

# ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ, ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫХ, УПРУГИХ И МАГНИТОУПРУГИХ СВОЙСТВ МАНГАНИТОВ $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

*А. И. Абрамович\**, *Л. И. Королева\*\**, *А. В. Мичурин*

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

Поступила в редакцию 5 февраля 2002 г.

В системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.33, 0.4$  и  $0.45$ ) обнаружены колоссальные величины отрицательных магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  и объемной магнитострикции  $\omega$  вблизи точки Кюри  $T_C$ . У соединения с  $x = 0.33$ , состоящего по данным нейтронной дифракции из односвязной ферромагнитной матрицы, в которой расположены кластеры со слоистой антиферромагнитной структурой *A*-типа, изотермы  $\Delta\rho/\rho$ ,  $\omega$  и намагниченности  $\sigma$  имеют плавный характер и не насыщаются вплоть до максимальных полей измерения 120 кЭ. В то же время у соединений с  $x = 0.4$  и  $0.45$ , содержащих кроме перечисленных выше фаз, еще и зарядово-упорядоченную антиферромагнитную фазу *CE*-типа, которая термически разрушается при более высоких температурах, чем антиферромагнитная *A*-типа и ферромагнитная фазы, на перечисленных изотермах при  $T \geq T_C$  имело место скачкообразное возрастание в области полей от  $H_{c1}$  до  $H_{c2}$ , после чего на них достигалось насыщение. При  $H_{c1} < H < H_{c2}$  обнаружена метастабильность  $\sigma$ ,  $\omega$  и  $\Delta\rho/\rho$ . Анизотропная магнитострикция меняет знак в указанном температурном интервале, что свидетельствует о перестройке кристаллической структуры. Обнаруженные во всех исследованных соединениях при  $T \geq T_C$  колоссальные величины  $\omega$  и  $\Delta\rho/\rho$ , излишнее, по сравнению с линейным, тепловое расширение и максимум на кривой  $\rho(T)$  объяснены наличием электронного фазового разделения, вызванного сильным *s-d*-обменом. Колоссальное магнитосопротивление и объемная магнитострикция, достигающая примерно  $10^{-3}$ , вызваны увеличением объема ферромагнитной фазы, индуцированной магнитным полем. В соединении с  $x = 0.33$  это увеличение плавное, так как оно происходит путем «прорастания» ферромагнитной фазы по ферромагнитным слоям антиферромагнитной фазы *A*-типа. В соединениях с  $x = 0.4$  и  $0.45$  увеличение объема ферромагнитной фазы происходит и за счет зарядово-упорядоченной фазы с *CE*-типом антиферромагнитной структуры, в которой спины соседних ионов марганца антиферромагнитно упорядочены. Обнаруженные скачки на кривых  $\sigma(H)$ , в результате которых намагниченность достигает примерно 70 % от значения  $\sigma$  при  $T = 1.5$  К, указывают на то, что переход зарядово-упорядоченной фазы в ферромагнитное состояние имеет пороговый характер. Таким образом, колоссальные величины  $\omega$  и  $\Delta\rho/\rho$  в данном случае присущи ферромагнитному состоянию, возникшему в результате индуцированного магнитным полем перехода зарядово-упорядоченной фазы в ферромагнитное состояние, а не ее плавления.

PACS: 75.50.Pp, 72.20.Mu, 75.80.+q

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к манганитам связан, прежде всего, с колоссальным магнитосопротивлением, наблюдавшимся в части из них при комнатных температурах, что делает возможным их применение в различ-

ных сенсорных устройствах. Изучению различных свойств манганитов посвящено большое количество работ, описанных в обзорах [1–12]. Колоссальное магнитосопротивление, как правило, наблюдается в области температуры разрушения магнитоупорядоченного состояния с отличной от нуля спонтанной намагниченностью. Нами [13–18] было обнаружено, что в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) и  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  колоссальное магнитосопротивле-

\*E-mail: avramovich@ofef343.phys.msu.ru

\*\*E-mail: koroleva@ofef343.phys.msu.ru

ние сопровождается большой отрицательной объемной магнитострикцией порядка  $10^{-4}$ – $10^{-3}$ , что делает возможным применение манганитов в различных магнитомеханических устройствах. В первой системе наблюдалась корреляция между магнитосопротивлением и объемной магнитострикцией: уменьшение величины указанных эффектов с ростом  $x$  и отсутствие насыщения на их изотермах вплоть до максимальных полей измерения около 120 кЭ, в то время как насыщение на изотермах намагниченности достигалось уже в поле  $H$ , меньшем чем 10 кЭ. Это явление было объяснено сосуществованием в кристаллах ферромагнитных (ФМ) и антиферромагнитных (АФМ) фаз, при этом носители заряда (дырки в данном случае) сосредоточены в ФМ-фазе. Этот тип магнитно-двухфазного состояния, вызванного сильным  $s$ – $d$ -обменом, описан в обзорах [1, 2] и статье [19]. Следует заметить, что понятие температуры Кюри для образца, находящегося в этом состоянии, весьма условно.

Однако в системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $x = 0.5$  существует зарядовое упорядочение. С помощью изучения данных нейтронной дифракции при  $1.5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  в соединении  $^{154}\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  обнаружены кластеры трех типов: ферромагнитного, антиферромагнитного  $A$ -типа и зарядово-упорядоченного с  $CE$ -типом антиферромагнитной структуры [20], а также установлено, что АФМ-упорядочение  $A$ -типа исчезает выше 120 К, а зарядовое упорядочение наблюдается еще при 150 К и отсутствует при 180 К. Спонтанный магнитный момент появляется при  $T_C \approx 110 \text{ K}$ , при этой же температуре на температурной зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  наблюдается максимум и при  $T < T_C$  — металлический тип проводимости. При 180 К имел место скачок на температурной зависимости энергии активации проводимости, который в соединениях с зарядовым упорядочением обычно связывают с его термическим разрушением. Перечисленные величины  $T_C$ ,  $T_N$ , и температура разрушения зарядового упорядочения  $T_{Co}$  близки к полученным в [21] на основе изучения электронной и нейтронной дифракции и температурной зависимости намагниченности. В работах [20, 22, 23] было показано, что в соединениях с  $x = 0.25$  и 0.4 в низкотемпературной области сосуществуют ФМ-кластеры размером 180–250 Å и несколько тысяч ангстрем. По данным работы [20], в соединении с  $x = 0.25$  зарядово-упорядоченные кластеры отсутствуют. Авторы работы [24] на основании изучения второй гармоники восприимчивости предположили, что в парамагнитной (ПМ) фазе развиваются

АФМ-корреляции со слабой ФМ-компонентой и существуют зарядово-упорядоченные АФМ-области размером в сотни ангстрем. Последний из перечисленных кластеров термически разрушается значительно выше температуры Кюри.

