств и фазовые состояния. Фазовое состояние, свойства, анизотропия свойств, динамика свойств есть результат химических связей и симметричных особенностей структуры. Электрическое поле реализует свойства проводимости, наиболее чувствительные к любым изменениям в структуре. Приведенная относительная оценка вклада температуры и давления в динамику резистивности с достаточной степенью достоверности численно показывает величину упругодеформирующих напряжений в структуре. Учитывая это, можно указать, что формирование свойств и фазовых состояний связано с колоссальными упругодеформирующими внутренними напряжениями в структуре.

2.2. Под действием магнитного поля в образце возникают коэрцитивные силы, упругодеформирующие структуру во всем температурном интервале, что отражается на динамике свойств проводимости и наблюдается на термомагниторезистивной зависимости рис.1, a, b (2). Магнитное поле, как и давление, посредством механизма упругих анизотропно-деформационных (УАД) напряжений влияет на параметры структуры. Эквивалентность вклада гидростатического давления усилием в 1 kbar и магнитного поля напряженностью 2.5 kOe в деформацию структуры выявила их соизмеримое влияние на динамику свойств проводимости.

Эти оценки красноречиво свидетельствуют о механизме магнитных упругодеформирующих напряжений в структуре, реализующем динамику свойств резистивности. В этом свете гигантский магниторезистивный эффект есть результат скачка резистивности за счет механизма магнитострикционных УАД изменений структуры, вызванных действием магнитного поля.

2.3. Гидростатическое давление посредством механизма УАД напряжений влияет на параметры структуры, что проявляется в динамике свойств резистивности на зависимостях рис. 1 (*I, 3, 4, 5*), а также на сдвигах температуры фазового перехода с одновременным снижением его максимума рис. 2 (*I, 3, 4*). Анализ этих результатов позволил указать на существование упругоанизотропного деформирующего механизма. Исходя из этого, создавая противодействие, мы препятствуем формированию динамики свойств и фазового состояния рис. 1 *a, b*, 3 *a, b* (*I, 3, 4, 5*). Следовательно, можно оценить величины противодействия соизмеримых с усилиями термоупруго деформирующих структуру напряжений, формирующих фазовый переход.

Для точной оценки требуются исследования непосредственно на монокристаллическом образце.

Выводы. Изучая существенные изменения резистивных свойств под влиянием таких параметров, как температура, магнитное поле и гидростатическое давление, обнаружены механизмы, подтверждающие физические представления о природе взаимодействий в исследуемых системах.

1. Приведенные результаты показали соизмеримость УАД напряжений, возникающих с повышением гидростатического давления на 1 kbar, и при изменении температуры на 6.4 K, в равной степени влияющих на удельное сопротивление исследуемого образца. Такая оценка обращает внимание на значение механизма термо-УАД напряжений структуры в формировании динамики свойств и фазовых состояний.

2. Выявлен эквивалентный вклад повышения гидростатического давления на 1 kbar и напряженности магнитного поля на 2.37 kOe в упругоанизотропную деформацию структуры, проявляющуюся в понижении удельного сопротивления исследуемого образца в том и другом случае в равной степени. Это позволяет оценить и показать усилия магнитострикционных УАД напряжений в структуре, формирующих гигантский магниторезистивный эффект.

3. В процессе формирования свойств, анизотропии свойств и фазовых состояний, предопределенных химическими связями и симметрией структуры, участвуют два термодинамических параметра — температура и давление. Предложен механизм УАД напряжений в структуре, связывающий эти параметры и реализующий динамику свойств и фазовых состояний магнитных полупроводников.

В заключение благодарим Н.П. Бойко за интерес и внимание к работе.

Список литературы

- [1] *Локтев В.М., Погорелов Ю.Г.* // ФНТ. 2000. Т. 26. С. 231–248.
- [2] *Mascarenhas F., Falk K., Klavins P. et al.* // JMMM. 2001. V. 231. P. 172–177.
- [3] *Fujii N., Zach R., Ishiruka M. et al.* // JMMM. 2001. V. 224. P. 12–18.
- [4] *Moshnyaga V., Klimm S., Samwer V. et al.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. P. 5305–5310.
- [5] *Кучеренко С.С., Михайлов В.И., Пащенко В.П. и др.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 15. С. 38–45.
- [6] *Кучеренко С.С., Пащенко В.П., Поляков П.И. и др.* // ФНТ. 2001. Т. 27. С. 761–768.
- [7] *Кучеренко С.С., Пащенко В.П., Поляков П.И. и др.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 11. С. 24–31.
- [8] *Пащенко В.П., Харцев С.И., Черенков О.П.* // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. С. 1294–1301.
- [9] *Олейник А.В., Поляков П.И., Сынков В.Г.* // ФТВД. 1994. Т. 4. С. 88–92.
- [10] *Галкин А.А., Иванова С.В., Каменев В.И., Поляков П.И.* // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 2580–2591.
- [11] *Medvedeva I.V., Barner K., Rao G.H. et al.* // Physica B. 2000. V. 292. P. 250–256.