Упругие и кинетические свойства монокристалла La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃

© Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, В.В. Машкауцан, В.В. Устинов, Я.М. Муковский*, А.А. Арсенов*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,

620219 Екатеринбург, Россия

* Московский государственный институт стали и сплавов,

117936 Москва, Россия

E-mail: bebenin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2003 г.)

Приведены результаты экспериментального исследования температурных зависимостей скорости продольного звука, внутреннего трения, сопротивления и термоэдс монокристалла La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃. При $T_S \approx 170$ K обнаружен структурный переход, сопровождающийся большим (18%) скачком скорости звука. В интервале 156–350 K на температурных зависимостях скорости звука и внутреннего трения наблюдается температурный гистерезис. Обнаружен пик внутреннего трения, обусловленный релаксационными процессами. Между областями металлической и полупроводниковой проводимости имеется переходная область протяженностью около 80 K, расположенная ниже температуры Кюри $T_c = 300$ K.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-17544 и 00-15-96745), а также УрО РАН (конкурс научных проектов молодых ученых за 2002 г.).

В манганитах лантана $La_{1-x}D_xMnO_3$ (D = Ca, Sr, Ва) сильное взаимодействие магнитной, электронной и решеточной подсистем приводит к многообразию особенностей физических свойств. В них наблюдаются структурные превращения, магнитные переходы, концентрационные переходы металл-диэлектрик, переходы металл-диэлектрик по температуре и т.д. Фазовые диаграммы манганитов редких земель собраны в [1]. Решетка кристаллов La_{1-x}Ca_xMnO₃ является орторомбической при $T < 700 \, \text{K}$; при более высоких температурах наблюдается переход в ромбоэдрическую фазу. Фазовая диаграмма $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ является более сложной; в частности, переход между орторомбической и ромбоэдрической фазами может происходить при температурах, близких к комнатной как по концентрации, так и по температуре, а при 0.2 < x < 0.7 решетка является ромбоэдрической при всех Т.

Насколько нам известно, для системы La_{1-x}Ba_xMnO₃ в литературе имеются сведения о свойствах лишь отдельных составов. Так, параметры решетки приведены в [2] для $x \le 0.24$ только для комнатной температуры. Температурная зависимость параметров решетки известна лишь для монокристалла La_{0.80}Ba_{0.20}MnO₃, в котором обнаружен переход между орторомбической *Pnma* и ромбоэдрической $R\bar{3}c$ фазами при $T_S \approx 190$ K [3]. Кинетические эффекты исследовались главным образом на поликристаллических образцах и тонких пленках с $x \approx 1/3$ (см., например, [4,5]) и на упомянутом монокристалле La_{0.80}Ba_{0.20}MnO₃ [6].

Исследования упругих свойств лантан-бариевых манганитов, по-видимому, не проводились, хотя они могут быть весьма информативными. Например, измерения скорости звука и внутреннего трения в монокристаллах $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ позволили подробно изучить структурные переходы как между *Pnma* и $R\bar{3}c$ фазами, так и между различными модификациями (O' и O^*) орторомбической фазы, а обнаружение гигантского температурного гистерезиса скорости звука привело к выводу о сосуществовании орторомбической и ромбоэдрической фаз в $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ в широком температурном интервале [7].

В настоящей статье продолжается исследование монокристаллов системы $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, начатое в наших работах [3,6]. Измерения температурных зависимостей скорости продольного звука V, внутреннего трения Q^{-1} , сопротивления ρ и термоэдс S проводились на выращенном впервые монокристалле $La_{0.75}Ba_{0.25}MnO_3$.

1. Образцы и методика измерений

Поликристаллы (La_{0.75}Ba_{0.25})_{0.95}MnO₃ получены спеканием смеси BaCO₃, La₂O₃ и Mn₃O₄ при 1100°C в течение 24 часов. После измельчения и повторного прессования полученный брусок отжигали 24 часа при 1350°С. Плотность синтезированного поликристалла составляла около 80% от теоретического значения. Рост монокристалла из поликристаллической заготовки осуществлялся методом плавающей зоны с радиационным нагревом со скоростью 5 mm/h в атмосфере Ar. В результате получены монокристаллические цилиндрические стержни диаметром 4 и длиной 30-40 mm без включений других фаз. Направление роста кристаллов было близко к оси [110]. Исследование с помощью сканирующего электронного микроскопа-микроанализатора Super-Probe 733 фирмы JEOL показало, что в центральной части слитка состав близок к La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃, а на концах слитка содержание бария может отличаться на 1-2%.

