

05;12

Влияние $T-P-H$ на магниторезистивный эффект керамических и пленочных образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{3-\delta}$

© С.С. Кучеренко, В.И. Михайлов, В.П. Пащенко,
П.И. Поляков, В.А. Штаба, В.П. Дьяконов

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
E-mail: poljakov@host.dipt.donetsk.ua

В окончательной редакции 6 марта 2001 г.

Проведены комплексные исследования влияния температуры ($T = 77 \div 325$ К), напряженности магнитного поля ($H = 0 \div 8$ кОе) и высоких гидростатических давлений ($P = 0 \div 2.1$ ГПа) на сопротивление (R) и магниторезистивный эффект (МРЭ) $(\Delta R/R_0)$ керамической мишени и монокристаллической пленки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{3-\delta}$. Существенное различие температуры пика МРЭ (T_p) керамики и пленки объяснено различной кислородной нестехиометрией, т.е. более высокой концентрацией анионных вакансий перовскитовой структуры пленки. Увеличение H и P приводит к уменьшению R . Магниторезистивный эффект повышается при увеличении H и уменьшении P . С ростом высоких гидростатических давлений повышается температура T_p : для керамики — на 12 К, для пленки — на 40 К.

Редкоземельные манганиты перовскитовой структуры благодаря колоссальному магниторезистивному (КМР) эффекту [1,2] являются перспективными материалами современной техники. Материалы с КМР применяют как в виде объемных — керамических [3] или монокристаллических [4], так и тонкопленочных, полученных различными способами [5–7].

Среди редкоземельных манганитов в связи с высоким КМР эффектом и технологичностью наиболее перспективны манганитлантановые перовскиты, легированные кальцием [8] и стронцием [9]: $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3$, где $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$.

Особый научный и практический интерес представляют исследования влияния температуры — T , высоких гидростатических давлений (ВГД) — P и напряженности магнитного поля — H на магниторезистив-

ный эффект (МРЭ) — $\left(\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_0 - R_H}{R_0}\right)$ поликристаллических мишеней и монокристаллических пленок, полученных из керамических мишеней лазерным напылением на подложку [10].

Учитывая малочисленность данных по одновременному влиянию T , P и H на МРЭ [11–13], их научную и практическую ценность, следует признать актуальность наших сопоставительных исследований, выполненных в широких диапазонах температур, ВГД и магнитных полей на мишенях и пленках.

В работе исследовали керамические образцы из $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta_K}$, полученные путем двойного 20-часового синтезирующего обжига порошков при 900 и 950°C и последующего спекания прессовок при $T_{SP} = 1220^\circ\text{C}$.

Монокристаллические пленки толщиной 915 Å такого же катионного состава получали лазерным напылением на подложку LiAlO_3 .

Рентгеновским методом на ДРОН-2 в Cu -излучении определяли фазовый состав, тип кристаллической структуры и ее параметры. Согласно рентгеноструктурным данным, образцы обладали перовскитоподобной структурой, близкой к кубической ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Параметр кристаллической решетки керамических мишеней $a = 3.878 \text{ \AA}$; намагниченность насыщения $M = 82 \text{ emu/g}$ при 77 К. Частота широкого спектра ЯМР ^{55}Mn ($F = 375 \text{ MHz}$) находится между частотой Mn^{3+} ($F = 420 \text{ MHz}$) и Mn^{4+} ($F = 310 \text{ MHz}$). Это свидетельствует о высокочастотном электронном обмене между ионами марганца Mn^{3+} – Mn^{4+} , находящимися в октаэдрических позициях с усредненной валентностью, близкой к $\bar{w} = 3.4$.

Сопротивление измеряли четырехзондовым методом при различных температурах ($T = 77 \div 325 \text{ K}$), давлениях ($P = 0 \div 2.1 \text{ GPa}$) и напряженности магнитных полей ($H = 0 \div 8 \text{ kOe}$). Высокие гидростатические давления создавали в камере высокого давления [14]. Погрешности измерений составляли: для T — 1%, H — 1.5%, P — 3%, R — 0.01% и $\Delta R/R_0$ — 0.1%.

