

Гигантская объемная магнитострикция и колоссальное магнитосопротивление при комнатных температурах в $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$

© Р.В. Демин, Л.И. Королева, А.З. Муминов, Я.М. Муковский*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

* Московский институт стали и сплавов,
119936 Москва, Россия

E-mail: koroleva@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 17 мая 2005 г.)

Впервые в монокристалле $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ наблюдалась гигантская объемная магнитострикция при комнатной температуре, достигавшая 2.54×10^{-4} и еще большей величины 4×10^{-4} в точке Кюри $T_C = 310$ К в магнитном поле 8.2 кОе. Она сопровождается колоссальным магнитосопротивлением, достигавшим при тех же температурах и поле 15.2 и 22.7% соответственно. Объемная магнитострикция ω и магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho$ обнаруживают подобное поведение в районе T_C : ω и $\Delta\rho/\rho$ отрицательны, наблюдаются максимумы на кривых $|\omega|(T)$ и $|\Delta\rho/\rho|(T)$, и изотермы ω и $\Delta\rho/\rho$ не испытывают насыщения в максимальных полях измерения. Указанные явления объяснены присутствием в исследованном составе магнитно-двухфазного ферро-антиферромагнитного состояния, вызванного сильным $s-d$ обменом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-02-16100).

PACS: 75.47.Gk, 75.47.Lx

Интерес к оксидным соединениям марганца со структурой перовскита связан с колоссальным магнитосопротивлением (КМС), которое наблюдалось в некоторых составах при комнатной температуре. Этот эффект может быть использован в различных сенсорных устройствах. Наши исследования показали, что в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в районе T_C кроме КМС имеется еще и гигантская объемная магнитострикция [1,2]. К сожалению, гигантская объемная магнитострикция в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ наблюдается ниже комнатной температуры, что затрудняет возможное применение этого материала в различных магнетомеханических устройствах. Поведение КМС и гигантской объемной магнитострикции в районе T_C оказалось подобным в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: ω и $\Delta\rho/\rho$ отрицательны, их абсолютные величины максимальны вблизи T_C и падают с ростом x , изотермы ω и $\Delta\rho/\rho$ не испытывают насыщения в максимальных полях измерения, достигавших 130 кОе. Однако оставалось неясным, всегда ли гигантская объемная магнитострикция присутствует в КМС манганитах. При положительном ответе на этот вопрос оба явления — КМС и гигантскую объемную магнитострикцию — можно объяснить присутствием в этих материалах магнитно-двухфазного ферро-антиферромагнитного состояния, вызванного сильным $s-d$ обменом [3–6]. Вследствие этого необходимо изучение магнитострикции и магнитосопротивления на различных составах манганитов, чтобы понять природу КМС и гигантской объемной магнитострикции и разработать критерии получения материалов, обладающих одновременно этими двумя свойствами при комнатных температурах. Указанная задача имеет большое практическое значение, так как открывает новые возможности для использования манганитов в

сенсорных и магнетомеханических устройствах, а также в новых устройствах, одновременно использующих гигантскую объемную магнитострикцию и КМС. В данной работе описывается первый материал, в котором оба эти явления наблюдаются при комнатных температурах, и объясняется их физическая природа.

1. Техника эксперимента

Изучены линейное тепловое расширение, магнитострикция, электросопротивление ρ и магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho = (\rho_H - \rho_{H=0})/\rho_{H=0}$ монокристалла $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$. Монокристалл получен методом бесстигельной зонной плавки. Детали получения монокристалла описаны в [7]. С помощью тензодатчиков были изучены параллельная (λ_{\parallel}) и перпендикулярная (λ_{\perp}) магнитострикция и линейное тепловое расширение $\Delta l/l$. Тензодатчик был приклеен на плоскость, параллельную направлению роста кристалла. Это направление отличалось от оси [100] на 4° . Точность измерения $\Delta l/l$ была не хуже, чем 4×10^{-6} . Для измерения ρ и $\Delta\rho/\rho$ использовался стандартный четырехзондовый метод. Контакты к образцу были приделаны с помощью токопроводящего клея.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 показана температурная зависимость $\Delta l/l(T)$, а на рис. 2 — кривые $\lambda_{\parallel}(T)$ и $\lambda_{\perp}(T)$ в магнитном поле 8.2 кОе. Из экспериментальных значений λ_{\parallel} и λ_{\perp} вычислены анизотропная магнитострикция