Для измерения скорости звука и внутреннего трения использовались стрежни длиной 20 mm. Скорость звука и внутреннее трение измерялись в интервале 5–420 К методом составного вибратора на частотах порядка 100 kHz. Этот метод основан на измерении резонансной частоты и добротности механической системы, состоящей из исследуемого образца и приклеенного к нему пьезоэлектрического преобразователя [8]. В качестве пьезопреобразователя использовался кварцевый вибратор X-среза, возбуждающий продольные колебания. Измерения упругих свойств проводились в атмосфере газообразного гелия со средней скоростью изменения температуры 20 K/h.

Образцы для исследования электросопротивления и термоэдс вырезались из средней части исходного монокристалла и имели форму пластин размером $7 \times 2.6 \times 1.4$ mm. Электросопротивление измерялось обычным четырехконтактным методом. Измерения термоэдс осуществлялись при разности температур ≈ 2 K, которая создавалась нагревателем, расположенным вблизи одного края образца. Магнитное поле напряженностью до 15 кОе прикладывалось перпендикулярно пластине.

2. Результаты измерений

На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости скорости звука V(T), снятые при охлаждении и нагреве. При T > 300 K скорость звука почти не зависит от Т. При Т = 297 К наблюдается слабый минимум. С понижением температуры скорость звука растет до 250 К, затем начинает уменьшаться. При достижении $T = 165 \,\mathrm{K}$ происходит резкое уменьшение V(T), которое продолжается до T = 156 K; дальнейшее понижение температуры приводит к росту V. Значения V(T), измеренные при охлаждении и нагреве, совпадают в интервале от гелиевой температуры до 156 К. При нагреве резкий рост скорости звука начинается при 173 К и завершается при 180 К. Принимая во внимание результаты для La_{0.80}Ba_{0.20}MnO₃ [3] и La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃ [7], можно полагать, что в интервале 156-180 К происходит структурный переход от низкотемпературной орторомби-



Рис. 1. Температурные зависимости скорости продольного звука в монокристалле La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃, снятые при нагреве и охлаждении.



Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} монокристалла La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃, снятые при нагреве и охлаждении.

ческой *Рпта* к высокотемпературной ромбоэдрической структуре $R\bar{3}c$. Температурный гистерезис наблюдается в интервале от 156 до 350 К.

Следует отметить, что при $T < T_c$ помимо основного резонанса наблюдался дополнительный резонанс на более низкой частоте. Кривые V(T), определенные из характеристик основного и дополнительного сигналов, близки друг к другу. В области структурного перехода наблюдался еще один дополнительный резонанс. Наличие дополнительного сигнала в ферромагнитной области, по-видимому, обусловлено магнитоупругим взаимодействием. Возникновение третьего резонанса в области структурного перехода обусловлено, очевидно, сосуществованием орторомбической и ромбоэдрической фаз.

На рис. 2 показаны кривые температурной зависимости внутреннего трения Q^{-1} , измеренные на образце длиной около 20 mm. Заметна тенденция к уменьшению Q^{-1} с понижением температуры. На кривой, снятой при охлаждении, наблюдаются пики внутреннего трения при 412, 302, 162 и 40 К. Положение указанных пиков не зависит от того, при охлаждении или нагреве производятся измерения, за исключением пика, связанного со структурным переходом (при охлаждении — 162 К, при нагреве — 172 К). Кривые, снятые при нагреве и охлаждении, совпадают при T < 156 и T > 350 К.

Температурные зависимости сопротивления $\rho(T)$ при H = 0 и 10 kOe и магнитосопротивления $\Delta \rho / \rho = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$, снятые при охлаждении, показаны на рис. 3. В интервале температур 80–300 K производная $d\rho/dT > 0$. При T > 250 K сопротивление круто растет с температурой и достигает максимума при T = 320 K, а затем поведение становится полупроводниковым $(d\rho/dT < 0)$. Максимум $d\rho/dT$ имеет место при T = 294 K. Магнитное поле понижает сопротивление и смещает максимум в сторону более высоких температур.



Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ при H = 0 и 10 kOe и магнитосопротивления $\Delta \rho / \rho$ монокристалла La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃. На вставке приведены температурные зависимости $d\rho(0)/dT$, снятые при нагреве и охлаждении.