Таким образом, магнитная структура системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  более сложная, чем в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . В системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $x$  близких к 0.5 в отличие от  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  существуют зарядово-упорядоченные кластеры и термическое разрушение зарядового упорядочения в них происходит при более высоких температурах, чем термическое разрушение магнитного порядка в ферромагнитной и антиферромагнитных  $A$ -типа частях образца. Между тем в обеих системах вблизи  $T_C$  наблюдались колоссальное магнитосопротивление и большая объемная магнитострикция (следует заметить, что магнитострикция в системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  была изучена нами только для соединения с  $x = 0.45$  [16–18]). В работах [13–18] мы сделали предположение, что колоссальное магнитосопротивление и большая объемная магнитострикция объясняются одной и той же причиной: возрастанием под действием магнитного поля ФМ-части кристалла, в которой сосредоточены носители заряда. Однако было неясно, за счет каких частей образца происходит это возрастание. Как будет показано в разд. 3 данной статьи, в соединениях с  $x = 0.4$  и 0.45 системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  колоссальное магнитосопротивление и большая объемная магнитострикция имеют место и в высокотемпературной области, где уже произошло термическое разрушение магнитного порядка в ферромагнитных и антиферромагнитных  $A$ -типа частях образца, но еще существует зарядово-упорядоченное состояние в части образца.

Цель данной работы следующая. На основе комплексного изучения намагниченности, парамагнитной восприимчивости, теплового расширения, магнитострикции, электросопротивления и магнитосопротивления соединений с  $x = 0.33$ , 0.4 и 0.45 системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  выявить особенности перечисленных свойств, вызванные присутствием зарядово-упорядоченных кластеров. Для этой цели система  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  очень удобна, так как в ней в соединениях с  $x = 0.4$  и 0.45 имеются зарядово-упорядоченные кластеры, причем при  $T \geq T_N$  только они еще обладают магнитным порядком, тогда как в ферромагнитных и антиферромагнитных  $A$ -типа фазах магнитный порядок уже разрушен нагреванием. Соединение с  $x = 0.33$  отличается от соединений с  $x = 0.4$  и 0.45 тем, что в нем заря-

дово-упорядоченные кластеры отсутствуют [21]. Во всех трех соединениях  $T_C < T_N$ . Таким путем будет выяснено, каким образом (скачкообразно или плавно) происходит рост объема ФМ-фазы за счет зарядово-упорядоченной и антиферромагнитной А-типа фаз в отдельности. Полученные результаты объясняются с помощью теоретических работ Нагаева [2] и Даготто с соавт. [3].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Исследуемые образцы системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  были приготовлены и проанализированы О. Ю. Горбенко и А. Р. Каулем. Ими использовалась стандартная керамическая технология. Фазовый состав и параметры решетки контролировались с помощью рентгеновского дифрактометра Siemens D5000. Образцы представляют собой однофазные перовскиты с орторомбической структурой (группа  $Pnma$ ) и следующими постоянными решетки при  $T = 300$  К:  $a = 5.424(1)$  Å,  $b = 7.678(2)$  Å,  $c = 5.434(2)$  Å для  $x = 0.45$  и  $a = 5.436(2)$  Å,  $b = 7.679(4)$  Å,  $c = 5.459(2)$  Å для  $x = 0.33$ . Параметр орторомбичности, вычисленный из постоянных решетки, равен 0.2%, что указывает на близость к кубической структуре. Однофазность полученных керамик была также подтверждена методом рамановской спектроскопии при использовании спектрометра с тройным монохроматором Jobin-Yvon T64000: наблюдались фононные моды, характерные только для орторомбических манганитов с  $Pnma$ -симметрией.

Измерения намагниченности в температурном интервале 1.5–300 К в магнитных полях до 130 кЭ проводились с помощью вибрационного магнитометра. Начальная магнитная восприимчивость в переменном магнитном поле частоты 0.8–8 кГц измерялась феррометром Ф-5063, а парамагнитная восприимчивость — весовым методом с электромагнитной компенсацией. Электросопротивление было измерено четырехточечным методом. Магнитострикция и тепловое расширение в температурном интервале 4.2–300 К измерялись с помощью тензодатчиков с сопротивлением  $92.30 \pm 0.01$  Ом и коэффициентом тензочувствительности 2.26. Один датчик наклеивался на образец, а второй — на кварц. В процессе измерений датчики на образце и на кварце были ориентированы одинаково по отношению к магнитному полю. Измерялась продольная ( $\lambda_{\parallel}$ ) и поперечная ( $\lambda_{\perp}$ ) составляющие магнитострикции, а затем рассчитывались объемная  $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$  и анизотропная  $\lambda_t = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$  части магнитострикции. Измерения

теплового расширения и магнитострикции в сильных импульсных магнитных полях для соединений с  $x = 0.33$  и 0.45 были выполнены в лаборатории Р. Ибарры (Сарагосский университет, Испания).

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### 3.1. Магнитные свойства

Для всех соединений изученных составов на температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , измеренной в переменном магнитном поле частоты 8 кГц, наблюдается максимум в области низких температур ( $T < 50$  К) и резкое убывание при более высоких температурах (рис. 1а). Точки Кюри соединений были определены как тем-

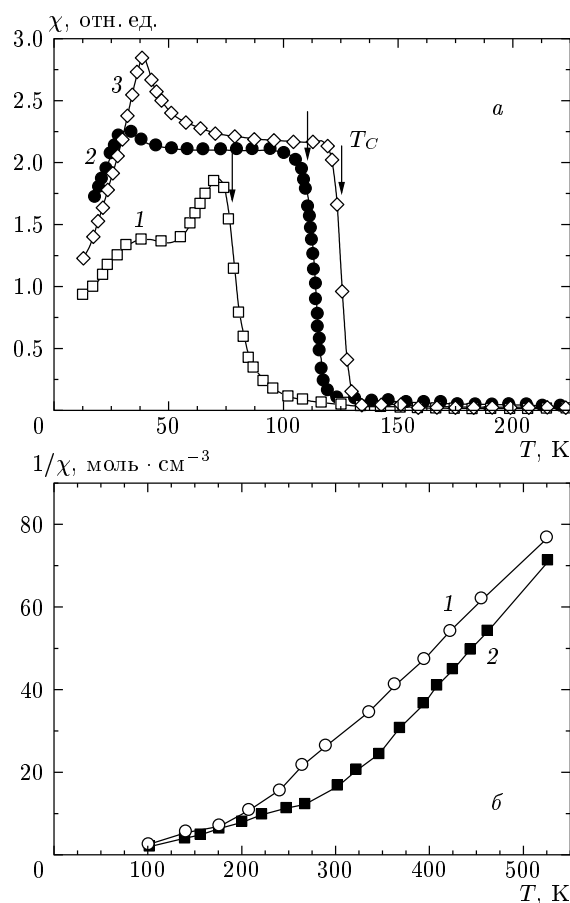


Рис. 1. а) Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле 1 Э частоты 8 кГц соединений с  $x = 0.33$  (кривая 1), 0.40 (2), 0.45 (3). б) Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости соединений с  $x = 0.33$  (кривая 1) и 0.45 (2)

