

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ В ПОЛЯХ ДО 26 кЭ

А.М.Алиев¹⁾, Ш.Б.Абдулвагидов¹⁾, А.Б.Батдалов¹⁾, И.К.Камилов¹⁾,
О.Ю.Горбенко⁺, В.А.Амеличев⁺

Институт физики ДагНЦ РАН
367003 Махачкала, Республика Дагестан, Россия

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

Поступила в редакцию 28 августа 2000 г.

После переработки 28 сентября 2000 г.

Измерены теплоемкость и электросопротивление керамики $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в интервале температур 80–300 К и магнитных полей до 26 кЭ. Обнаружены аномалии теплоемкости и электросопротивления керамики $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, обусловленные магнитным и структурным фазовыми переходами. С ростом приложенного магнитного поля H значения критической температуры T_c и скачка теплоемкости $\Delta C_p(T_c)$ при T_c увеличиваются, а электросопротивления уменьшаются. Температурные зависимости измеренных величин обнаруживают гистерезис, который существенно подавляется полем 26 кЭ, но не чувствителен ни к интервалу, ни к скорости изменения температуры. Показано, что гистерезис в теплоемкости и электросопротивлении $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ обусловлен изменением T_c с изменением параметров решетки, происходящим при структурном фазовом переходе II рода. Полученные результаты обсуждаются с привлечением модели электронного фазового разделения.

PACS: 75.30.-m, 75.40.Cx

Неослабевающий интерес к исследованию частично замещенных манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где Ln – редкоземельный элемент, А – щелочноземельный двухвалентный металл, вызван обнаруженным в этих материалах эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС). Несмотря на интенсивные исследования последних лет, пока не существует единой точки зрения на природу аномальных свойств манганитов. 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 свойств манганитов привлекаются модели, основанные на: изменении типа проводимости от поляронной к прыжковой в T_c ; плавлении зарядово-упорядоченного состояния в магнитном поле и др. (см., например, обзоры [1, 2]). Но в рамках этих моделей удается описать не все экспериментальные результаты. Многие полученные в последнее время данные свидетельствуют в пользу того, что в манганитах реализуется именно магнитно-двухфазное состояние [3–5]. В соединениях $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ также возможно сосуществование ферромагнитной металлической (ФМ) и антиферромагнитной диэлектрической (АФД) фаз [6, 7], причем для состава с $x = 0.45$ магнитный и

¹⁾ e-mail: lowtemp@datacom.ru

структурный фазовые переходы происходят одновременно [7, 8], что делает его удобным объектом для исследования активно обсуждаемого сейчас вопроса о тесной взаимосвязи электронной, магнитной и фононной подсистем манганитов. Целью нашего исследования было внести посильный вклад в выяснение природы КМС и восполнение пробела, связанного с отсутствием экспериментальных данных по теплоемкости и электросопротивлению $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в различных магнитных полях.

Керамика $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ была получена с использованием метода химической гомогенизации: водные растворы нитратов Sm, Sr и Mn были смешаны в стехиометрическом соотношении. Полученный раствор с суммарной концентрацией металлов 1 моль/л использовался для пропитки беззольных фильтров, которые высушивались и сжигались. После 30-минутного отжига при 700°C образовавшийся порошок прессовали в таблетки и спекали при 1200°C в течение 16 ч. Полученная керамика представляла собой, по данным рентгенографии, однофазный орторомбический перовскит с параметрами решетки $a = 0.5424(1)$ нм, $b = 0.7678(2)$ нм, $c = 0.5434(2)$ нм. Растровая электронная микроскопия обнаруживает однородный гранулометрический состав керамики со средним размером гранул 2 мкм, с хорошей спайностью и пористостью около 20%. Рентгеноспектральный микроанализ указывает на одинаковый химический состав гранул, отвечающий формуле $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Кислородный индекс, определенный методом йодометрического титрования [9], составил 3.02. Теплоемкость измерялась методом ас-калориметрии, методика и экспериментальная установка описаны в [10]. Электросопротивление измерялось стандартным четырехзондовым методом.