Рис. 4. Температурные зависимости термоэдс *S* при H = 0 и 10 kOe и $\Delta S = S(0) - S(H = 10 \text{ kOe})$ монокристалла La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃.

Магнитосопротивление достигает максимального значения 40% при T = 297 К. Структурный переход и связанный с ним гистерезис выявляются только на температурной зависимости ρ/dT (вставка на рис. 3).

Полевые зависимости магнитосопротивления La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃ имеют вид, характерный для монокристаллов: $\Delta \rho / \rho \sim H$ при $T \ll T_c$ и $\Delta \rho / \rho \sim H^2$ при $T \gg T_c$.

На рис. 4 представлены температурные зависимости термоэдс при H = 0 и 10 kOe. При низких темпера-

турах S(0) и S(H = 10 kOe) положительны, достигают максимума при T = 160 K, а при T = 234 K меняют знак. Разность $\Delta S = S(0) - S(H = 10 \text{ kOe})$ достигает экстремума при T = 299 K.

3. Обсуждение результатов измерений

Как известно, переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние сопровождается особенностями на температурных зависимостях V(T), $Q^{-1}(T)$, $d\rho/dT$, $\Delta\rho/\rho(T)$ и $\Delta S(T)$. Из приведенных выше данных следует, что температура Кюри T_c в нашем образце La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃ равна приблизительно 300 K.

Рассмотрим особенности, связанные со структурным превращением $Pnma - R\bar{3}c$. Прежде всего обращает на себя внимание большая — порядка 200 К — протяженность температурного гистерезиса. Ранее такой гигантский температурный гистерезиса. Ранее такой гигантский температурный гистерезиса наблюдался нами для монокристалла La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃ [7]. Скачок скорости звука составляет 18%, тогда как в La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃ при аналогичном структурном переходе скачок не превышает 5%. Это указывает на то, что перестройка кристаллической решетки при $Pnma - R\bar{3}c$ -превращении в La-Ba-манганитах является более существенной, чем в кристаллах La_{1-x}Sr_xMnO₃, что может быть связано с большей величиной радиуса иона Ba²⁺.

Пик на кривой $Q^{-1}(T)$ при 412 К, по-видимому, обусловлен релаксационными процессами. Подобные максимумы обнаружены нами ранее в La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ [7] и в La_{0.60}Eu_{0.07}Sr_{0.33}MnO₃ [9].

Происхождение максимума внутреннего трения при 40 К остается неизвестным.

Перейдем к обсуждению температурных зависимостей сопротивления и термоэдс. Как известно, при T = 0 материал обладает конечной проводимостью, т.е. является металлом, если уровень Ферми Е_F лежит в области делокализованных состояний [10]. Изменение концентрации примесей или иных дефектов может привести к совпадению E_F и края подвижности E_c , который разделяет области локализованных и делокализованных состояний, в этом случае происходит переход металл-диэлектрик. В манганитах существенную роль играет магнитный беспорядок, роль которого возрастает при приближении к температуре Кюри. Как следствие, возможен переход от металлической проводимости, имеющей место при $T < T_c$, к проводимости полупроводникового типа в парамагнитной области. Вообще говоря, край подвижности не является резким, его уширение обусловлено, во-первых, неупругим взаимодействием носителей тока с фононами и, во-вторых, электрон-электронным взаимодействием [11]. Учитывая, что с ростом Т взаимодействие с фононами растет, как и размытие электронной функции распределения, можно сделать вывод о том, что переход металл-изолятор при изменении температуры не может быть резким и должна существовать более или менее широкая переходная область — область перехода металл-диэлектрик — от чисто металлического к полупроводниковому типу проводимости.

В области металлической проводимости для манганитов характерна квадратичная зависимость сопротивления от температуры: $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$. В переходной области при росте Т постепенно нарастает вклад локализованных носителей в кинетические коэффициенты, а на диэлектрической стороне перехода проводимость осуществляется активацией носителей в область делокализованных состояний (на край подвижности) и перескоками между локализованными состояниями. Проводимость можно представить в виде $\sigma = \sigma_{
m deloc} + \sigma_{
m hop},$ где $\sigma_{
m deloc}$ — вклад делокализованных состояний, а $\sigma_{
m hop}$ – прыжковая проводимость. Для термоэдс можно напи-сать: $S = S_{deloc} \frac{\sigma_{deloc}}{\sigma} + S_{hop} \frac{\sigma_{hop}}{\sigma}$. Поскольку термоэдс дело-кализованных носителей S_{deloc} может быть существенно меньше S_{hop} (в металлах S порядка 1 μ V/K, тогда как в полупроводниках термоэдс порядка 10²-10³ µV/K), вклад локализованных носителей в термоэдс может быть значительно больше, чем в проводимость.

