## Влияние магнитного поля на тепловые и кинетические свойства манганита Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub>

© А.М. Алиев, Ш.Б. Абдулвагидов, А.Б. Батдалов, И.К. Камилов, О.Ю. Горбенко\*, В.А. Амеличев\*, А.Р. Кауль\*, А.И. Курбаков\*\*, В.А. Трунов\*\*

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367003 Махачкала, Россия \* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

119899 Москва, Россия

\*\* Петербургский институт ядерной физики Российской академии наук,

188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: lowtemp@datacom.ru

(Поступила в Редакцию 27 ноября 2001 г. В окончательной редакции 1 апреля 2002 г.)

Исследованы температурная (77-300 K) и магнитополевая (до 26 kOe) зависимости теплоемкости, теплопроводности, термоэдс и электросопротивления керамики Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub>. Обнаружены аномалии в поведении исследуемых величин, обусловленные магнитным фазовым переходом в точке Кюри  $T_C$ . С ростом напряженности магнитного поля H значения  $T_C$  и скачка теплоемкости  $\Delta C_p$  при  $T_C$  увеличиваются. Температурные зависимости измеренных величин обнаруживают гистерезисы, которые существенно подавляются полем 26 kOe и не чувствительны ни к интервалу термоциклирования, ни к скорости изменения температуры. Теплопроводность K выше  $T_C$  имеет вид, не характерный для кристаллических твердых тел (dK/dT > 0), а при переходе в ферромагнитное состояние она резко возрастает вследствие ослабления рассеяния фононов на искажениях Яна-Теллера. Показано, что гистерезисы исследованных свойств Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub> обусловлены скачкообразным изменением критической температуры с изменением параметров решетки, происходящим одновременно с магнитным фазовым переходом.

Работа выполнена при поддержке проектов Российского фонда фундаментальных исследований № 00-07-90241, 00-15-96662, 02-02-17895, 02-07-06048.

Для замещенных манганитов редкоземельных элементов со структурой перовскита характерны такие уникальные явления, как сочетание свойств металлов и диэлектриков, ионных и ковалентных кристаллов, сосуществование ферромагнитных и антиферромагнитных упорядочений, фазовое расслоение, и наконец, эффект колоссального магнитосопротивления (КМС). Поэтому пристальный интерес исследователей к этому физическому объекту вполне объясним. Однако, несмотря на это, пока не существует общепринятой точки зрения на природу наблюдаемых аномальных свойств манганитов. В частности, в обычных магнитных полупроводниках КМС объясняется существованием в них сильного косвенного обменного взаимодействия и вызванного им магнитно-двухфазного состояния. В манганитах картина усложняется наличием в них эффекта Яна-Теллера и относительной мягкостью решетки, вследствие чего становятся возможными изменения кристаллической структуры под воздействием температуры магнитного поля и давления. Для интерпретации необычных физических свойств манганитов предложено множество моделей (см. обзоры [1-3]), в том числе и модель фазового расслоения, в рамках которой удается объяснить многие экспериментальные данные. Однако и эта модель сталкивается с определенными трудностями [4-7], и в последнее время исследователи все больше склоняются к мысли, что в рамках только одной модели невозможно объяснить все многообразие свойств манганитов. Исследованный нами образец  $Sm_{1-x}Sr_xMnO_{3.02}$  (x = 0.45) интересен тем, что в силу большой разницы ионных радиусов самария и стронция ( $r_{Sm} = 1.132$  Å,  $r_{Sr} = 1.310$  Å) в нем наиболее полно проявляется тесная взаимосвязь электронной, магнитной и фононной подсистем при ведущей роли магнитных взаимодействий, а также тем, что в этой системе возможно сосуществование ферромагнитной металлической и антиферромагнитной диэлектрической фаз [8,9]. В данной работе, посвященной выявлению отмеченных выше особенностей, приводятся результаты экспериментального исследования теплоемкости, теплопроводности, термоэдс и электросопротивления керамического образца  $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_{3.02}$  в зависимости от температуры и магнитного поля.