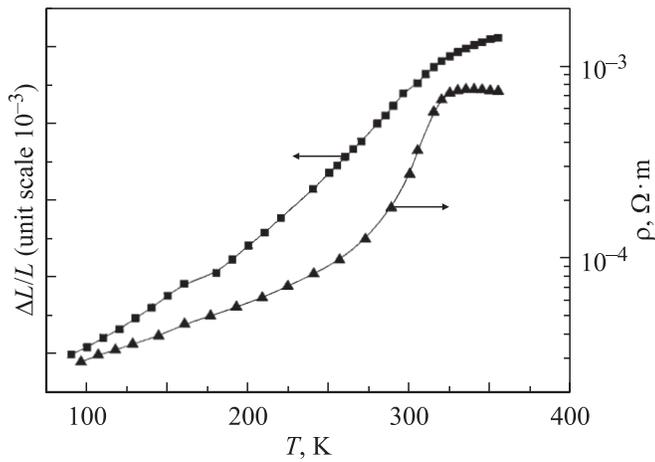


Рис. 1. Температурные зависимости теплового расширения $\Delta L/L$ и удельного электросопротивления ρ , полученные при нагревании образца.

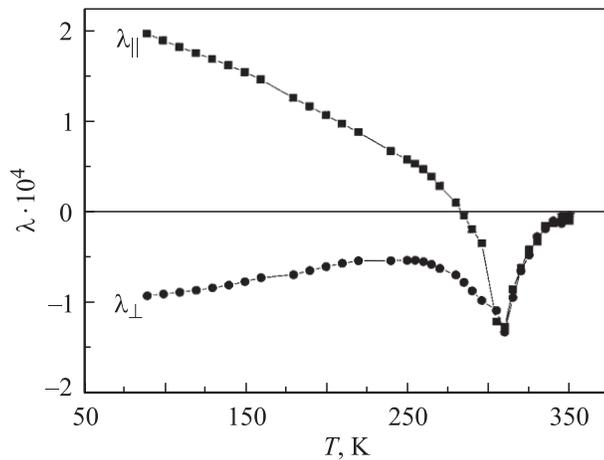


Рис. 2. Температурная зависимость продольной ($\lambda_{||}$) и поперечной (λ_{\perp}) магнитоэрикции в магнитном поле 8.2 kOe.

$\lambda_t = \lambda_{||} - \lambda_{\perp}$ и объемная магнитоэрикция $\omega = \lambda_{||} + 2\lambda_{\perp}$. На рис. 3, *a* показаны изотермы объемной магнитоэрикции $\omega(H)$ при некоторых температурах вблизи T_C , на рис. 4, *a* — зависимости $\omega(T)$ в некоторых полях. Как видно из рис. 3, *a* и 4, *a*, объемная магнитоэрикция отрицательна и ее абсолютная величина достигает максимума вблизи $T_C = 310$ К. При дальнейшем нагревании величина $|\omega|$ быстро спадает. Максимальное значение $|\omega| \approx 4 \times 10^{-4}$ при 310 К и $H = 8.2$ kOe. В таком же поле при комнатной температуре ($T = 300$ К) $|\omega| \approx 2.54 \times 10^{-4}$; это гигантские значения объемной магнитоэрикции, что важно для практических применений.

На рис. 1 и 4, *b* показана температурная зависимость ρ и $\Delta\rho/\rho$ соответственно, на рис. 3, *b* — кривые $\Delta\rho/\rho(H)$ в районе T_C . Из сравнения рис. 3, *a* и *b*, а также рис. 4, *a* и *b* видно, что поведение ω и $\Delta\rho/\rho$ подобно в районе T_C . Так, объемная магнитоэрикция и магнитосопротивление от-

рицательны, их изотермы не насыщаются вплоть до максимального поля измерения 8.2 kOe, кривые $|\omega|(T)$ и $|\Delta\rho/\rho|(T)$ имеют максимумы и в максимумах $|\omega|$ и $|\Delta\rho/\rho|$ достигают гигантских величин 4×10^{-4} и 22.7% соответственно. Вследствие этого можно предположить, что особенности ω и $\Delta\rho/\rho$ вблизи T_C объясняются одной и той же причиной, а именно присутствием в образце магнитно-двухфазного ферро-антиферромагнитного состояния, вызванного сильным $s-d$ обменом [3–6].