Обратимся к анализу экспериментальной зависимости $\rho(T)$. При $T < 320 \, \text{K}$ производная $d\rho/dT > 0$, что многими авторами рассматривается как указание на металлическую проводимость. В обзоре [12], однако, указывается, что в модели свободных электронов при типичных для манганитов значениях параметров средняя длина свободного пробега становится равной параметру решетки, когда сопротивление достигает $10^{-3} \Omega \cdot cm$. Это значение близко к сопротивлению монокристалла $La_{0.83}Sr_{0.17}MnO_3$ при T = 4 K [13] (в системе $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ при x = 0.17 происходит концентрационный переход металл-диэлектрик). При всей условности такого рода оценок они показывают, что в нашем монокристалле La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃ окрестность T_c , где ρ порядка $10 \,\mathrm{m}\Omega \cdot \mathrm{cm}$ и выше, не относится к области существования металлической фазы. Чтобы определить область температур, в которой исследуемый манганит находится в металлическом состоянии, мы построили зависимость ρ от T^2 (вставка на рис. 5). Видно, что при T < 180 K сопротивление следует закону T^2 с параметрами $\rho_0 = 3.4 \cdot 10^{-4} \,\Omega \cdot \mathrm{cm}$ и $A = 1.7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{сm/K}^2$. Величина A близка к значению, полученному для монокристалла La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ [14]. Найденное для $La_{0.75}Ba_{0.25}MnO_3$ значение ρ_0 примерно в 4 раза превосходит сопротивление $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ при T = 4 K, что связано, по-видимому, с бо́льшим радиусом иона бария и обусловленным этим более сильным немагнитным беспорядком в La_{1-x}Ba_xMnO₃ по сравнению с $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ при одинаковом содержании двухвалентных ионов [15].

При температурах T > 180 К зависимость сопротивления от температуры усиливается, но какие-либо особенности, на первый взгляд, отсутствуют вплоть до окрестности T_c . Рассмотрим, однако, геометрические свойства кривой $\rho(T)$. Положим $\tau = T/T_c$,



Рис. 5. Кривизна k как функция температуры T. На вставке приведена зависимость ρ от T^2 .

 $\widetilde{
ho}=
ho(T)/
ho(T_c)$ и вычислим кривизну k по формуле: $k = \tilde{
ho}'' / \left[1 + (\tilde{
ho}')^2 \right]^{3/2}$, где штрих означает дифференцирование по т; результат представлен на рис. 5. При $T \ll T_c$ кривизна мала, а особенность при $T \approx 160 \,\mathrm{K}$ связана, очевидно, что структурным *Pnma*-*R*3*c*-превращением. Заметный рост k начинается вблизи 200 K, при $T \approx 260 \,\mathrm{K}$ кривизна достигает выраженного максимума, а в точке перегиба (максимума $d\rho/dt$) обращается в нуль. При 320 К кривизна имеет глубокий минимум, соответствующий максимуму р. Таким образом, происхождение особенностей на кривой k(T) вполне понятно, за исключением максимума кривизны при 260 К. Учитывая приведенные выше общие соображения и что $\rho(T = 260 \,\mathrm{K}) = 2.2 \cdot 10^{-3} \,\Omega \cdot \mathrm{cm}$, можно принять, что эта температура является верхней границей области перехода металл-диэлектрик, лежащей между областями существования металлической и полупроводниковой проводимости. За нижнюю границу переходной области можно принять T = 180 К.

В парамагнитной области при T > 320 К производная $d\rho/dT$ отрицательна, но определить, каким образом сопротивление зависит от температуры — как $\exp(E_{\rm activ}/T)$ или иначе — из наших данных не представляется возможным.

