

Феноменологическое описание гигантского температурного гистерезиса скорости ультразвука и внутреннего трения в манганите лантана

А. П. Сайко¹⁾, С. А. Маркевич

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной АН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 31 июля 2003 г.

Дано объяснение экспериментально обнаруженного (Письма в ЖЭТФ 74, 120 (2001)) гигантского температурного гистерезиса скорости ультразвука и вязкого трения в монокристалле манганита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ в рамках феноменологической модели сосуществования двух кислородных подрешеток кислородных октаэдров, совершающих кооперативные наклонно-поворотные колебания в бистабильных потенциалах.

PACS: 62.65.+k, 64.70.Kb

Перовскиты марганца $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La}$ или другой редкоземельный элемент, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \dots$) недавно привлекли к себе большое внимание из-за присущего им эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС), который делает эти системы перспективными для использования в магнитных сенсорах и считывающих устройствах. Общеизвестно, что важную роль в формировании свойств КМС манганитов играет кристаллическая решетка, ее связь с электронными и спиновыми степенями свободы. Вопреки огромному количеству экспериментальных фактов, по-прежнему остаются открытыми вопросы количественного описания перехода металл–диэлектрик, сосуществования различных фаз, особенностей упругих свойств этих веществ.

В работе [1] был обнаружен гигантский по протяженности температурный гистерезис (в интервале $\sim 80\text{--}350\text{ K}$) скорости продольной ультразвуковой волны и внутреннего трения в монокристалле манганита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, проявляющем эффект КМС. Скорость звука при охлаждении была значительно выше, чем при нагревании в интервале $80\text{--}105\text{ K}$, а в интервале $105\text{--}350\text{ K}$ различие скоростей сокращалось в несколько раз. Кривая внутреннего трения имела резкий пик при температуре 105 K (для нагрева) и менее выраженные пики при 350 и 80 K для нагрева и охлаждения, соответственно.

Наличие гигантского температурного гистерезиса упругих свойств в манганите лантана можно объяснить в рамках феноменологической модели коррелированной бистабильной подрешетки [2].

Пусть в кристаллической решетке с многоатомным базисом атомы (или группы атомов) какого-либо одного сорта совершают оптические колебания в асимметричном двухминимумном потенциале, формирующемся в поле остова (матричной решетки). Если движение таких атомов сильно коррелировано и носит кооперативный характер, например, благодаря упорядочивающему дальнему действию, то это приведет к подавлению флуктуационных надбарьерных переходов последних из одного энергетического минимума в другой. Вследствие этого, а также в силу нарушенной симметрии потенциала, оказывается возможной реализация метастабильных состояний для рассматриваемого ансамбля атомов – бистабильной подрешетки. При нагревании подрешетка эволюционирует от колебаний в глобальном минимуме к надбарьерным колебаниям с почти исключенной более медленной составляющей движения – переходами из глобального минимума затравочного потенциала в локальный и обратно. Предполагается, что октаэдры перовскитной структуры манганита лантана, в вершинах которых находятся ионы кислорода, а в центре – ионы марганца, совершают наклонно-поворотные движения в двухминимумном асимметричном потенциале. Такие колебания октаэдров жестко коррелированы из-за характерной для соединения сильной связи зарядовых, спиновых и решеточных степеней свободы. Переход из глобального минимума в метастабильный минимум свободной энергии при нагреве соответствует реализации ромбоэдрических искажений для изначально орторомбической низкотемпературной структуры. Существуют два типа бистабильных подрешеток кислородных октаэдров с различающимися положениями метастабильных миниму-

¹⁾e-mail: saiko@iftp.bas-net.by

мов затравочных потенциалов (рис.1), в пользу чего свидетельствует экспериментально наблюдаемое на-