## 1. Эксперимент

Технология получения образца описана в [10]. Здесь отметим только, что кислородный индекс определялся методом иодометрического титрования [11] и был равен 3.02(1), а содержание ионов Mn<sup>4+</sup> находилось из данных по кислородной стехиометрии (с учетом точности ее определения и условия электронейтральности) и составляло 47–49% от общего количества ионов марганца. Теплоемкость измерялась методом *ac*-калориметрии [12]. Теплопроводность определялась как мето-



Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_{3.02}$ . *H*, kOe: 1 - 0, 2 - 26.

дом стационарного теплового потока, так и из произведения теплоемкости  $C_p$  и термодиффузии  $\eta$  по методике, описанной в [12]. Данная методика позволяет проводить измерения с небольшим перепадом температур на образце ( $\Delta T < 0.05$  K), что особенно важно при исследованиях в окрестности фазовых переходов. Электросопротивление измерялось стандартным четырехзондовым методом. Магнитное поле во время измерений всегда было направлено перпендикулярно тепловому потоку.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости теплоемкости Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub> в полях H = 0 и 26 kOe в интервале температур 80–280 K в режимах охлаждения и нагрева. Измерения в поле проводились после охлаждения образца без поля до 77 K. Как видно из рисунка, теплоемкость Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub> как в поле, так и без поля обнаруживает аномалии вблизи  $T_C$ , испытывающие гистерезис. Можно отметить следующие основные особенности поведения теплоемкости: критическая температура зависит как от напряженности магнитного поля H, так и от напряженности магнитного поля эта температура растет, а ширина гистерезиса уменьшается. Ввиду того что гистерезис в магнетиках

пелись. Отметим также, что точки на кривой теплоемкости Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub> до и после перехода не ложатся на кривую, аппроксимируемую одной интерполяционной формулой Дебая, как для манганитов других составов [13,14]. Этот факт указывает на значительное изменение фононного спектра Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub> при  $T_C$  и связь наблюдаемых гистерезисов с этими изменениями. На рис. 2 приведены температурные зависимости электросопротивления в полях 0 и 26 kOe в режимах охлаждения и нагрева. Как видно из этого рисунка, элек-

электросопротивления в полях 0 и 26 kOe в режимах охлаждения и нагрева. Как видно из этого рисунка, электросопротивление  $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_{3.02}$  также проявляет гистерезис, который, как и в случае других измеренных величин, подавляется магнитным полем и смещается в сторону более высоких температур. Из рисунка также видно, что внешнее магнитное поле сильно подавляет электросопротивление, приводя таким образом к эффекту KMC, которое достигает наибольшего значения вблизи  $T_C$  (см. вставку на рис. 2). Кроме того, переход от полупроводникового характера проводимости к металлическому в отсутствие поля происходит очень резко, в то время как обратный переход (нагрев) имеет пологий характер (рис. 2).

может быть следствием долговременной релаксации,

измерения проводились при различных скоростях изме-

нения температуры и интервалах термоциклирования,

однако значения  $T_C$ , а следовательно, и  $\Delta T_C$  не изменя-



**Рис. 2.** Температурная зависимость электросопротивления  $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_{3.02}$ . *H*, kOe: I = 0, 2 = 26. На вставке — зависимость относительного магнитосопротивления  $(\rho_0 - \rho_H)/\rho_H$  от температуры в поле 26 kOe, полученная в режиме нагрева.