Согласно экспериментальным данным, характер влияния напряженности магнитного поля и высоких гидростатических давлений на электросопротивление аналогичен. С увеличением H и P сопротивление керамики и пленки уменьшается. Характер зависимости $\Delta R/R_0$ от H и P противоположен: МРЭ увеличивается при повышении H и уменьшается при росте P . Температурную зависимость МРЭ, измеренного на кера-

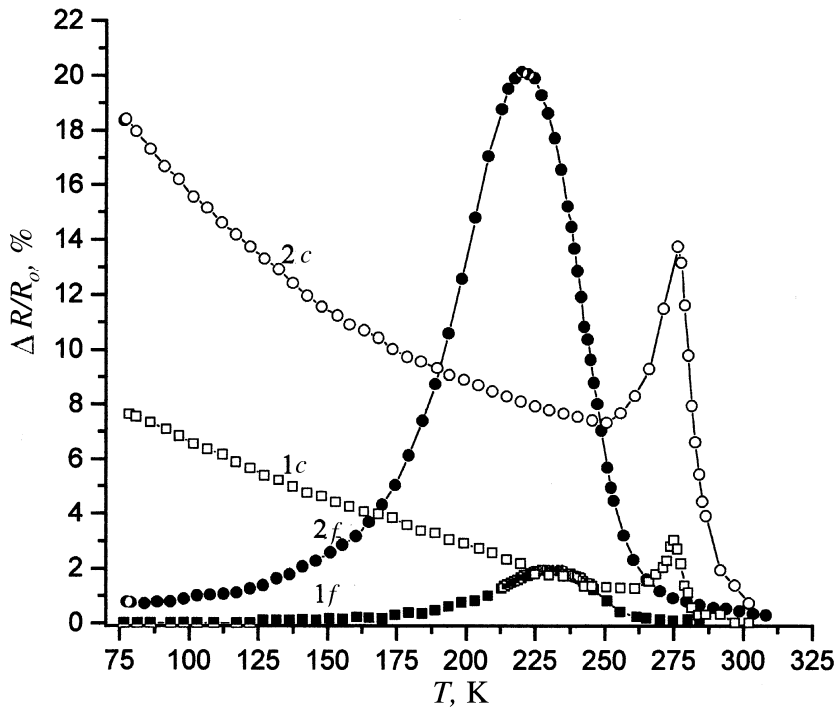


Рис. 1. Температурная зависимость магниторезистивного эффекта керамических (*c*) и пленочных (*f*) образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{3-\delta}$ при $P = 0$: 1 *c*, 1 *f* — $H = 2 \text{ kOe}$; 2 *c*, 2 *f* — $H = 8 \text{ kOe}$.

мическом (*c*) и пленочном (*f*) образцах при $P = 0$ и магнитных полях $H = 2$ и 8 kOe , иллюстрирует рис. 1, а при $P = 1.7 \text{ GPa}$ (для керамики) и $P = 2.1 \text{ GPa}$ (для пленки) в тех же полях — рис. 2. Сравнение этих результатов показало, что при $P = 0$ пик МРЭ для керамического образца наблюдается при более высоких температурах ($T_p' = 275 \text{ K}$), чем для монокристаллической пленки ($T_p'' = 225 \text{ K}$). При $P' = 1.7 \text{ GPa}$ и $P'' = 2.1 \text{ GPa}$ соответственно $T_p' = 285 \text{ K}$ и $T_p'' = 265 \text{ K}$. В слабых магнитных полях ($H = 2 \text{ kOe}$) величины магниторезистивного эффекта керамического и пленочного образцов близки. В сильных магнитных полях ($H = 8 \text{ kOe}$) магниторезистивный эффект пленки выше, чем