На рис.1 приведены температурные зависимости теплоемкости $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в полях $H = 0$ и 26 кЭ в интервале температур $100 - 180$ К в режимах охлаждения и

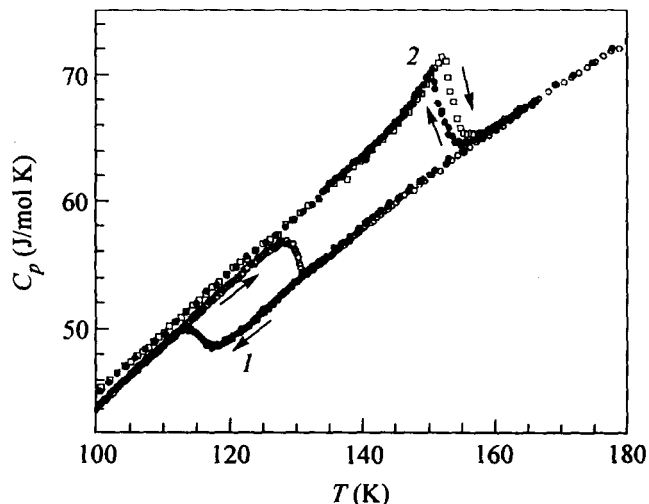


Рис.1. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$: 1 - $H = 0$, 2 - $H = 26$ кЭ. Стрелки указывают направление изменения температуры

нагрева. Измерения в поле проводились после охлаждения образца без поля до точки кипения жидкого азота. Как видно из рисунка, теплоемкость $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ как в поле, так и без поля обнаруживает аномалии вблизи T_c , подверженные гистерезису. Измерения магнитной восприимчивости и теплового расширения $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ указывают на то, что в окрестности T_c происходят магнитный и структурный фазовые переходы [7]. Из рисунка также видно, что T_c зависит как от напряжен-

ности приложенного поля H , так и от направления изменения температуры. Без поля ($H = 0$), в режиме нагрева (+) $T_c^+(0) = 128.6$ К, в режиме охлаждения (-) $T_c^-(0) = 113.3$ К. А при $H = 26$ кЭ $T_c^+(26 \text{ кЭ}) = 152.7$ К и $T_c^-(26 \text{ кЭ}) = 150.6$ К. Таким образом T_c с увеличением поля растет, а ширина гистерезиса уменьшается: при $H = 0$ $\Delta T_c(0) = T_c^+(0) - T_c^-(0) = 15.0$ К, при $H = 26$ кЭ $\Delta T_c(26 \text{ кЭ}) = 2.0$ К. Соответствующие критическим температурам значения скачков теплоемкости, рассчитанные из аппроксимации экспериментальных данных до и после перехода, составили $\Delta C_p^+(0) = 4.3$ Дж/моль · К, $\Delta C_p^-(0) = 4$ Дж/моль · К, а в поле 26 кЭ $\Delta C_p^+(26 \text{ кЭ}) = \Delta C_p^-(26 \text{ кЭ}) = 8.7$ Дж/моль · К. Ввиду того, что гистерезис в магнетиках может быть следствием долговременной релаксации, измерения проводились при различных скоростях изменения температуры и интервалах термоциклирования, однако значения T_c , а следовательно, и ΔT_c как в поле, так и без поля не изменились. Точки на кривой теплоемкости $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ до и после перехода не ложатся на кривую, аппроксимируемую одной интерполяционной формулой Дебая, как для манганитов других составов [11, 12], а происходит непрерывное изменение решеточной теплоемкости вблизи T_c .

На рис.2 приведены температурные зависимости электросопротивления в полях 0, 13 и 26 кЭ в режимах охлаждения и нагрева. Как видно из рисунка, электросо-