В таком магнитно-двухфазном состоянии (МДФС) носители заряда сосредоточены в ферромагнитной (ФМ) части образца и отсутствуют в антиферромагнитной (АФМ) части. МДФС может быть изолирующим, когда ФМ капли расположены в АФМ матрице, или проводящим при более высоком уровне легирования, когда изолирующие АФМ микрорайоны располагаются в проводящей ФМ матрице. Яназе и Касуя показали [6], что внутри ФМ части кристалла постоянные решетки уменьшены. Это связано с тем, что в ФМ части кристалла расстояние между примесным ионом и его ближайшими соседями — магнитными ионами — уменьшено из-за экранирования новым распределением заряда, при котором происходит понижение энергии ФМ части кристалла вследствие увеличения перекрытия между оболочками валентного электрона примеси и d -оболочками ближайших магнитных ионов. Нагаев

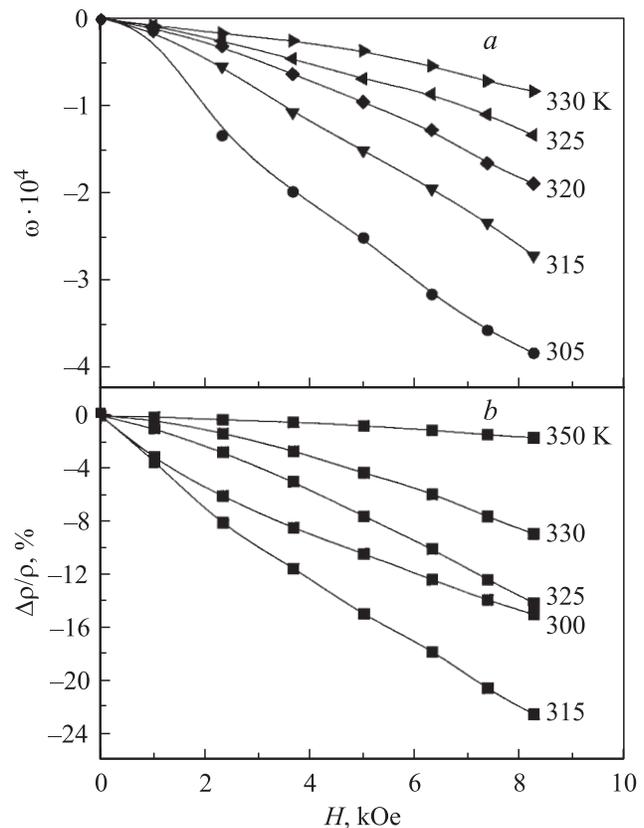


Рис. 3. Изотермы объемной магнитоэрикции ω (*a*) и магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ (*b*) при некоторых температурах вблизи точки Кюри.

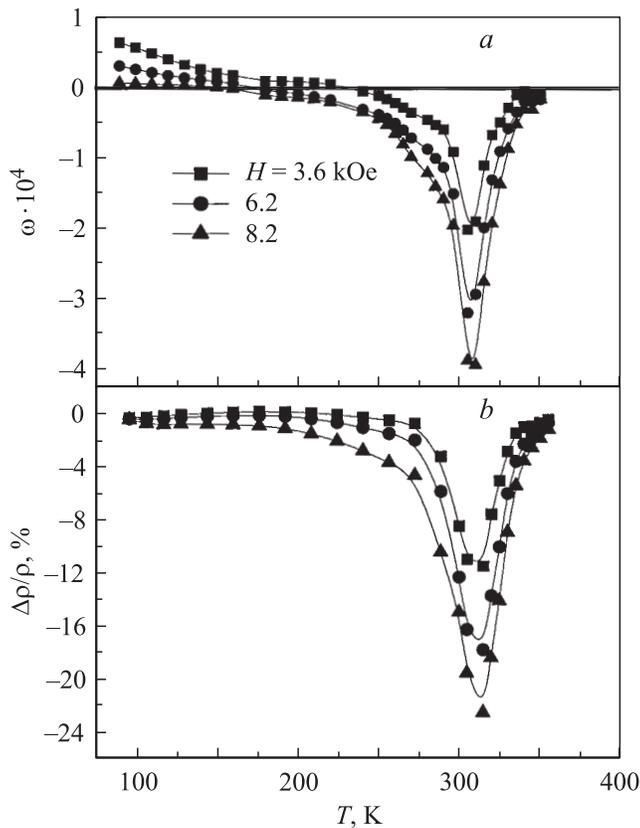


Рис. 4. Температурная зависимость объемной магнитострикции ω (a) и магнитосопротивления (b) в различных магнитных полях.

показал [4], что объем ФМ части образца, находящегося в МДФС, увеличивается при наложении магнитного поля. Следует указать, что понятие температуры Кюри магнитно-двухфазного образца довольно условно. Это температура Кюри ФМ части образца.