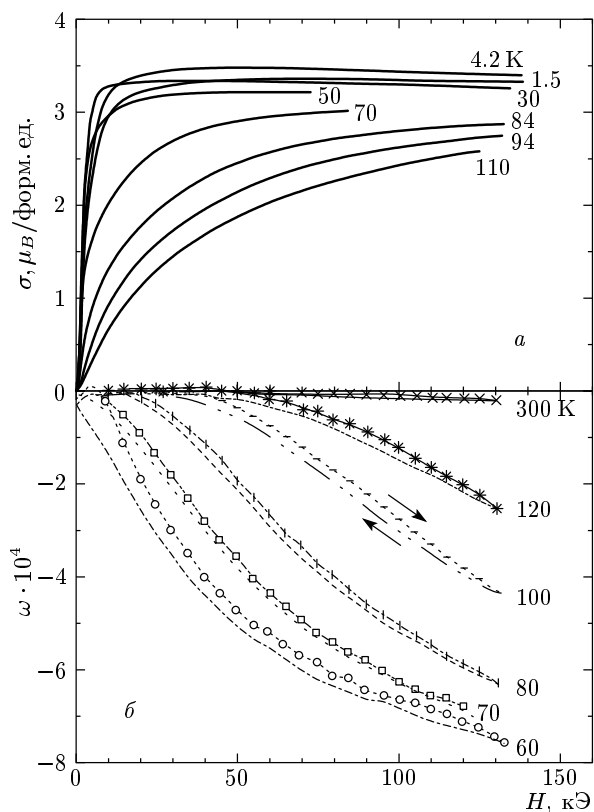


Рис. 2. Изотермы намагниченности (а) и объемной магнитоэрикции (б) соединения с  $x = 0.33$ , полученные при увеличении и уменьшении поля (показано стрелками)

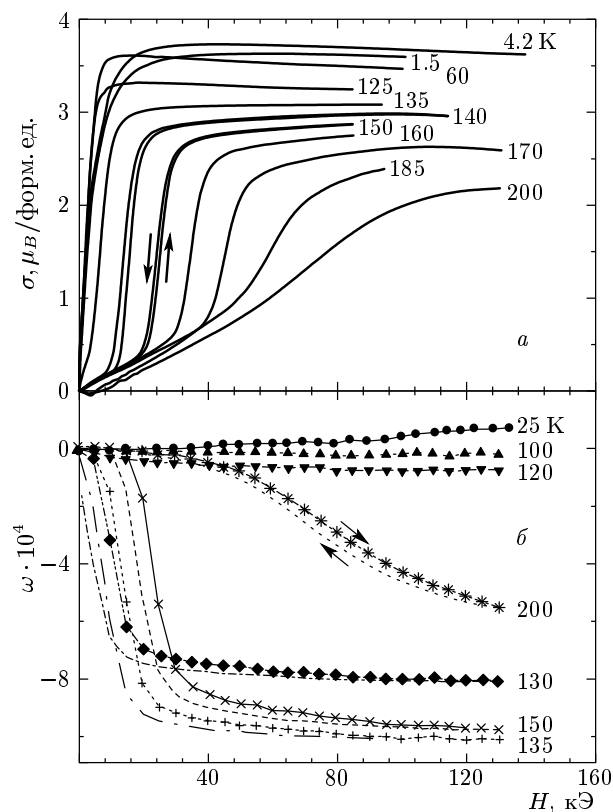


Рис. 3. Изотермы намагниченности (а) и объемной магнитоэрикции (б) соединения с  $x = 0.45$ , полученные при увеличении и уменьшении поля (показано стрелками)

пературы минимумов на кривых  $(d\chi/dT)(T)$  и оказались равными 79, 112 и 126 К соответственно для соединений с  $x = 0.33, 0.40, 0.45$ . Эти значения близки к полученным в работах [20, 21] и ссылках к ним. Следует отметить, что температура низкотемпературного максимума практически не зависит от  $x$  и вполне возможно, что этот максимум связан с возрастанием магнитной анизотропии в ФМ- и АФМ-кластерах в магнитно-двухфазном состоянии. Парамагнитная восприимчивость соединений всех составов следует закону Кюри-Вейсса в области температур выше примерно  $2T_C$  (рис. 1б) с ПМ-температурами Кюри  $\theta = 175, 194, 250$  К соответственно для  $x = 0.33, 0.40$  и  $0.45$ . В температурном интервале  $T_C < T < 2T_C$  имеет место отклонение от закона Кюри-Вейсса. На рис. 2а и 3а представлены изотермы намагниченности  $\sigma(H)$  соединений с  $x = 0.33$  и  $x = 0.45$ . Кривые  $\sigma(H)$  для соединения с  $x = 0.4$  очень похожи на показанные на рис. 3а. Видно, что в области температур ниже  $T_C$  кривые  $\sigma(H)$  не имеют особенностей

и насыщение на них достигается при  $H \leq 30$  кЭ. Спонтанный магнитный момент, определенный экстраполяцией кривых  $\sigma(H)$  к нулевому полю при 1.5 К, близок к значениям, ожидаемым при полном ФМ-упорядочении магнитных моментов ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в соединениях этих составов. Существенно различается вид изотерм намагниченности для соединений различных составов при  $T \geq T_C$ . Так, для  $x = 0.45$  и  $0.40$  наблюдается скачкообразное возрастание намагниченности в некотором интервале полей  $H_{c1} < H < H_{c2}$  (рис. 3а). Температурная зависимость полей  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$  представлена на рис. 4, на котором видно, что эти поля увеличиваются с ростом температуры по линейному закону. В области скачка на кривых  $\sigma(H)$  наблюдается гистерезис, который уменьшается с ростом температуры. Как видно на рис. 2а, для соединения с  $x = 0.33$  таких скачков на кривых  $\sigma(H)$  не имеется.

Температурные зависимости намагниченности соединений этих же составов в различных магнитных полях представлены на рис. 5а, в. При

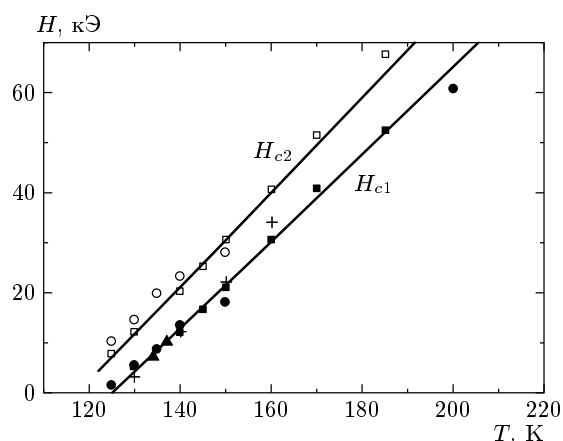


Рис. 4. Температурная зависимость критических полей  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$  для соединения с  $x = 0.45$ . Критические поля, полученные из измерений намагниченности, обозначены  $\square$ ,  $\bullet$ , магнитострикции —  $\circ$ ,  $\blacktriangle$ ; поля  $H_{c1}$ , определенные из измерений магнитосопротивления в работе [27] (рис. 4), обозначены  $+$

понижении температуры для соединения с  $x = 0.45$  имеет место резкое возрастание намагниченности вблизи  $T_C$  в магнитных полях до 20 кЭ. В более сильных полях этот переход размывается. Кривые  $\sigma(T)$  в разных магнитных полях для соединения с  $x = 0.4$  очень похожи на показанные на рис. 5а. Для  $x = 0.33$  переход вблизи  $T_C$  размывает во всем интервале магнитных полей (рис. 5в).