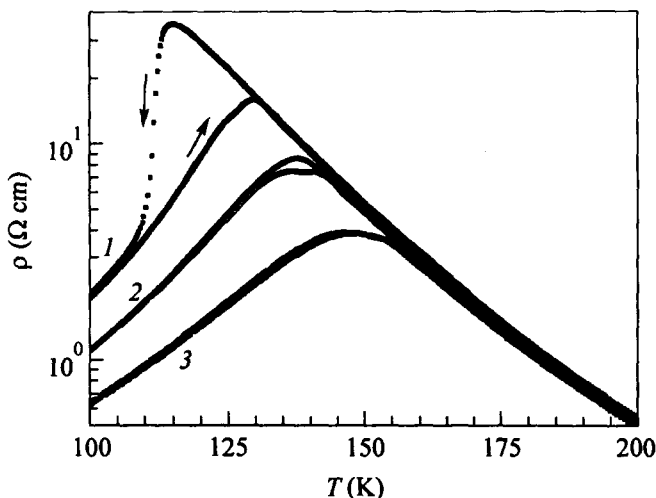


Рис.2. Температурная зависимость электросопротивления $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$: 1 - $H = 0$, 2 - $H = 13$ кЭ, 3 - $H = 26$ кЭ

противление $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ также проявляет гистерезис, который, как и в случае теплоемкости, подавляется полем и смещается в сторону более высоких температур. Такое поведение электросопротивления $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ качественно отличается от $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$, в котором температуры магнитного и структурного фазовых переходов также очень близки [13].

Полученные нами результаты могут быть объяснены с использованием модели электронного фазового разделения. При $T < T_c$ $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ представляет из себя АФД матрицу с расположенными в ней ФМ кластерами, в которых локализованы носители заряда [1]. ФМ кластеры начинают разрушаться вблизи T_c . При этом носители заряда, находившиеся при $T < T_c$ в них, становятся свободными, что приводит к резкому уменьшению электросопротивления при $T > T_c$. С ростом магнитного поля ФМ кластеры увеличиваются в размерах, магнитные моменты в них

ориентируются вдоль поля, в результате увеличивается кинетическая энергия электронов внутри кластеров, что облегчает туннелирование носителей заряда между кластерами через АФД барьеры и приводит к уменьшению электросопротивления. Кроме того, рост намагниченности и объема ФМ кластеров, а также гигантская магнитострикция [7] приводят к магнетокалорическому эффекту, проявляющемуся в увеличении теплоемкости в магнитном поле по сравнению с теплоемкостью в нулевом поле (см. рис.1). Вблизи T_c одновременно с фазовым переходом II рода ферромагнетик \rightarrow парамагнетик происходит и индуцированный им структурный переход, заключающийся в изменении параметров решетки [7]. Изменение межатомных расстояний приводит к изменению энергии косвенного обменного взаимодействия между ионами Mn, а следовательно, и значения T_c . Теперь же обратный переход из парамагнитной фазы в ферромагнитную происходит в кристаллической структуре с другим (как видно из наших данных, более низким) значением T_c , что приводит к гистерезису в поведении исследованных нами свойств $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Рост T_c и сужение ΔT_c в поле объясняются тем, что, наряду с ростом T_c в поле в обычном ферромагнетике, в $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ из-за гигантской магнитострикции [7] происходит сближение параметров решетки до и после структурного перехода, приводящее, в соответствие с изложенными выше рассуждениями, к сближению значений T_c^+ и T_c^- и, следовательно, к сужению ΔT_c . Это подтверждается и измерениями изотерм полевых зависимостей C_p и ρ при $T = 147\text{ K}$, показанными на рис.3. При $H = 0$ $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ находится в парамагнитном состоянии, а когда поле достигает критического значения $H_c = 15\text{ кЭ}$, начинается образование и рост ФМ кластеров. Когда кластеры приходят в соприкосновение друг с другом, происходит резкое увеличение электропроводности – КМС. Как видно из рисунка, магнитный фазовый переход и индуцированные им структурный переход и переход металл – диэлектрик происходят одновременно и непрерывно.