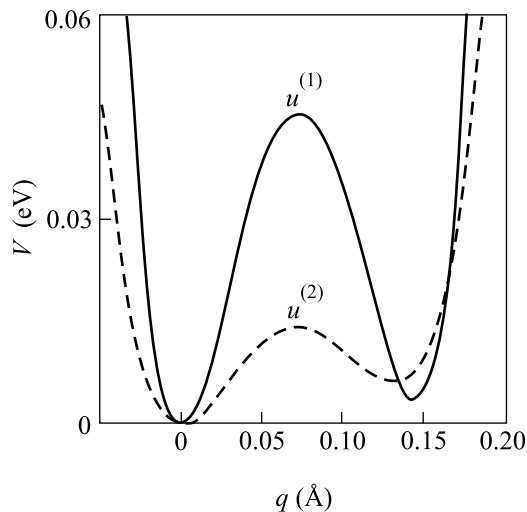


Рис.1. Двухминимумные затравочные потенциалы для двух подрешеток кислородных октаэдров; $u^{(1)} = 0.045$ эВ – высота потенциального барьера, $q_1^{(1)} = 0.073$ Å, $q_2^{(1)} = 0.144$ Å – координаты максимума и метастабильного минимума для первой подрешетки; соответствующие величины для второй подрешетки – $u^{(2)} = 0.014$ эВ, $q_1^{(2)} = 0.073$ Å, $q_2^{(2)} = 0.132$ Å

личие ромбоэдрической фазы в орторомбической при нагревании образца от нуля температуры и, наоборот, отсутствие орторомбических включений вплоть до 105 К при охлаждении от температур $T > 350$ К. (Два типа бистабильных подрешеток могут быть связаны с наличием двух сортов положительных ионов – La^{3+} и Sr^{2+} .) Бистабильные колебания кислородных октаэдров модулируют частоты колебательно-го спектра матричной решетки, что и проявляется в аномалиях ее упругих свойств.

Теорию температурного гистерезиса упругих свойств в манганите лантана можно построить на основе следующей феноменологической модели решеточного гамильтониана (приведенного к одному октаэдру) вида

$$H = H_h + H_{anh} + H_{\text{int}}. \quad (1)$$

Первое слагаемое в (1) представляет собой гамильтониан матричной решетки и выбирается в виде гамильтониана совокупности гармонических осцилляторов с параметрами, нормированными на эмпирические значения решеточных констант соединения. H_{anh} – эффективный гамильтониан кислородных октаэдров, совершающих наклонно-поворотные колебания в асимметричных двухминимумных потенциалах двух типов (рис.1):

$$V^{(i)} = \frac{\alpha^{(i)}}{2}(q^{(i)})^2 - \frac{\beta^{(i)}}{3}(q^{(i)})^3 + \frac{\gamma^{(i)}}{4}(q^{(i)})^4, \quad (2)$$

где $q^{(i)}$ – обобщенная координата, описывающая колебательные движения октаэдров, соответственно, в потенциале с более высоким (низким) барьером и более глубоким (мелким) метастабильным минимумом – $i = 1$ ($i = 2$) $\alpha^{(i)}$, $\beta^{(i)}$, $\gamma^{(i)}$ (> 0) – параметры. Взаимодействие решеточных осцилляторов с нелинейными колебаниями кислородных октаэдров описывается третьим слагаемым в (1) и выбрано в виде:

$$H_{\text{int}} = \sum_i (q^{(i)})^2 \sum_{k,k'} (\lambda_{kk'}^{(i)})^2 x_k x_{k'}, \quad (3)$$

где x_k – смещение k -того осциллятора (моды), $\lambda_{kk'}^{(i)}$ – силовые константы связи. Анализ показывает, что эффективная частота ε_k длинноволновых фононов (или скорости звука) в такой модели существенно зависит от температуры и обладает температурным гистерезисом. Это обусловлено температурным искажением асимметричных потенциалов (2) и заселением метастабильных состояний кислородных октаэдров. Скорость ультразвуковой волны v определяется из ренормированной взаимодействием H_{int} и зависящей от температуры частоты ε_k :

$$v(T) \sim \varepsilon_k(T) = \omega_k [1 + \sum_i \frac{\lambda_{kk}^{(i)}}{\mu_k \omega_k^2} (\sigma^{(i)} + \langle q^{(i)} \rangle^2)], \quad (4)$$