### 3.2. Упругие и магнитоупругие свойства

На рис. 6а представлены температурные зависимости линейного теплового расширения  $\Delta L/L(T)$  для соединений всех изученных составов. Видно, что вблизи  $T_C$  происходит резкое изменение  $\Delta L/L$  для соединений с  $x = 0.40$  и  $0.45$  и более плавное — для  $x = 0.33$ . При этом изменение объема для соединений первых двух составов очень велико:  $\Delta V/V = 3 \cdot \Delta L/L \approx 0.1\%$ . Наложение магнитного поля приводит к подавлению скачка на кривых  $\Delta L/L(T)$  и отрицательной магнитострикции. Для соединений всех составов наблюдается значительный температурный гистерезис  $\Delta L/L$  в районе  $T_C$ .

На рис. 2б и 3б представлены изотермы объемной магнитострикции  $\omega(H)$  для соединений с  $x = 0.33$  и  $0.45$ , а на рис. 5б, г и 6б, в — температурные зависимости объемной  $\omega(T)$  и анизотропной  $\lambda_t(T)$  частей магнитострикции для соединений этих же составов. Кривые  $\omega(H)$ ,  $\omega(T)$  и  $\lambda_t(T)$  для  $x = 0.40$  очень похо-

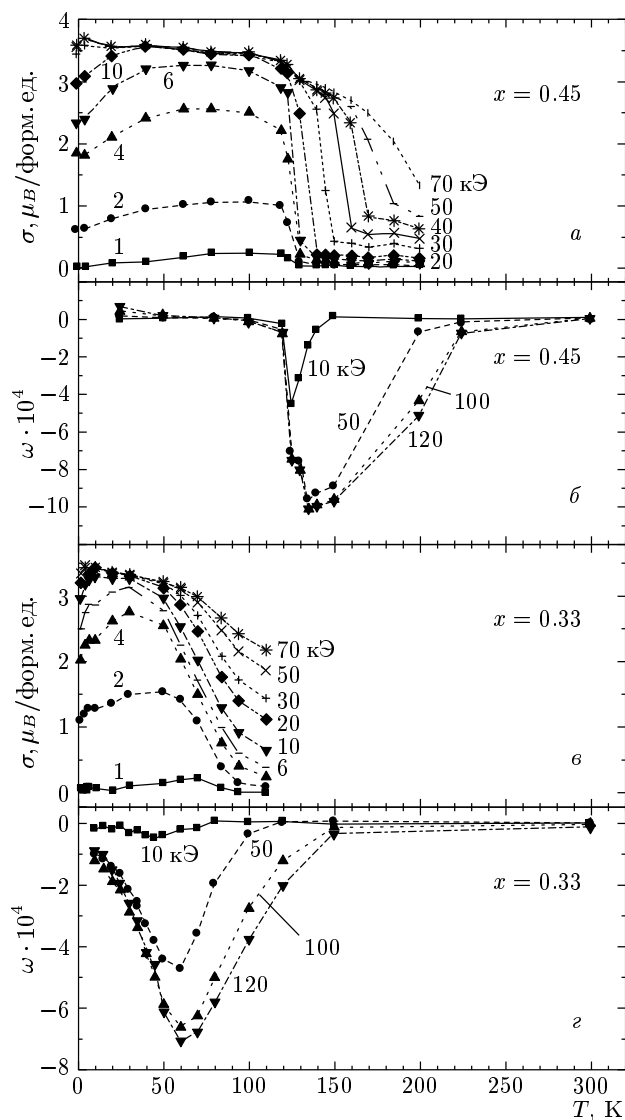


Рис. 5. Температурная зависимость намагниченности (а, в) и объемной магнитострикции (б, г) в различных магнитных полях

жи на показанные на рис. 3б, 5б и 6в для  $x = 0.45$ . Как видно на рис. 3б, в районе  $T_C$  у соединения с  $x = 0.45$  изменяется форма кривых  $\omega(H)$ , а именно, на них появляются скачки; эти скачки наблюдаются примерно при одних и тех же значениях магнитного поля при близких температурах, что и скачки на кривых  $\sigma(H)$  (рис. 3а). Как видно на рис. 4, на котором показаны температурные зависимости критических полей  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$ , определенных из измерений намагниченности и магнитострикции, точки удовлетворительно ложатся на прямые линии. В районе  $T_C$  кривые  $\omega(H)$  насыщаются в магнитных полях около 40 кЭ, а при увеличении и уменьшении магнит-

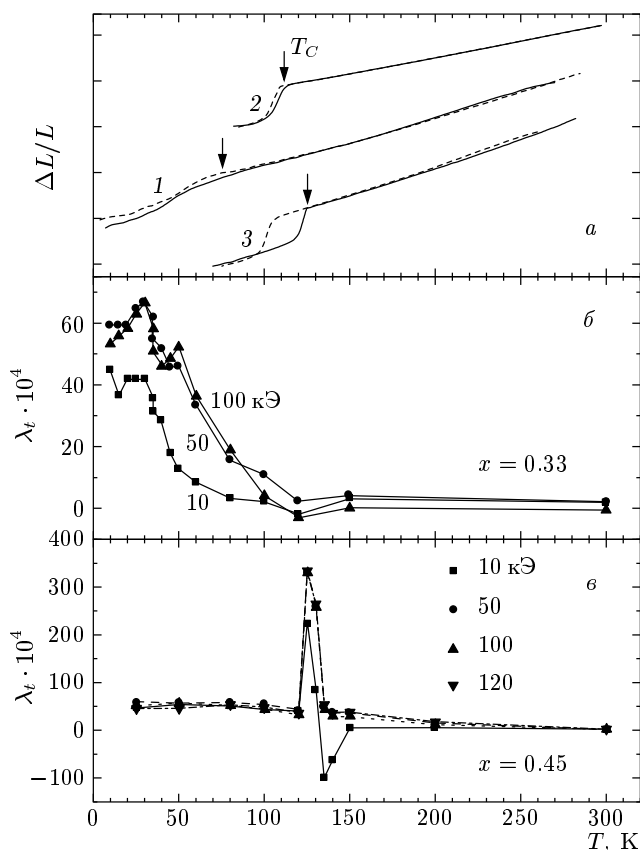


Рис. 6. а) Температурная зависимость линейного теплового расширения соединений с  $x = 0.33$  (кривая 1), 0.40 (2), 0.45 (3). Одно деление соответствует  $5 \cdot 10^{-4}$ . Сплошная линия соответствует нагреванию, штриховая — охлаждению образца. б), в) Температурная зависимость анизотропной части магнитострикции в различных магнитных полях