Ранее в [10] для объяснения результатов мы использовали модель электронного фазового расслоения, согласно которой при  $T < T_C \text{ Sm}_{0.55} \text{Sr}_{0.45} \text{MnO}_{3.02}$  представляет собой диэлектрическую матрицу с расположенными в ней ферромагнитными металлическими кластерами. Однако подробный анализ последующих экспериментальных данных показал, что в рамках только одной модели фазового расслоения невозможно дать однозначную интерпретацию результатов измерений. Проведенные недавно нейтронографические исследования показывают (результаты этих исследований в полном объеме будут опубликованы в отдельной статье), что в Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> фазовое расслоение вообще не реализуется: Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> ниже  $T_C$  переходит в однородное ферромагнитное состояние с магнитным моментом  $M = 3.36(5) \mu_{\rm B} / {\rm mol} \ (\mu_{\rm B} - {\rm магнетон} {\rm Бора})$  в насыщении при  $T = 4 \,\mathrm{K}$ , соответствующим почти полному магнитному упорядочению без всяких признаков наличия антиферромагнитной фракции ниже Т<sub>С</sub>. На рис. 3 представлены дифракционные спектры, измеренные на образце <sup>152</sup>Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02(1)</sub> с изотопом Sm при разных температурах на нейтронном порошковом дифрактометре высокого разрешения G4.2, расположенном в нейтроноводном зале реактора ОРФЕЙ в LLB (Saclay, France), при длине волны нейтронов 2.343 А. Кристаллическая структура при всех температурах описывается пространственной группой Рпта. При температурах ниже  $T \approx 130 \,\mathrm{K}$  не наблюдается никаких дополнительных пиков, указывающих на наличие антиферромагнитных фаз. Полученный результат оказался несколько неожиданным, так как исследование магнитной структуры и транспортных свойств близкого по составу образца <sup>154</sup>Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> [15–17] показало, что эта система в низкотемпературной фазе в магнитном отношении

неоднородна и намагниченность в ней значительно ниже теоретического значения. Для подтверждения достоверности полученного результата были также проведены нейтронографические исследования близкого по составу образца Sm<sub>0.525</sub>Sr<sub>0.475</sub>MnO<sub>3</sub>. Получены абсолютно такие же результаты, указывающие на формирование в основном состоянии коллинеарной ферромагнитной структуры. Таким образом, однородное ферромагнитное состояние для Sm–Sr-манганитов реализуется в узком интервале концентраций (вблизи x = 0.45). Кроме того, в работах [8,18] сообщается о наблюдении высокого значения намагниченности (~  $3.3\mu_B$ ) для очень близкого по составу образца (x = 0.44). По-видимому, высокая чувствительность физических свойств к уровню легирования является особенностью системы Sm<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub> MnO<sub>3</sub>.

Кроме того, по данным нейтронодифракционных экспериментов вблизи Тс наблюдается сильное уменьшение мольного объема (сжатие решетки) Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub> при переходе в ферромагнитную фазу, что, по нашему мнению, обусловлено гигантской спонтанной магнитострикцией. Пространственная группа при этом остается той же (Pnma) во всем температурном интервале, т.е. структурного фазового перехода в соответствии с классификациями типов фазовых переходов по Эренфесту и Ландау в этом случае не происходит. Изменение параметров решетки при этом осуществляется очень своеобразно: ромбическое основание решетки резко сжимается (наблюдается скачок на температурной зависимости параметров a и c), в то время как параметр bизменяется значительно меньше. При переходе в ферромагнитную фазу происходит и упорядочение октаэдров MnO<sub>6</sub>, вследствие чего ян-теллеровские искажения решетки скачкообразно уменьшаются.



**Рис. 3.** Экспериментальные нейтронограммы, измеренные на образце  $^{152}$ Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02(1)</sub> при различных температурах. Звездочками отмечены первые (наиболее интенсивные) рефлексы, в которые вносит вклад ферромагнитная фаза. Стрелки указывают положения, где должны находиться первые рефлексы от антиферромагнитной фазы *A*-типа (определенные из нейтронограммы для состава с x = 0.60).