где k – волновой вектор моды, на частоте которой проводятся ультразвуковые измерения, ω_k и μ_k – затравочная частота и масса k -того осциллятора матричной решетки, $\langle q^{(i)} \rangle$ и $\sigma^{(i)} = \langle (q^{(i)} - \langle q^{(i)} \rangle)^2 \rangle$ – среднестатистические значения обобщенных координат и соответствующие дисперсии, определяемые из системы самосогласованных уравнений:

$$\begin{aligned} (\beta^{(i)} - 3\gamma^{(i)} \langle q^{(i)} \rangle) \sigma^{(i)} = \\ = \alpha^{(i)} \langle q^{(i)} \rangle - \beta^{(i)} \langle q^{(i)} \rangle^2 + \gamma^{(i)} \langle q^{(i)} \rangle^3, \\ \sigma^{(i)} = \frac{1}{2m\Omega^{(i)}} \text{cth} \frac{\Omega^{(i)}}{2\theta}, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$(\Omega^{(i)})^2 = \frac{1}{m} [\alpha^{(i)} - 2\beta^{(i)} \langle q^{(i)} \rangle + 3\gamma^{(i)} (\sigma^{(i)} + \langle q^{(i)} \rangle^2)]$$

– частоты колебаний октаэдров, температурное поведение которых, как и $\langle q^{(i)} \rangle$ и $\sigma^{(i)}$, имеют гистерезисный вид; $\theta = k_B T$. Квантостатистические выражения для $\sigma^{(i)}$ (5) в режиме сильных корреляций можно заменить их классическим пределом:

$\sigma^{(i)} = \theta/m(\Omega^{(i)})^2$, так как кооперативное поведение кислородных октаэдров охватывает несколько элементарных ячеек, и квантовыми флуктуациями при вычислении средних можно пренебречь.

Очевидно, что температурный гистерезис упругих констант матричной решетки на интервале 80–350 К будет обеспечиваться кооперативными колебаниями октаэдров в ангармоническом потенциале с более высоким барьером, а на интервале 80–105 К – с более низким. Относительное число октаэдров, совершающих колебания в ангармоническом потенциале первого типа, можно оценить из экспериментальных данных, так как оно представляет собой долю орторомбической фазы в ромбоэдрической при $T > 105$ К, которая равна примерно 6% [1]. Далее, другие экспериментальные факты, например, такие как величина относительного различия наблюдаемых упругих характеристик при нагревании и охлаждении в области температур, где проявляется их бистабильность, а также величина интервалов гистерезиса на температурной оси позволяют сделать реалистическую оценку параметров бистабильных потенциалов, моделирующих коррелированные движения кислородных октаэдров: $u^{(1)} = 0.045$ эВ – высота потенциального барьера, $q_1^{(1)} = 0.073$ Å, $q_2^{(1)} = 0.144$ Å – координаты максимума и метастабильного минимума затравочного потенциала для первой подрешетки; соответствующие величины для второй подрешетки – $u^{(2)} = 0.014$ эВ, $q_1^{(2)} = 0.073$ Å, $q_2^{(2)} = 0.132$ Å; нормированные константы связи первой и второй подрешеток с матричной решеткой – $\lambda_{kk}^{(1)}/\mu_k\omega_k^2 = 2$ Å⁻², $\lambda_{kk}^{(2)}/\mu_k\omega_k^2 = 30$ Å⁻².

Скорость ультразвуковой волны, рассчитанная по формуле (4), представлена на рис.2а. Теоретическая кривая температурной зависимости скорости ультразвука достаточно хорошо передает экспериментальную (рис.2б): в области гистерезиса более высокие значения скорости реализуются при охлаждении, а более низкие – при отогреве. При нагревании вблизи температуры 105 К происходит резкий рост v , связанный с появлением ромбоэдрических искажений при наклонно-поворотных колебаниях коррелированных октаэдров в бистабильном потенциале с более низким барьером $u^{(2)}$. Меньшая величина гистерезиса в интервале 105–350 К связана с меньшим удельным весовым вкладом в перенормировку фононных частот кислородных октаэдров, движущихся в бистабильном потенциале с более высоким барьером $u^{(1)}$ (см. подпись к рис.2). Таким образом, при разумных значениях параметров модели с экспериментом согласуются не только величины гистерезиса и температурные интервалы: 80–105 К и 105–350 К, но и