ного поля наблюдается гистерезис объемной магнитострикции. Для соединений с  $x = 0.40$  и  $0.45$  объемная магнитострикция отрицательна во всем исследованном температурном интервале и очень мала по абсолютной величине, за исключением узкого интервала вблизи  $T_C$ , где зависимость  $\omega(T)$  проходит через минимум (рис. 5б). При этом в минимуме  $|\omega|$  достигает гигантской величины, равной  $5 \cdot 10^{-4}$  в поле  $H = 0.84$  кЭ и  $10^{-3}$  в поле  $H = 50$  кЭ для  $x = 0.45$ . Примерно таких же значений  $|\omega|$  достигает и для  $x = 0.40$ . Как видно на рис. 6в, анизотропная магнитострикция  $\lambda_t$  этих составов мала и практически постоянна во всей температурной области за исключением узкого интервала вблизи  $T_C$ , где она увеличивается в несколько раз и меняет знак в магнитных полях  $0 < H < 2$  кЭ: ниже  $T_C$  она положительна, выше  $T_C$  — отрицательна. При  $H > 20$  кЭ на зави-

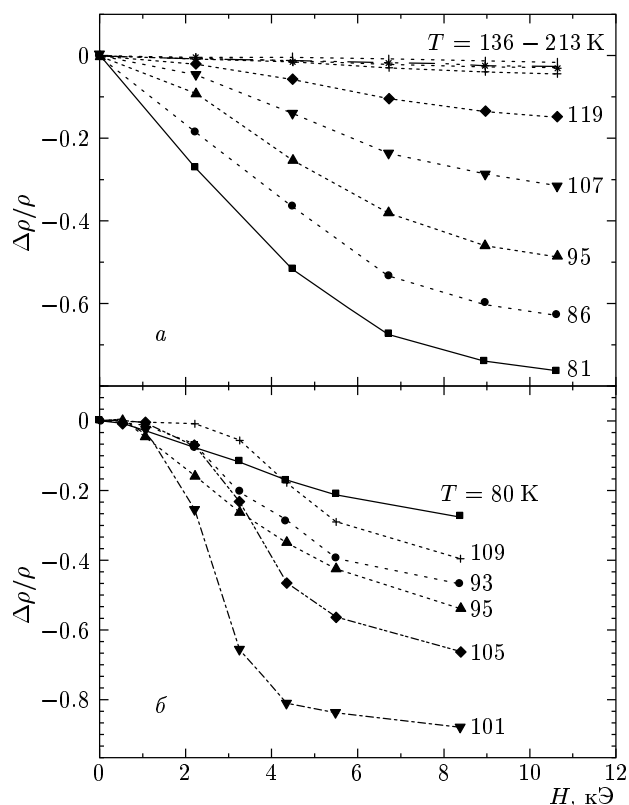


Рис. 7. Изотермы магнитосопротивления соединений с  $x = 0.33$  (а) и  $x = 0.40$  (б)

симости  $\lambda_t(T)$  наблюдается максимум в  $T_C$ .

Иное поведение показывают кривые  $\omega(H)$ ,  $\omega(T)$  и  $\lambda_t(T)$  для соединения с  $x = 0.33$  (рис. 2б, 5г, 6б). Так, изотермы объемной магнитострикции далеки от насыщения во всей исследованной области температур, хотя насыщение изотерм намагниченности происходит уже в полях  $H \leq 30$  кЭ. Отрицательная объемная магнитострикция наблюдается не только вблизи, но и во всем температурном интервале ниже  $T_C$ . Кривые  $\omega(T)$  проходят через минимум несколько ниже  $T_C$  и  $|\omega|$  достигает максимальной величины порядка  $7 \cdot 10^{-4}$  в полях 120 кЭ (рис. 5з). Его  $\lambda_t$  положительна во всей исследованной температурной области и в районе  $T_C$  проходит через максимум, после чего достаточно быстро убывает до нуля (рис. 6б).

### 3.3. Электрические и гальваномагнитные свойства

Вблизи температуры  $T_C$  для соединений всех изученных составов наблюдается максимум на кривой  $\rho(T)$ , причем величина  $\rho$  в максимуме изменяется на несколько порядков по сравнению с ве-

личной  $\rho$  при низких температурах. В области низких температур зависимость  $\rho(T)$  имеет вид, характерный для металлов. Магнитосопротивление  $\Delta\rho/\rho = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$  для всех соединений отрицательно во всем исследованном температурном интервале — от  $T = 4.2$  К до  $T > T_C$ , а его абсолютная величина максимальна вблизи  $T_C$ . На рис. 7 приводится зависимость  $(\Delta\rho/\rho)(T)$  для соединений с  $x = 0.33$  и 0.4. Как видно на рис. 7б, при достижении  $H_{c1}$  у соединения с  $x = 0.4$  происходит резкое увеличение  $|\Delta\rho/\rho|$ . То же самое наблюдалось и для соединения с  $x = 0.45$ . Как видно на рис. 7а, у соединения с  $x = 0.33$  магнитосопротивление  $|\Delta\rho/\rho|$  плавно увеличивается с ростом поля и на кривых  $\Delta\rho/\rho(T)$  не наблюдается насыщения. Следует отметить, что по сравнению с манганитами других редкоземельных металлов (например, лантана, празеодима) магнитосопротивление самариевых манганитов достигает колоссальных величин в относительно слабых магнитных полях. Так, например, в магнитном поле 0.84 кЭ мы обнаружили колоссальное магнитосопротивление, равное 83 %, 72 % и 44 % соответственно для соединений с  $x = 0.33, 0.40, 0.45$ .

### 3.4. Нестабильность магнитоупругих свойств

Для соединений с  $x = 0.40$  и 0.45 в районе  $T_C$  в области критических магнитных полей  $H_{c1} < H < H_{c2}$  наблюдается нестабильность магнитных, магнитоупругих и магниторезистивных свойств, которая проявляется в увеличении намагниченности, магнитострикции и магнитосопротивления при выдерживании образца в магнитном поле в процессе увеличения поля от  $H_{c1}$  до  $H_{c2}$ . При уменьшении поля указанные характеристики ведут себя противоположно. Обнаружено, что изменение магнитострикции со временем следует экспоненциальному закону. Экспериментальные результаты при  $H = \text{const}$  (измерения проводились при быстром введении магнитного поля  $H = 8.4$  кЭ при различных температурах в районе  $T_C$ ) хорошо описываются активационным законом  $\tau = \tau_0 \exp(E_0/kT)$  с  $\tau_0 = 1.4 \cdot 10^{-7}$  с и  $E_0/k = 0.17$  эВ. При  $T = \text{const}$  в том же интервале полей тоже выполняется активационный закон

$$\tau = \tau_0 \exp[(\mu_0 m H / kT)],$$

а экспериментальные результаты, включающие и температурную, и полевую зависимости магнитострикции, хорошо описываются уравнением

$$\tau = \tau_0 \exp[(\mu_0 m H + E_0) / kT]$$

с  $m = 230 \mu_B$  и  $E_0 = 0.17$  эВ.