Изменение межатомных расстояний и углов в плоскости основания ячейки приводит к увеличению энергии косвенного обменного взаимодействия между ионами Mn, а следовательно, и значения  $T_C$ , соответствующего ферромагнитной фазе. Обратный же переход из ферромагнитной в парамагнитную фазу происходит в кристаллической решетке с другим (как видно из наших данных, более высоким) значением  $T'_{C}$ . Это приводит к гистерезису в поведении исследованных нами свойств  $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_{3.02}$ . Сужение  $\Delta T_C = T'_C - T_C$  в поле объясняется тем, что наряду с ростом  $T_C$  и  $T'_C$  в поле, как в обычном ферромагнетике, в Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub> изза гигантской магнитострикции происходит сближение параметров решетки до и после фазового перехода, приводящее в соответствии с изложенными выше рассуждениями к сближению  $T_C$  и  $T'_C$  и сужению  $\Delta T_C$ . В связи с этим следует отметить, что для систем со значительными гистерезисами понятие температуры Кюри Т<sub>С</sub>, которым оперируют при исследовании магнитных фазовых переходов, приобретает условный характер. Отметим еще одну особенность в поведении теплоемкости Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub>, заключающуюся в увеличении скачка  $\Delta C_n(T)$  в поле, что, по нашему мнению, связано с резким увеличением вклада магнитных флуктуаций в теплоемкость при сближении критических температур ферромагнитной и парамагнитной фаз.

Интересными представляются полевые зависимости теплоемкости и электросопротивления, приведенные на рис. 4. В нулевом поле при T = 147 К Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub> находится в парамагнитном состоянии, а при достижении некоторого критического поля  $H_C(T)$  (разным температурам соответствуют различные критические поля) происходит магнитный фазовый переход, что видно из роста теплоемкости при  $H_C$ . Почти одновременно с ростом теплоемкости начинается резкое падение электросопротивления. Данный факт указывает на то, что делокализация носителей заряда происходит именно в ферромагнитной фазе, и что в этой фазе они обладают большой проводимостью.

Хотя в настоящее время существует общепринятая точка зрения, что для объяснения эффекта КМС и других необычных свойств манганитов необходимо привлечь кроме механизма двойного обмена также и электрон-фононное взаимодействие, а исследование теплопроводности является проверенным способом выявления особенностей такого взаимодействия, теплопроводность остается все еще малоизученным явлением в манганитах [19–22]. На рис. 5 приведена температурная зависимость теплопроводности в режимах нагрева и охлаждения в нулевом поле и в поле 26 kOe. Отметим следующие особенности на температурной зависимости теплопроводности: резкое изменение, происходящее в области фазового перехода; аномально низкие значения ( $\leq 2 W/m \cdot K$ ); необычный для кристаллических твердых тел ход K(T) выше  $T_C$  (dK/dT > 0); температурный гистерезис, коррелирующий с гистерезисом  $C_p(T)$  и  $\rho(T)$ .



**Рис. 4.** Полевая зависимость теплоемкости и электросопротивления Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub>.



**Рис. 5.** Температурная зависимость теплопроводности Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub>. *H*, kOe: *1* — 0, *2* — 26.

В магнитных материалах общая теплопроводность может быть представлена как сумма электронной K<sub>e</sub>, фононной K<sub>ph</sub> и магнонной K<sub>m</sub> составляющих:  $K = K_e + K_{\rm ph} + K_m$ ; каждая из этих величин может вносить свой вклад в наблюдаемые аномалии в поведении K(T). Оценка электронной составляющей теплопроводности Ке из соотношения Видемана-Франца  $K_e = LT/\rho$  (L — число Лоренца) показывает, что  $K_e/K < 0.1\%$ . Таким образом,  $K_e$  не играет существенной роли в формировании хода K(T). Для оценки магнонной составляющей следует связать наблюдаемый при  $T_C$  скачок теплоемкости  $\Delta C$  с магнитным вкладом и воспользоваться выражением кинетической теории для теплопроводности магнонов  $K_m = \frac{1}{3} \Delta C v_m \tau_m$ , где  $v_m$  и  $\tau_m$  — скорость распространения продольных магнонов и их время релаксации соответственно. Используя экспериментальные значения  $\Delta C = 2.5 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$ и характерные величины для  $v_m$  и  $\tau_m$  ( $v_m = 600$  m/s,  $au_m = 2 \cdot 10^{-12} \, \mathrm{s}$ ) [20], получаем  $K_m \approx 0.014 \, \mathrm{W/m} \cdot \mathrm{K}$ , что пренебрежимо мало по сравнению с аномально большим изменением теплопроводности вблизи Тс  $(\Delta K \approx 0.8 \text{ W/m} \cdot \text{K})$ . Кроме того, измерения K(T) для

поликристалла La<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> [19] не показали заметных аномалий при  $T_C$ . Таким образом, можно утверждать, что температурный ход теплопроводности в Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub> определяется особенностями рассеяния фононов.