Состав $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ представляет собой сильно легированный барьер АФМ полупроводник LaMnO_3 . На рис. 1 показана зависимость $\rho(T)$; видно, что она металлического типа при $T < T_C$ и имеет небольшой максимум вблизи T_C . Такое поведение $\rho(T)$ характерно для проводящего МДФС. В районе T_C МДФС разрушается под действием нагревания, при этом должно наблюдаться расширение образца в целом. Как видно из рис. 1, много ниже T_C $\Delta l/l$ линейно возрастает с T , что связано с фоновым ангармоническим вкладом. В области $260 \leq T \leq 315$ К возрастание $\Delta l/l$ с T происходит с бóльшей скоростью, что можно отнести за счет избыточного вклада в $\Delta l/l$, вызванного разрушением МДФС в кристалле. Выше 315 К этот рост замедляется, что, очевидно, обусловлено тем, что разрушение МДФС уже закончено. Резкое замедление роста $\Delta l/l$ с T в интервале от 165 до 181 К может быть приписано структурному переходу от $Pbmn$ к $R3c$ фазе, который имеет место в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ниже T_C . В области температур выше T_C включение внешнего магнитного поля увели-

чивает степень ФМ порядка вблизи примесей сильнее, чем в среднем по кристаллу, так как его действие усиливается $s-d$ обменом. Другими словами, магнитное поле восстанавливает в образце МДФС, разрушенное нагреванием, и присущее ему сжатие решетки, что и является причиной гигантской отрицательной объемной магнитострикции в районе T_C (рис. 4, a). Однако указанный выше процесс восстановления МДФС магнитным полем имеет место только в ограниченном температурном интервале вблизи T_C , поэтому кривые $|\omega|(T)$ имеют резкий максимум вблизи T_C и быстро спадают с дальнейшим повышением температуры (рис. 4, a).

Наличие максимумов на кривых $|\Delta\rho/\rho|$ и колоссальное магнитосопротивление также можно объяснить существованием в указанном составе МДФС, вызванного сильным $s-d$ обменом. Поскольку температурная зависимость ρ ниже T_C металлического типа и величина $\rho \sim 10^{-3} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$, в этом составе имеет место проводящее МДФС. Здесь имеются два механизма, по которым примесно-магнитное взаимодействие влияет на сопротивление: рассеяние носителей заряда, уменьшающее их подвижность, и образование „хвоста“ их зоны, состоящего из локализованных состояний [8]. В районе точки Кюри происходит резкое уменьшение подвижности носителей заряда и их частичная локализация в „хвосте“ зоны, что и объясняет максимум на кривой $\rho(T)$ вблизи T_C . Под действием магнитного поля происходит делокализация носителей заряда из хвостов зоны и увеличение их подвижности, что и приводит к колоссальному магнитосопротивлению.

Как видно из рис. 3, увеличение $|\omega|$ и $|\Delta\rho/\rho|$ с полем происходит монотонно и насыщение на кривых $\omega(H)$ и $\Delta\rho/\rho(H)$ отсутствует. В $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ увеличение объема ФМ фазы под действием магнитного поля происходит за счет уменьшения объема АФМ фазы А-типа, которой обладает состав LaMnO_3 . АФМ упорядочение А-типа — слоистое, в котором магнитные моменты соседних ФМ слоев ориентированы антиферромагнитно. Поэтому увеличение ФМ фазы под действием магнитного поля в $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ происходит путем прорастания ФМ фазы по ФМ слоям АФМ фазы А-типа и имеет плавный характер. Вследствие этого плавно возрастают с полем $|\omega|$ и $|\Delta\rho/\rho|$, так как их возрастание вызвано увеличением ФМ фазы.

Таким образом, полученные результаты подтверждают гипотезу о том, что гигантская объемная магнитострикция присуща КМС манганитам. Мы предприняли также изучение магнитострикции и магнитосопротивления в перовскитах $\text{Nd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$. Магнитосопротивление и магнитострикция в этих составах ниже точности эксперимента, что свидетельствует в пользу описанной выше гипотезы.