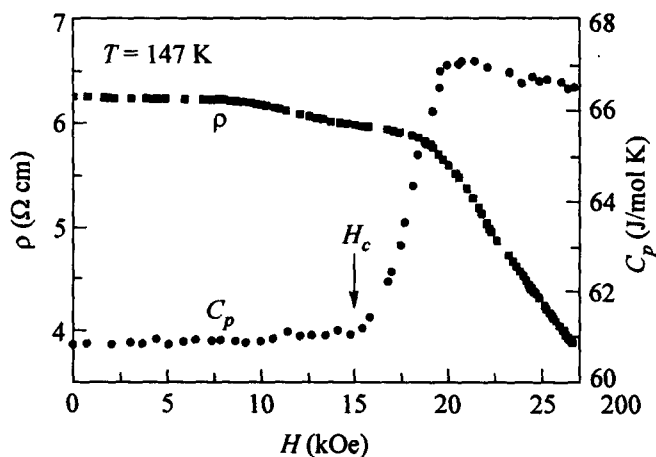


Рис.3. Полевая зависимость теплоемкости и электросопротивления $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$

Конечная величина скачка теплоемкости в соответствие с общеизвестной классификацией фазовых переходов Эренфеста, а также непрерывное изменение исследованных свойств $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в окрестности T_c и H_c [14] с отличной от нуля шириной перехода, обусловленное присутствием фазовым переходам II рода влиянием термодинамических флуктуаций, свидетельствуют в пользу того, что структурный фазовый переход в $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ является фазовым переходом II рода. Наличие

гистерезиса, обычно присущего фазовым переходам I рода, не опровергает этого, так как он не является гистерезисом в обычном понимании, а представляет собой сдвиг критических температур.

Наши рассуждения также подтверждают и результаты измерений, проведенные на монокристаллических образцах [8, 15]: для состава $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ и близко к нему по составу $(\text{Nd}_{0.06}\text{Sm}_{0.94})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ наблюдались фазовые переходы с непрерывным изменением полевой зависимости магнитострикции и температурной зависимости параметров решетки, соответственно. Однако в [8] авторы объяснили аномалии в этих образцах индуцированным полем фазовым переходом I рода, сопровождающимся колоссальной магнитострикцией, а в более поздней работе [15], видимо, исправляя категоричное суждение, – возникновением фазового перехода, похожего на фазовый переход I рода с понижением содержания Sm в формульной единице. Что же касается увеличения ширины перехода в керамике из-за влияния размеров гранул [16], то, как показывает сравнение с данными [8, 15], ширина перехода в исследованной нами керамике почти в два раза уже, чем в монокристаллах соответствующего состава, что также подтверждает высокое качество керамики $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ по данным микроанализов: малая пористость, хорошая спайность гранул, однофазность состава.

Работа выполнена при поддержке проектов Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 00-07-90241) и INTAS (грант # 97-11954).

-
1. Э.Л.Нараев, УФН **166**, 833 (1996).
 2. Y. Tokura and Y. Tomioka, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1 (1999).
 3. Н.Н.Ложкарева, Ю.П.Сухоруков, С.В.Наумов и др., Письма в ЖЭТФ **68**, 89 (1998).
 4. А.И.Абрамович, Р.В.Демин, Л.И.Королева и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 375 (1999).
 5. И.Ф.Волошин, А.В.Калинов, С.Е.Савельев и др., Письма в ЖЭТФ **71**, 157 (2000).
 6. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, Phys. Rev. **B60**, 12191 (1999).
 7. А.И.Абрамович, Л.И.Королева, А.В.Мичурин и др., ФТТ **42**, 1451 (2000).
 8. Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu et al., Appl. Phys. Lett. **70**, 3609 (1997).
 9. А.А.Босак, О.Ю.Горбенко, А.Р.Кавл et al., J. Magn. Magn. Mater. **211**, 61(2000).
 10. Ш.Б.Абдулвагидов, Г.М.Шахшаев, И.К.Камилов, ПТЭ №5, 134 (1996).
 11. L. Ghivelder, I. Abrego Castillo, N. McN. Alford et al., J. Magn. Magn. Mater. **189**, 274 (1998).
 12. М.Н.Хлопкин, Г.Х.Панова, А.А.Шиков и др., ФТТ **42**, 111 (2000).
 13. А. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka et al., Nature **373**, 407 (1995).
 14. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Статистическая физика*, ч.1, М.: Наука, 1976.
 15. H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka et al., Phys. Rev. **B56**, 9386 (1997).
 16. P. Levy, F. Parisi, G. Polla et al., arXiv:cond-mat/0005247 (2000).