Низкие значения теплопроводности и ее поведение при  $T > T_C$  (kD/dT > 0) напоминают поведение теплопроводности аморфных твердых тел (например, плавленого кварца [23]), в которых длина свободного пробега фононов ограничена размерами структурных ячеек и уменьшение теплопроводности при понижении температуры связано с уменьшением теплопроводности. Аналогичное поведение характерно и для керамических образцов в том случае, если доминирующим механизмом рассеяния фононов является рассеяние на границах гранул. Однако с учетом соотношения средней длины свободного пробега фононов ( $\sim 5.6$  Å, см. далее) и среднего размера гранул ( $\sim 2 \cdot 10^4 \text{ Å}$ ), а также того обстоятельства, что и для монокристаллов манганитов [19,20] характерно такое же поведение теплопроводности, вышеупомянутый аргумент не может быть привлечен для объяснения наблюдаемого хода K(T) в манганитах.

С помощью выражения Дебая для фононной теплопроводности  $K_{\rm ph} = \frac{1}{3} C_v v_s l_{\rm ph}$  ( $C_v$  — темплоемкость единицы объема,  $v_s$  — скорость звука,  $l_{\rm ph}$  — средняя длина свободного пробега фононов), наших данных по  $K_{\rm ph}$  и  $C_v$  и литературных данных по  $v_s$  [13,24,25] можно оценить lph. Если использовать значения при  $T = 200 \text{ K} (C_v = 1.86 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}, K_{\text{ph}} = 1.75 \text{ W/m} \cdot \text{K},$  $v_s = 5 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ ), получаем  $l_{\rm ph} \approx 5.6 \text{ Å}$ . Отсюда можно предположить, что структурные искажения, ограничивающие длину свободного пробега фононов в манганитах, имеют величину порядка постоянной решетки; в качестве таких искажений могут выступать локальные, янтеллеровские по своей природе, искажения кислородных октаэдров MnO<sub>6</sub>, которые существенно изменяются при фазовых переходах, а также под действием магнитного поля [24]. Эти искажения могут иметь катастрофические последствия для фононного теплопереноса в данных материалах, вызывая резкое уменьшение K<sub>ph</sub> при переходе в парамагнитную (диэлектрическую) фазу. Согласно приведенным выше результатам нейтронографических исследований, ниже Т<sub>С</sub> при переходе в ферромагнитное состояние происходит симметризация расположения кислородных октаэдров из-за уменьшения янтеллеровских искажений, что приводит к резкому росту теплопроводности ниже T<sub>C</sub>. Исследуя температурную и магнетополевую зависимости теплопроводности манганитов (La-Sr-Mn-O, La-Ca-Mn-O и др.), авторы [19,20] также пришли к выводу, что основным механизмом, ограничивающим фононный поток тепла в исследованных ими манганитах, является рассеяние фононов на статических искажениях Яна-Теллера, которые исчезают при переходе в ферромагнитную фазу, вызывая рост теплопроводности.



**Рис. 6.** Полевая зависимость теплопроводности Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub> при различных температурах.

Гистерезис в поведении K(T) обусловлен, как отмечалось выше, разными значениями критических температур, соответствующими ферромагнитной и парамагнитной фазам.