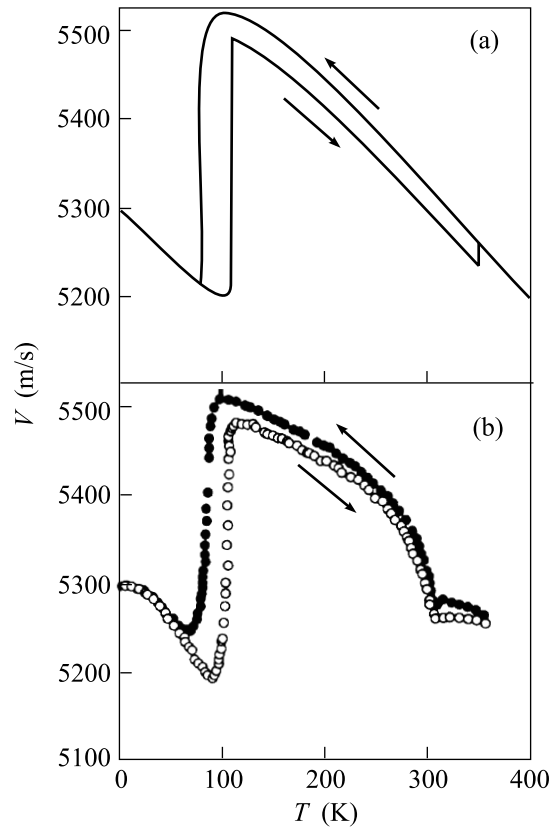


Рис.2. Температурная зависимость скорости ультразвуковой волны: (а) – расчет по формуле (4) для кристалла с двумя бистабильными подрешетками, взаимодействующими посредством квартетного взаимодействия (5); в (4) добавлен вклад от матричной решетки, $A - BT$, где $A = 2996$ мс⁻¹, $B = 1.58$ мс⁻¹ · К⁻¹, определяемые из эксперимента [1] коэффициенты $\lambda_{kk}^{(1)}/\mu_k\omega_k^2 = 2$ Å⁻², $\lambda_{kk}^{(2)}/\mu_k\omega_k^2 = 30$ Å⁻², $u^{(1)} = 0.045$ эВ, $q_1^{(1)} = 0.073$ Å, $q_2^{(1)} = 0.144$ Å, $u^{(2)} = 0.014$ эВ, $q_1^{(2)} = 0.073$ Å, $q_2^{(2)} = 0.132$ Å. (б) – экспериментально измеренная скорость ультразвука на частоте для соединения La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ [1]

направление обхода этой петли при совершении цикла охлаждение – отогрев. Для ультразвуковой волны с частотой $\omega_k = 80$ кГц выполняется соотношение $\omega_k\tau_{ph} \ll 1$ (где τ_{ph} – время жизни тепловых фононов). Поэтому при сравнении теоретически рассчитанной кривой температурной зависимости вязкого трения (затухания ультразвука) Q^{-1} с экспериментальной (рис.3) использовалось оценочное соотношение [3]

$$Q^{-1} \sim TC_{anh}. \quad (6)$$

Здесь C_{anh} – теплоемкость, связанная с возбуждением ангармонических колебаний кислородных октаэдров (дебаевский вклад матричной решетки вычтен на

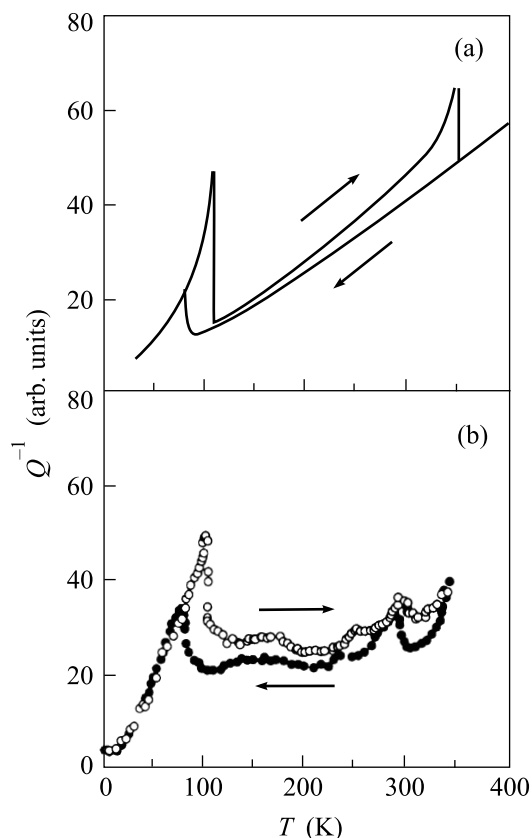


Рис.3. Температурная зависимость внутреннего трения: (а) – расчет для кристалла с двумя бистабильными подрешетками в соответствии с формулой (7); $u^{(1)} = 0.045$ эВ, $q_1^{(1)} = 0.073$ Å, $q_2^{(1)} = 0.144$ Å, $u^{(2)} = 0.014$ эВ, $q_1^{(2)} = 0.073$ Å, $q_2^{(2)} = 0.132$ Å. Вклад матричной подрешетки вычтен как фон; (б) – экспериментально измеренное внутреннее трение для соединения $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ [1]