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение магнитных, гальваномагнитных, упругих и магнитоупругих свойств системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.33, 0.4$  и 0.45) в области температур 1.5–300 К и магнитных полей до 130 кЭ показало, что в рассматриваемой системе в области  $T_C$  наблюдались излишнее (по сравнению с линейным по  $T$ ) тепловое расширение образца, достигавшее 0.03 % (рис. 6а), отрицательное колоссальное магнитосопротивление (рис. 7) и большая отрицательная объемная магнитострикция (рис. 2б, 3б, 5б, з), причем на температурной зависимости двух последних имелся максимум. В максимуме абсолютная величина магнитосопротивления при  $H = 0.84$  кЭ равна 83 %, 72 % и 44 % соответственно для соединений с  $x = 0.33, 0.4$  и 0.45. Рекордных величин достигала объемная магнитострикция для соединений с  $x = 0.45$  и 0.4: так, в поле равном 0.84 кЭ величина  $|\omega| \sim 5 \cdot 10^{-4}$  и в поле 50 кЭ имеем  $|\omega| \sim 10^{-3}$ . Измерения парамагнитной восприимчивости показали (рис. 1б), что закон Кюри–Вейсса выполняется значительно выше  $T_C$ , начиная с  $T \approx 2T_C$ , что свидетельствует о наличии магнитных кластеров выше  $T_C$ .

Поведение намагниченности, теплового расширения, объемной магнитострикции и магнитосопротивления соединения с  $x = 0.33$  очень похоже на наблюдавшееся некоторыми из нас ранее для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [13–15]: отсутствует насыщение на кривых  $\Delta\rho/\rho(H)$  и  $\omega(H)$  вплоть до максимальных полей измерения  $H = 130$  кЭ, тогда как насыщение на кривых  $\sigma(H)$  достигается уже при  $H \sim 20$  кЭ (рис. 2, 7а). Перечисленные особенности объясняются с помощью электронного фазового разделения, вызванного сильным  $s-d$ -обменом. Соединение с  $x = 0.33$  состоит из односвязной проводящей ФМ-фазы, в которой располагаются изолирующие АФМ-кластеры А-типа. Здесь имеет место проводящее магнитно-двухфазное состояние, вызванное сильным  $s-d$ -обменом, которое описано в обзорах [1, 2]. Для этого магнитно-двухфазного состояния характерно резкое увеличение удельного электросопротивления в области точки Кюри. 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. В области точки Кюри происходит резкое уменьшение подвижности носителей заряда и их частичная локализация в хвосте зоны, что и объясняет максимум на кри-

вой  $\rho(T)$  вблизи  $T_C$ . Под действием магнитного поля происходит делокализация носителей заряда из хвостов зоны, что и приводит к колоссальному магнитосопротивлению. Яназе и Касуя [19] показали, что в ФМ-части такого магнитно-двухфазного образца параметры решетки уменьшены, поэтому при нагревании образца до температур, превышающих температуру Кюри  $T_C$ , происходит расширение образца. Наложение магнитного поля при  $T \geq T_C$  увеличивает степень ФМ-порядка вблизи примесей (ионов Sr в данном случае) сильнее, чем в среднем по кристаллу, так как его действие усиливается  $s-d$ -обменом, т.е. магнитное поле восстанавливает разрушенную нагреванием ФМ-фазу и свойственное ей сжатие образца. Следует уточнить, что температура Кюри для образца, находящегося в магнитно-двухфазном состоянии, есть температура термического разрушения ФМ-фазы. Кроме того, как указывалось выше, отличный от нуля ближний ФМ-порядок вблизи примесей существует и при более высоких температурах. Подчеркнем, что приведенное выше объяснение колоссального магнитосопротивления, большой объемной магнитострикции, максимума  $\rho$  и излишнего теплового расширения вблизи  $T_C$  связано с изменением объема ФМ-фазы, происходящим под действием магнитного поля или температуры. Указанное изменение в соединении с  $x = 0.33$  системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  происходит плавно. По-видимому, это связано с тем, что рост объема ФМ-фазы здесь идет за счет АФМ-кластеров А-типа, имеющих слоистую АФМ-структуру, состоящую из ФМ-упорядоченных подрешеток, моменты которых упорядочены антиферромагнитно. Рост объема ФМ-фазы здесь происходит путем ее «прорастания» по ФМ-плоскостям АФМ-фазы.

Поведение изотерм намагниченности, объемной магнитострикции и магнитосопротивления у соединений с  $x = 0.4$  и  $0.45$  иное, чем в соединении с  $x = 0.33$ . Как указывалось во Введении, в соединениях двух первых составов, в отличие от соединения с  $x = 0.33$ , присутствуют зарядово-упорядоченные кластеры, которые термически разрушаются при более высоких температурах, чем проводящая односвязная ФМ-фаза и АФМ-кластеры А-типа, лишенные носителей заряда. Как видно на рис. 3 и 7б, при  $T \geq T_C$  наблюдается скачкообразное увеличение намагниченности, объемной магнитострикции и магнитосопротивления, происходящее в области критических полей  $H_{c1} < H < H_{c2}$ , причем значения  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$  увеличиваются с ростом  $T$  по линейному закону (рис. 4). В области критических полей указанные характеристики демонстрируют временную ре-

лактацию. В области скачка на кривых  $\sigma(H)$  наблюдается гистерезис, который уменьшается с ростом  $T$ . При  $H \geq H_{c2}$  на перечисленных выше изотермах имеет место насыщение. Если измерять температуру Кюри путем экстраполяции наиболее крутой части кривой  $\sigma(T)$  до ее пересечения с осью  $T$ , то определенная таким путем величина  $T'_C$  оказывается зависящей от величины магнитного поля, в котором измерена кривая  $\sigma(T)$ . Для соединений с  $x = 0.4$  и  $0.45$  она растет с полем неравномерно: медленнее в области небольших полей и значительно быстрее в более сильных полях, так что в сумме величина  $T'_C$  возрастает приблизительно вдвое в поле 70 кЭ по сравнению с  $T'_C$ , определенной из температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости (рис. 5а). Для соединения с  $x = 0.33$  возрастание  $T'_C$  с полем является еще большим и происходит равномерно, так что в сильных полях величину  $T'_C$  вообще нельзя определить (рис. 5б). Такая сильная зависимость  $T'_C$  от  $H$  не свойственна ферромагнетикам. Например, в Gd и  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  определенная таким путем величина  $T'_C$  в указанном интервале полей возрастает всего на несколько градусов [25]. Из сказанного следует, что понятие температуры Кюри в магнитно-неоднородных материалах весьма условно.