Наиболее существенными здесь представляются результаты по исследованию влияния магнитного поля на теплопроводность (рис. 6). Как видно из этого рисунка, в ферромагнитном состоянии ( $T = 113 \, \text{K}$ ) магнитное поле почти не сказывается на К. Данный факт является косвенным свидетельством в пользу того, что концентрация ферромагнитной фазы в образце близка к насыщению, а в области выше Тс имеет характер, аналогичный свойственному для  $C_p(H)$ : до некоторого критического значения магнитное поле не влияет на К, а когда величина Н становится достаточной для восстановления разрушенного температурой структурного и магнитного порядка, т.е. достигает значения Н<sub>c</sub>, теплопроводность резко возрастает. Последнее обстоятельство имеет еще один важный аспект, заключающийся в том, что здесь непосредственно наблюдается влияние магнитного поля на решеточную теплопроводность, а это является прямым указанием на необходимость учета динамики решетки при построении теории, объясняющей механизм КМС в перовскитных манганитах.

О критичности системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  к уровню легирования можно судить также из сравнения полученных нами результатов с данными работы [26] по измерению  $C_p(T)$ , K(T) и S(T) близкого по составу образца  $\text{Sm}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.98}$  (что с точки зрения валентности Mn эффективно соответствует составу  $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ), где заметные особенности в поведении исследуемых коэффициентов вблизи  $T_C$  не наблюдались. Если отсутствие гистерезисов можно связать с тем, что авторы [26], скорее всего, не проводили измерения при разных температурных режимах (охлаждение и нагрев),

то отсутствие ярко выраженных аномалий в поведении С<sub>р</sub> и К этим объяснить нельзя. Возможно, что здесь определенную роль играет соотношение ионов марганца Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> в образце, поскольку известно, что при равенстве количества ионов Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> в образце возникает зарядовое упорядочение, сопровождаемое также орбитальным упорядочением и появлением магнитной зигзаговой структуры, обозначаемой как СЕ-структура. В нашем образце количество ионов марганца Mn<sup>4+</sup> составляет 47-49% от общего их числа, и поэтому роль зарядового упорядочения и его последствий может быть существенной; у исследованного в [26] образца эта величина составляет 40%. Однако мы склонны считать, что столь резкое различие физических свойств образцов Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> и Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> связано с качественным отличием магнитных структур этих составов. Согласно данным нейтронной дифракции [15,17], в образце с x = 0.40 в основном состоянии наблюдаются три магнитоупорядоченные фазы: ферромагнитная (ниже 130 К), антиферромагнитная А-типа (ниже 120 К) и антиферромагнитная СЕ-типа (ниже 160 К), в то время как для состава с x = 0.45 ниже  $T_C$  реализуется однородное ферромагнитное состояние.

Принято считать, что легирование манганитов лантана двухвалентными элементами, замещающими La<sup>3+</sup>, должно привести к образованию дырок и поэтому носителями заряда в манганитах являются дырки. Знак носителей обычно определяют как путем измерения эффекта Холла, так и по знаку термоэдс. В магнитных материалах измерение эффекта Холла затруднено из-за наличия так называемого аномального эффекта Холла, который трудно отделить от нормального. Поэтому часто о знаке носителей заряда судят по результатам измерения термоэдс. Однако экспериментальные данные по термоэдс манганитов не укладываются в концепцию чисто дырочной проводимости. Как правило, дырочный характер проводимости проявляется для слабо легированных (x < 0.2) манганитов, а для промежуточного уровня легирования (0.2 < x < 0.5) характерна сложная зависимость термоэдс от температуры и магнитного поля [26-28]. При этом может происходить инверсия знака S в зависимости от H и T. Для объяснения своих результатов по термоэдс La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> авторы [28] привлекают модель, согласно которой с ростом температуры происходит перераспределение зарядовых состояний ионов марганца таким образом, что наряду с Mn<sup>4+</sup> и Mn<sup>3+</sup> появляются и ионы Mn<sup>2+</sup>, которые соответствуют носителям *п*-типа. Обладая большей подвижностью, последние обеспечивают наблюдаемый знак носителей. Другие авторы [29,30] на основании результатов измерений эффекта Холла и термоэдс в манганитах (оба этих эффекта претерпевают инверсию знака при росте температуры) делают заключение об изменении типа проводимости с дырочного на электронный. По их мнению, смена типа проводимости обусловлена движением края подвижности при переходе в парамагнитную фазу. Скорее всего, в общем случае



**Рис. 7.** Температурная зависимость термоэдс  $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_{3.02}$ . *H*, kOe: 1 - 0, 2 - 26. На вставке — полевая зависимость термоэдс и электросопротивления.