Температурная зависимость S(T) (рис. 4) в исследованном нами La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃ имеет тот же вид, что и в La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ [16], но максимальное значение S ($1.6 \,\mu$ V/K) примерно в 3 раза меньше. Ниже 160 K термоэдс мала по величине, положительна и возрастает при увеличении T, что указывает на преобладание дырочного вклада и металлическую проводимость. Уменьшение S при T > 160 K означает наличие отрицательного вклада, который обусловлен носителями тока с энергией $E > E_F$. Поскольку температура максимума термоэдс (160 K) лишь на 20 K ниже температуры, при которой начинается переход от металлической проводимости к полупроводниковой (180 K), можно сделать

вывод о том, что отрицательный вклад в S обусловлен локализованными носителями. При T > 234 K вклад таких носителей в термоэдс преобладает, что, однако, не означает $\sigma_{\rm hop} \gg \sigma_{\rm deloc}$. Абсолютная величина S не превышает $12\,\mu$ V/K вплоть до 400 K, что указывает на сохраняющуюся конкуренцию вкладов от делокализованных ($S_{\rm deloc} > 0$) и локализованных ($S_{\rm hop} < 0$) носителей. К сожалению, разделить эти вклады на основе имеющихся экспериментальных данных не представляется возможным.

Таким образом, в работе впервые проведены исследования монокристалла La_{0.75}Ba_{0.25}MnO₃. Обнаружен структурный переход между низкотемпературной орторомбической и высокотемпературной ромбоэдрической фазами при $T_S \approx 170$ K. Скачок скорости звука при этом переходе составляет 18%. На температурных зависимостях скорости звука и внутреннего трения наблюдается гигантский по протяженности (порядка 200 K) температурный гистерезис.

При низких температурах проводимость имеет металлический характер, а в окрестности температуры Кюри $T_c = 300 \text{ K}$ и в парамагнитной области кристалл находится в диэлектрическом состоянии. Переход металл-диэлектрик по температуре не является резким; переходная область лежит ниже температуры Кюри в интервале 180–260 К.

Показано, что температурная зависимость термоэдс при T > 160 К определяется конкуренцией вкладов от делокализованных и локализованных носителей.

Список литературы

- [1] В.Е. Найш. ФММ 92, 5, 16 (2001).
- [2] B. Dabrowski, K. Rogacki, X. Xiong, P.W. Klamut, R. Dybzinski, J. Shaffer, J.D. Jorgensen. Phys. Rev. B 58, 5, 2716 (1998).
- [3] V.E. Arkhipov, N.G. Bebenin, V.P. Dyakina, V.S. Gaviko, A.V. Korolev, V.V. Mashkautsan, E.A. Neifeld, R.I. Zainullina, Ya.M. Mukovskii, D.A. Shulyatev. Phys. Rev. B 61, 17, 11 229 (2000).
- [4] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Машкауцан, А.М. Бурханов, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин, В.В. Устинов. ЖЭТФ 113, 2, 981 (1998).
- [5] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer. Phys. Rev. Lett. 71, 14, 2331 (1993).
- [6] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Машкауцан, В.С. Гавико, В.В. Устинов, Я.М. Муковский, Д.А. Шулятев. ЖЭТФ 117, 6, 1181 (2000).
- [7] R.I. Zainullina, N.G. Bebenin, A.M. Burkhanov, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii. Phys. Rev. B 66, 064 421 (2002).
- [8] H.J. McSkimin. In: Physical Acoustics. Principle and Methods / Ed. by W.P. Mason. Academic Press, N.Y.–London (1964). Vol. 1. Part A. P. 272. [Пер. Г. Мак-Скимин. В кн.: Физическая акустика. Методы и приборы ультразвуковых исследований / Под ред. У. Мэзона. Т. 1А. Мир, М. (1966). С. 327].
- [9] Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, В.В. Машкауцан, А.М. Бурханов, Ю.П. Сухоруков, В.В. Устинов, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин. ФТТ 42, 2, 284 (2000).

- [10] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). Т. 1. 368 с.
- [11] N. Mott. J. Phys. C: Solid State Phys. 20, 3075 (1987).
- [12] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. of Modern Physics 73, 3, 583 (2001).
- [13] T. Okuda, A. Asamitsu, Y. Tomioka, T. Kimura, Y. Taguchi, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. 81, 15, 3203 (1998).
- [14] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. B 51, 20, 14103 (1995).
- [15] M.M. Savosta, A.N. Ulyanov, N.Yu. Starostyuk, M. Marysko, P. Novak. Eur. Phys. J. B12, 393 (1999).
- [16] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura. Phys. Rev. B 53, 6, R2952 (1996).