Следует заметить, что в настоящее время все большее количество исследователей связывают КМС в манганитах с присутствием в них магнитной и зарядовой неоднородности (см. обзоры [3–5] и монографии [9–11]). Еще в 1955 г. Воллан и Коэллер из данных нейтронной

дифракции соединения $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) обнаружили в нем ФМ и АФМ фазы, причем объемы этих фаз зависят от относительного содержания трех- и четырехвалентных ионов Mn [12]. Биллинг с соавторами [13], применив анализ функции парного распределения к данным нейтронной дифракции, полученным на образцах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, показали, что при $0.28 \leq x \leq 0.5$ ФМ фаза однородна лишь значительно ниже точки Кюри; в остальной части, которую принято считать ФМ, сосуществуют локализованные и делокализованные фазы. Это означает, что только один двойной обмен Зинера, приводящий к однородному ФМ состоянию, имеет место в интервале температур, где КМС не наблюдается.

Укажем, что объемная магнитострикция в манганитах практически не исследовалась другими авторами. Нам известны работы [14,15], авторы которых обнаружили аномалии теплового расширения в составах $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Y}$ или Tb) в интервале $T_C \leq T \leq 1.8T_C$; внешнее магнитное поле подавляло эти аномалии и вызывало тем самым отрицательную объемную магнитострикцию. Аномалии теплового расширения объяснялись авторами образованием поляронов малого радиуса, в которых спины магнитных ионов ферромагнитно упорядочены. Это ФМ упорядочение, по их мнению, вызвано сильным электрон-фононным взаимодействием. Однако известно, что электрон-фононное взаимодействие благоприятствует АФМ спариванию спинов, что наблюдается в сверхпроводниках. Кроме того, неясно, почему переход от поляронов малого радиуса к двойному обмену Зинера происходит именно в точке Кюри.

Хотя в настоящей работе гигантская объемная магнитострикция и КМС объясняется присутствием в $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ МДФС, следует указать, что для подтверждения этой точки зрения нужны дополнительные исследования, в первую очередь нейтронной дифракции. Кроме того, не известно, одновременно ли разрушаются при нагревании ФМ и АФМ фазы магнитно-двухфазного образца; теория магнитных полупроводников пока не дала ответа на этот вопрос. Эксперименты, предпринятые на некоторых составах манганитов, показывают, что вблизи T_C сосуществуют ФМ и парамагнитное состояния [16–18]. В ближайшее время мы планируем провести исследование температурной зависимости края собственного оптического поглощения в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. Обнаружение красного сдвига ширины запрещенной зоны явилось бы подтверждением энергетической выгоды локализации носителей заряда в ФМ части образца.

Список литературы

- [1] Л.И. Королева, Р.В. Демин, А.М. Балбашов. Письма в ЖЭТФ **65**, 6, 449 (1997).
- [2] R.V. Demin, L.I. Koroleva, R. Szymczak, H. Szymchak. Phys. Lett. A **296**, 2, 139 (2002).
- [3] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979). 431 с.
- [4] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8, 833 (1996); Phys. Rep. **346**, 6, 387 (2001).
- [5] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1, 1 (2001).
- [6] A. Yanase, T. Kasuya. J. Phys. Soc. Japan **25**, 4, 1025 (1968).
- [7] D. Shulyatev, S. Karabashev, A. Arsenov, Ya. Mukovskii. J. Cryst. Growth **198/199**, 511 (1999).
- [8] E.L. Nagaev. Phys. Lett. A **211**, 3, 313 (1996).
- [9] E.L. Nagaev. Colossal magnetoresistance and phase separation in magnetic semiconductors. Imperial college Press (2002). 453 p.
- [10] E. Dagotto. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance. The physics of manganites and related compounds. Springer (2002). 453 p.
- [11] Л.И. Королева. Магнитные полупроводники. Физ. фак. МГУ, М. (2003). 312 с.
- [12] E.O. Wollan, W.C. Koehler. Phys. Rev. **100**, 2, 545 (1955).
- [13] S.J. Billinge, Th. Proffen, V. Petkov, J.L. Sarrao, S. Kycia. Phys. Rev. B **62**, 2, 1203 (1999).
- [14] M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia. Phys. Rev. Lett. **75**, 19, 3541 (1995).
- [15] M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral, Z. Arnold. Nature **386**, 256 (1997).
- [16] S.I. Yuan, C.S. Xiong, Z.Y. Li, Z.C. Xia, G.Q. Zhang, G. Peng, F. Tu, Y.P. Yang, J. Liu, L. Liu, Y.H. Xiong. J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2, 173 (2002).
- [17] M. Fath, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aart, J.A. Mydosh. Science **285**, 1540 (1999).
- [18] H.L. Ju, Y.S. Nam, J.E. Lee, H.S. Shin. H. Magn. Mater. **219**, 1, 1 (2000).