для объяснения поведения S(T) в манганитах необходимо привлечь двухзонную модель, согласно которой в различных температурных интервалах превалируют разные типы носителей. Поскольку в проводимости участвуют носители заряда обоих знаков, а термоэдс выступает как разностный эффект, положительный или отрицательный знак термоэдс означает изменение соотношения ролей электронов и дырок в формировании хода S(T). Результаты наших измерений термоэдс в зависимости от T и H для образца Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3.02</sub> показаны на рис. 7. Видно, что во всем исследованном температурном интервале S < 0; ниже  $T_C$  она имеет малую величину, характерную для металлов, а при переходе в парамагнитную фазу резко возрастает по абсолютной величине, причем имеет место гистерезис, аналогичный наблюдаемому на зависимостях  $\rho(T)$ ,  $C_p(T)$  и K(T).

Для объяснения поведения S(T, H) можно привлечь формулу Мотта, связывающую *S* и  $\rho$ :

$$S = -rac{\pi^2}{3} rac{k_B T}{e} rac{\sigma'(arepsilon_F)}{\sigma(arepsilon_F)},$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана, e — заряд электрона,  $\sigma(\varepsilon_F)$  — проводимость на уровне Ферми,  $\sigma'(\varepsilon_F) = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \sigma(\varepsilon)$ .

Следуя [27], можно предположить, что  $\sigma'(\varepsilon_F) = \text{const}$ , а  $\sigma(\varepsilon_F) = \sigma$  — электропроводность, которая в изотропном случае есть величина, обратно пропорциональная электросопротивлению, т. е.  $\sigma^{-1} = \rho$ . Поэтому вся зависимость *S* от *H* определяется экспериментальной зависимостью сопротивления  $\rho(H)$ . Действительно, как видно из вставки на рис. 7, поведение S(H) в некотором интервале температур примерно повторяет зависимость  $\rho(H)$ ; более того,  $\left|\frac{\Delta S}{S_0}\right| > \left|\frac{\Delta \rho}{\rho}\right|$ . Поэтому наряду с КМС можно рассматривать эффект колоссальной магнитотермоэдс.

Таким образом, из анализа экспериментальных данных по измерению теплоемкости, теплопроводности, термоэдс и электросопротивления образца Sm<sub>0 55</sub>Sr<sub>0 45</sub>MnO<sub>3 02</sub> можно сделать следующие выводы. На температурной зависимости измеренных величин проявляются гистерезисы, которые подавляются магнитным полем и коррелируют между собой. Гистерезисы в поведении исследованных свойств обусловлены изменением Т<sub>С</sub> с изменением параметров решетки (спонтанная магнитострикция), индуцированным магнитным фазовым переходом. Аномально низкие значения К и особенности ее температурной зависимости связываются с локальными искажениями кристаллической решетки, в качестве которых выступают искажения октаэдров MnO<sub>6</sub>, вызванные эффектом Яна-Теллера на ионах Mn<sup>3+</sup>, а для объяснения зависимости S(H, T) необходимо привлечь двухзонную модель.