Даготто с сотр. с помощью численного моделирования показали [3], что в манганитах концентрационный переход при  $x = 0.5$  от ферромагнитного к зарядово-упорядоченному состоянию является фазовым переходом первого рода и в соединениях, близких к  $x = 0.5$ , существуют магнитные кластеры различных типов: ферромагнитного, антиферромагнитных А-типа и зарядово-упорядоченного. Ими также рассматривалась возможность односвязной проводящей ФМ-области, в которой располагаются АФМ-кластеры А-типа и зарядово-упорядоченные. По-видимому, последний случай реализуется в соединениях с  $x = 0.4$  и  $0.45$ , так как в них имеет место проводимость металлического типа при  $T < T_C$ , сочетающаяся с высоким уровнем ян-теллеровских искажений марганец-кислородных октаэдров. Так, по данным работы [20] для соединения с  $x = 0.4$  величина этих искажений необычайно высока для сильно разбавленной системы ян-теллеровских ионов (60 %  $\text{Mn}^{3+}$ ); она примерно такая же, как в  $\text{LaMnO}_3$  (100 %  $\text{Mn}^{3+}$ ) [26]. Такие искажения должны вызывать локализацию носителей заряда, однако в  $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  наблюдалась проводимость металлического типа ниже  $T_C$ . Это возможно лишь в том случае, когда проводимость имеет перколяционный характер и осуществляется по узким перемычкам, окружающим изолирующие кластеры и зани-



мающим значительно меньшую, по сравнению с последними, часть образца. Тогда скачкообразное возрастание на кривых  $\sigma(H)$ ,  $|\omega|(H)$  и  $|\Delta\rho/\rho|(H)$ , а также неравномерность в зависимости  $T'_C(H)$  в соединениях с  $x = 0.4$  и  $0.45$  можно связать с переходом зарядово-упорядоченных кластеров в ФМ-состояние под действием магнитного поля. Таким образом, гигантская объемная магнитострикция и колоссальное магнитосопротивление связаны здесь, так же как и в соединении с  $x = 0.33$ , с ФМ-фазой, появляющейся в результате индуцированного магнитным полем перехода зарядово-упорядоченных кластеров в ФМ-состояние. В зарядово-упорядоченной фазе спины соседних ионов марганца направлены противоположно и ее перевод в ФМ-состояние требует значительно больших затрат энергии, чем в случае фазы с АФМ-упорядочением А-типа. Как видно на рис. 3 и 7б, этот переход происходит скачком при достижении порогового поля  $H_{c1}$ . Переход под действием поля зарядово-упорядоченных кластеров в ФМ-состояние должен сопровождаться изменением кристаллической структуры в них, что должно сказываться на анизотропной магнитострикции. Действительно, как видно на рис. 6в, в этой температурной области происходит изменение знака  $\lambda_t$ , которое сопровождается особенностями на кривой  $\lambda_t(T)$ : в области положительных значений  $\lambda_t$  наблюдается максимум, а в области отрицательных значений  $\lambda_t$  — минимум на указанной кривой.

Сильную зависимость  $T'_C(H)$  можно объяснить следующим образом. В соединениях с  $x = 0.4$  и  $0.45$  в слабых полях происходит плавное увеличение  $T'_C$  за счет восстановления полем разрушенной нагреванием ФМ-фазы путем увеличения ее объема за счет АФМ-кластеров А-типа. При достижении поля  $H_{c1}$  происходит скачкообразный переход зарядово-упорядоченной фазы в ФМ-состояние. Этот переход является аналогом фазового перехода первого рода, так как в области полей от  $H_{c1}$  до  $H_{c2}$  наблюдается описанная в разд. 3.1–3.4 метастабильность магнитных, упругих, магнитоупругих, электрических и гальваномагнитных свойств. При дальнейшем увеличении поля термическое разрушение ФМ-фазы замедляется из-за выигрыша в энергии  $s$ - $d$ -обмена, чем и объясняется плавное увеличение  $T'_C$  с ростом  $H$  при  $H > H_{c2}$ . В соединении с  $x = 0.33$  плавное возрастание  $T'_C$  с ростом  $H$  обусловлено не только восстановлением ФМ-фазы магнитным полем, но и «проращением» ФМ-фазы по ФМ-подрешеткам АФМ-кластеров А-типа.

Таким образом, колоссальное магнитосопротивление, большая объемная магнитострикция, излиш-

нее тепловое расширение в районе  $T_C$  в образцах с  $x = 0.33, 0.4$  и  $0.45$  системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  объясняются наличием электронного фазового разделения в образце, вызванного сильным  $s$ - $d$ -обменом, причем носители заряда сосредоточены в ФМ-фазе. При этом присутствие зарядово-упорядоченных кластеров в соединениях с  $x = 0.4$  и  $0.45$  вносит свою специфику в поведение магнитосопротивления и объемной магнитострикции — наблюдаются скачки на их изотермах, связанные с переходом под действием магнитного поля зарядово-упорядоченных кластеров в ФМ-состояние.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе на примере системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.33, 0.4$  и  $0.45$ ) выяснено, каким образом зарядовое упорядочение влияет на магнитные, магнитоупругие и гальваномагнитные свойства манганитов. Эта система удобна для указанной цели тем, что в ней соединения с  $x = 0.4$  и  $0.45$  содержат односвязную ферромагнитную фазу, внутри которой расположены антиферромагнитные кластеры А-типа и зарядово-упорядоченные, при этом  $T_C < T_N < T_{co}$ , так что при  $T > T_N$  перечисленные выше свойства обусловлены модификацией под действием магнитного поля только зарядово-упорядоченных кластеров. Соединение с  $x = 0.33$ , в отличие от соединения с  $x = 0.4$  и  $0.45$ , содержит лишь ферромагнитные и антиферромагнитные фазы А-типа. Поэтому сравнение свойств соединений с  $x = 0.4$  и  $0.45$  со свойствами соединения с  $x = 0.33$  позволило выяснить природу колоссального магнитосопротивления и большой объемной магнитострикции, обнаруженной в них в данной работе, и выявить их особенности, связанные с зарядовым упорядочением. Оказалось, что в соединениях с  $x = 0.4$  и  $0.45$  сразу выше  $T_C$  на изотермах намагниченности, объемной магнитострикции и магнитосопротивления сначала наблюдается медленное возрастание с ростом поля и затем большое скачкообразное возрастание в области критических полей от  $H_{c1}$  до  $H_{c2}$ , величина которых увеличивается с температурой (рис. 3, 4, 7б). С дальнейшим повышением поля указанные изотермы испытывают насыщение. В то же время у соединения с  $x = 0.33$  перечисленные выше изотермы имеют плавный характер и не насыщаются вплоть до максимальных полей измерения (рис. 2, 7а).