рис.3а как фон), которая вычисляется по их средней энергии:

$$\langle H_{anh} \rangle = \sum_{i=1,2} [\alpha^{(i)} \langle q^{(i)} \rangle^2 / 2 - \beta^{(i)} \langle q^{(i)} \rangle^3 / 3 + \gamma^{(i)} \langle q^{(i)} \rangle^4 / 4 + m(\Omega^{(i)})^2 \sigma^{(i)} - 3\gamma^{(i)}(\sigma^{(i)})^2 / 4].$$

Рассчитанная теплоемкость C_{anh} (в классическом пределе) двух подрешеток кислородных октаэдров представлена на рис.4. Очевидно, что пики на кривой $Q^{-1}(T)$ связаны с поведением $C_{anh}(T)$ (сравни рис.3 и 4). Более сильный рост внутреннего трения с температурой в интервале 105 – 350 К на рассчитанной кривой по сравнению с экспериментальной зависимостью может быть связан с присутствующими в полной формуле для Q^{-1} коэффициентами (зависящими от температуры) [3], расчет которых затруднителен.

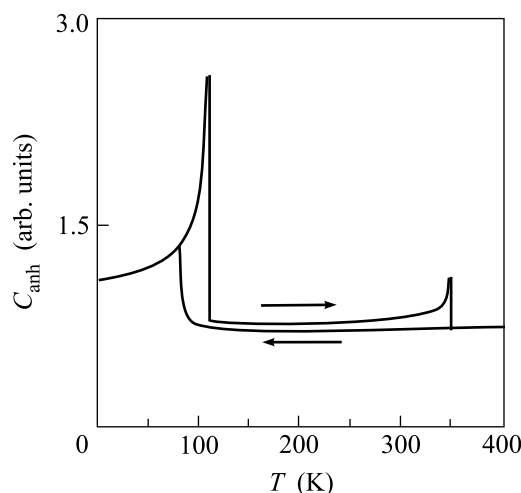


Рис.4. Рассчитанная температурная зависимость суммарной теплоемкости двух бистабильных подрешеток. 1-я подрешетка: $u^{(1)} = 0.045$ эВ, $q_1^{(1)} = 0.073$ Å, $q_2^{(1)} = 0.144$ Å; 2-я подрешетка: $u^{(2)} = 0.014$ эВ, $q_1^{(2)} = 0.073$ Å, $q_2^{(2)} = 0.132$ Å; Удельный весовой вклад 1-й подрешетки составляет 10% от вклада 2-й

Таким образом, гигантский по протяженности гистерезис скорости ультразвука и внутреннего трения в манганите $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ может быть обусловлен кооперативными наклонно-поворотными движениями кислородных октаэдров в двух типах (различающихся высотой барьера) бистабильных потенциалов. Взаимодействие метастабильных состояний октаэдров с длинноволновыми фононами приводит к температурно зависящей бистабильной перенормировке частот последних и, следовательно, – скорости ультразвуковой волны. Ангармонический вклад в теплоемкость двух кислородных подрешеток, который имеет гистерезисный вид с пиковой зависимостью на границах температурных интервалов бистабильности, приводит и к соответствующему температурному поведению вязкого трения. Рассчитанные и экспериментальные зависимости хорошо согласуются полуколичественно при реалистических значениях параметров теоретической модели.

1. Р. И. Зайнуллина, Н. Г. Бебенин, А. М. Бурханов и др., Письма в ЖЭТФ **74**, 120 (2001).
2. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, ЖЭТФ **116**, 168 (1999); **108**, 757 (1995).
3. *Physical Acoustics. Lattice Dynamics*, Ed. W. P. Mason, vol. III, part B, New York and London: Academic Press, 1965. (Русский перевод: *Физическая акустика. Динамика решетки*, под ред. У. Мэзона, т. IIIБ, М.: Мир, 1968.)