## Список литературы

- [1] E.L. Nagaev. Phys. Rep. 346, 387 (2001).
- [2] Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин. УФН 171, 121 (2001).
- [3] В.М. Локтев. ФНТ 26, 231 (2000).
- [4] Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, С.В. Наумов, Н.И. Солин, И.Б. Смоляк, Е.В. Панфилов. Письма в ЖЭТФ 68, 89 (1998).
- [5] А.И. Абрамович, Р.В. Демин, Л.И. Королева, А.В. Мичурин, А.И. Смирницкая. Письма в ЖЭТФ 69, 375 (1999).
- [6] И.Ф. Волошин, А.В. Калинов, С.Е. Савельев, Л.М. Фишер, Н.А. Бабушкина, Л.М. Белова, Д.И. Хомский, К.И. Кугель. Письма в ЖЭТФ 71, 3, 157 (2000).
- [7] A. Machida, Y. Moritomo, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, S. Mori, N. Yamamoto, A. Nakamura. Phys. Rev. B 62, 3883 (2000).
- [8] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. Phys. Rev. B 60, 12 191 (1999).
- [9] А.И. Абрамович, Л.И. Королева, А.В. Мичурин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. ФТТ **42**, 1451 (2000).
- [10] А.М. Алиев, Ш.Б. Абдулвагидов, А.Б. Батдалов, И.К. Камилов, О.Ю. Горбенко, В.А. Амеличев. Письма в ЖЭТФ 72, 668 (2000).
- [11] A.A. Bosak, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, I.E. Graboy, C. Dubourdieu, J.P. Senateur, H.W. Zandbergen. J. Magn. Magn. Mater. 211, 61 (2000).
- [12] Ш.Б. Абдулвагидов, Г.М. Шахшаев, И.К. Камилов. ПТЭ 5, 134 (1996).
- [13] A.P. Ramirez, P. Schiffer, S.-W. Cheong, C.H. Chen, W. Bao, T.T.M. Palstra, P.L. Gammel, D.J. Bishop, B. Zegarski. Phys. Rev. Lett. 76, 3188 (1996).
- [14] М.Н. Хлопкин, Г.Х. Панова, А.А. Шиков, В.Ф. Синянский, Д.А. Шулятев. ФТТ **42**, 111 (2000).
- [15] В.В. Рунов, В.Ю. Чернышев, А.И. Курбаков, М.И. Рунова,
  В.А. Трунов, А.И. Окороков. ЖЭТФ 118, 1174 (2000).
- [16] С.М. Дунаевский, А.И. Курбаков, В.А. Трунов, В.Ю. Чернышов, В.В. Попов, В.В. Чернышев, Х. Родригес-Карвахаль. ФТТ 40, 1271 (1998).
- [17] I.D. Luzyanin, V.A. Ryzhov, D.Yu. Chernyshov, A.I. Kurbakov, V.A. Trounov, A.V. Lazuta, V.P. Khavronin, I. Larionov, S.M. Dunaevsky. Phys. Rev. B 64, 094 432 (2001).

- [18] F. Damay, N. Nguen, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. Solid State Commun. 98, 997 (1996).
- [19] D.W. Visser, A.P. Ramirez, M.A. Subraminian. Phys. Rev. Lett. 78, 3947 (1997).
- [20] J.L. Cohn. J. Supercond. 13, 291 (2000).
- [21] K.H. Kim, M. Uehara, S.-W. Cheong. Phys. Rev. B 62, R11 945 (2000).
- [22] S. Ulenbruck, B. Buchner, R. Gross, A. Freimuth, A. Maria de Leon Guevara, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B 57, R5571 (1998).
- [23] Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979). 287 с.
- [24] Ю.П. Гайдуков, Н.П. Данилова, А.А. Мухин, А.М. Балбашов. Письма в ЖЭТФ 68, 141 (1998).
- [25] R.G. Radaelli, M. Marezio, H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, B. Batlogg. Phys. Rev. B 54, 8992 (1996).
- [26] N.V. Kasper, A. Kattwinkel, N. Hamad, K. Bakrner, I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, M. Dressel, E. Gmelin, E. Schmitt. Physica B 292, 54 (2000).
- [27] A. Asamitsu, Y. Moritomo. Phys. Rev. B 53, R2952 (1996).
- [28] M.F. Hundley, J.J. Neumeier. Phys. Rev. B 55, 11511 (1997).
- [29] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Машкауцан, В.В. Устинов, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин. ФТТ 43, 482 (2001).
- [30] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Машкауцан, А.М. Бурханов, В.В. Устинов, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин. ЖЭТФ 113, 981 (1998).