В соединениях с  $x = 0.4$  и  $0.45$  величина намагниченности после скачкообразного возрастания ста-

новится большой. Например, как видно на рис. 3а, для соединения с  $x = 0.45$  при  $T = 200$  К ( $T_C = 126$  К) она равна  $2\mu_B/\text{форм.ед.}$ , тогда как при 1.5 К она составляет  $3.5\mu_B/\text{форм.ед.}$ , что соответствует полному ферромагнитному упорядочению моментов ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  при 1.5 К. Отсюда можно сделать заключение, что в соединениях с  $x = 0.4$  и  $0.45$  происходит трансформация зарядово-упорядоченных кластеров именно в ферромагнитное состояние при пороговом поле  $H_{c1}$ . Указанный переход зарядово-упорядоченных кластеров в ферромагнитное состояние является аналогом фазового перехода первого рода, так как этот переход имеет скачкообразный характер и в его области наблюдается метастабильность намагниченности, объемной магнитострикции и магнитосопротивления, проявляющаяся в их зависимости от времени и в различии их изотерм, полученных при увеличении и уменьшении поля (рис. 3, 7б).

Как указывалось выше, у соединений с  $x = 0.33$ , где отсутствуют зарядово-упорядоченные кластеры, рост намагниченности, объемной магнитострикции и магнитосопротивления с полем в районе  $T_C$  происходит плавно. При этом составе увеличение объема ферромагнитной фазы происходит за счет уменьшения объема антиферромагнитной фазы А-типа. Антиферромагнитное упорядочение А-типа имеет слоистую структуру, в которой моменты соседних ферромагнитных слоев упорядочены антиферромагнитно. Поэтому увеличение ферромагнитной фазы с полем в соединении с  $x = 0.33$  осуществляется путем ее «прорастания» по ферромагнитным плоскостям антиферромагнитной фазы и происходит плавно. В зарядово-упорядоченной фазе спины соседних ионов марганца направлены противоположно и, как показывает наш эксперимент, нужны пороговые поля для перевода зарядово-упорядоченных кластеров в ферромагнитное состояние, при этом зарядово-упорядоченные кластеры при достижении порогового поля полностью переходят в ферромагнитное состояние. Такой переход должен сопровождаться изменением кристаллической структуры в этих кластерах, что должно сказываться на анизотропной магнитострикции. Действительно, как видно на рис. 6в, в этой температурной области происходит изменение знака анизотропной магнитострикции  $\lambda_t$ , которое сопровождается особенностями на кривой  $\lambda_t(T)$ : в области положительных значений  $\lambda_t$  наблюдается максимум, а в области отрицательных значений  $\lambda_t$  — минимум на указанной кривой. В то же время, для соединения с  $x = 0.33$  величина  $\lambda_t$  положительна во всем исследованном интервале темпе-

ратур, включающем температуру Кюри, и быстро убывает до нуля выше  $T_C$  (рис. 6б).

Как показано в работах Нагаева [1, 2], Яназе, Касуя [19], колоссальное магнитосопротивление и большая объемная магнитострикция объясняются возрастанием под действием магнитного поля объема ферромагнитной фазы магнитно-неоднородного образца, в которой сосредоточены носители тока, из-за выигрыша в энергии  $s-d$ -обмена. Таким образом, колоссальное магнитосопротивление, большая объемная магнитострикция, излишнее тепловое расширение в районе  $T_C$  в образцах с  $x = 0.33$ ,  $0.4$  и  $0.45$  системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  объясняются наличием электронного фазового разделения в образце, вызванного сильным  $s-d$ -обменом, причем носители заряда сосредоточены в ферромагнитной фазе. При этом присутствие зарядово-упорядоченных кластеров в соединениях с  $x = 0.4$  и  $0.45$  вносит свою специфику в поведение магнитосопротивления и объемной магнитострикции — наблюдаются скачки на их изотермах, связанные с переходом под действием магнитного поля зарядово-упорядоченных кластеров в ферромагнитное состояние.

Показано, что в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $T > T_C$  кроме колоссального магнитосопротивления, равного при  $H = 8.4$  кЭ 83 %, 72 % и 42 % соответственно для соединений с  $x = 0.33$ ,  $0.4$  и  $0.45$ , существует еще большая объемная магнитострикция, достигающая  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $10^{-3}$  при  $H = 8.4$  и  $50$  кЭ. Это вторая система после  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , в которой мы обнаружили большую объемную магнитострикцию, сопровождающуюся колоссальным магнитосопротивлением в той же температурной области. Это открывает новые возможности для применения манганитов в магнетомеханических и сенсорных устройствах.

Авторы благодарны Р. Ибарре (М. Р. Ibarra) и К. Маргине (С. Marquina) за помощь, внимание и гостеприимство во время пребывания в университете г. Сарагоссы. Мы благодарим А. Р. Кауля и О. Ю. Горбенко за приготовление образцов и их анализ. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 00-15-96695 и 00-02-17810) и грантов INTAS-97-ореп-30253 и НАТО-NTECH LG 972942.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
2. E. L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 381 (2001).

3. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
4. C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, and R. Mahesh, *Chem. Mater.* **8**, 2421 (1996).
5. A. P. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
6. A. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, *Chem. Mater.* **10**, 2641 (1998).
7. Л. П. Горьков, *УФН* **168**, 665 (1998).
8. Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mat.* **200**, 1 (1999).
9. J. M. D. Coey, M. Viret, and M. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
10. В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
11. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, *УФН* **171**, 121 (2001).
12. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
13. Л. И. Королева, Р. В. Демин, А. М. Балбашов, *Письма в ЖЭТФ* **65**, 449 (1997).
14. R. V. Demin, L. I. Koroleva, and A. M. Balbashov, *Phys. Lett. A* **231**, 279 (1997).
15. Р. В. Демин, Л. И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак, *Письма в ЖЭТФ* **75**, 402 (2002).
16. A. Abramovich, L. Koroleva, A. Michurin et al., *Physica B* **293**, 38 (2000).
17. А. И. Абрамович, Л. И. Королева, А. В. Мичурин и др., *ФТТ* **42**, 1451 (2000).
18. C. Margina, R. Ibarra, A. I. Abramovich et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **226-230**, 999 (2001).
19. A. Yanase and T. Kasuya, *J. Phys. Soc. Jap.* **25**, 1025 (1968).
20. В. В. Рунов, Д. Ю. Чернышов, А. И. Курбаков и др., *ЖЭТФ* **118**, 1174 (2000).
21. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and Raveau, *Phys. Rev. B* **60**, 12191 (1999).
22. В. В. Рунов, Х. Глаттли, Г. В. Копица и др., *Письма в ЖЭТФ* **69**, 323 (1999).
23. V. Runov, H. Glattli, G. Kopitsa et al., *Physica B* **276-278**, 795 (2000).
24. A. M. Glazer, *Acta Cryst.* **38**, 3384 (1972).
25. К. П. Белов, Л. И. Королева, М. А. Шалимова и др., *ЖЭТФ* **72**, 1994 (1977).
26. J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa et al., *Phys. Rev. B* **57**, R1389 (1998).
27. Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu et al., *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3609 (1997).