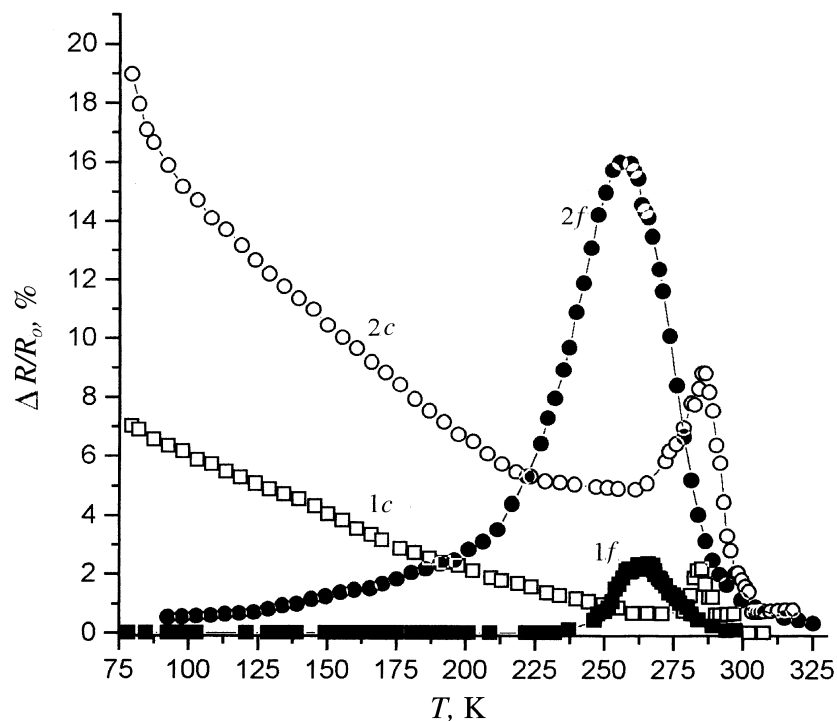


Рис. 2. Температурная зависимость магниторезистивного эффекта керамических (c) (при $P = 1.7$ GPa) и пленочных (f) (при $P = 2.1$ GPa) образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{3-\delta}$: $1c, 1f$ — $H = 2$ kOe; $2c, 2f$ — $H = 8$ kOe.

керамики. Из рис. 1 и 2 следует, что максимальное изменение $\Delta R/R_0$ при воздействии P и H наблюдается вблизи температуры фазовых переходов металл–полупроводник — T_m и пика магниторезистивного эффекта — T_p , т.е. температур максимальных значений сопротивления и МРЭ соответственно. Увеличение H от 2 до 8 kOe приводит к существенному росту $\Delta R/R_0$. Для керамических образцов при $P = 0$ МРЭ увеличивается от 3 до 14%, а при $P = 1.7$ GPa — от 2 до 9%. МРЭ пленки (при $P = 0$) с ростом H от 2 до 8 kOe увеличивается от 2 до 20%, а при $P = 2.1$ GPa — от 2 до 16%.

Для пленки температура фазового перехода уменьшается от $T_p'' = 225$ К (при $H = 2$ кОе) до 220 К (при $H = 8$ кОе). Температура пика МРЭ для керамики (T_p') значительно выше и практически не изменяется при увеличении H . Существенные различия температур фазовых переходов для керамической мишени и пленки, по нашему мнению, связаны с различной степенью нестехиометрии, обусловленной различным содержанием кислорода в манганит-лантановых перовскитах $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$. В недоокисленной пленке содержание кислорода должно быть меньше, чем в керамике ($\delta_f > \delta_c$). Это объяснение согласуется с результатами работ, в которых исследовали образцы $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, [15], $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ [16], $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ [17,18]. В [16] обращали внимание как на содержание кислорода, так и на дефектность перовскитовой структуры, в которой присутствовали анионные и катионные вакансии. Возможно, это также является причиной различного характера зависимости $\Delta R/R_0$ от T для керамики и пленки в интервале температур $77 \div 250$ К.

Влияние напряженности магнитного поля на температуру (T_m) керамического образца иллюстрирует рис. 3, а, а на температуру пика магниторезистивности (T_p) керамики (светлые значки) и пленки (темные значки) — рис. 3, б. Повышение H приводит к существенному, причем практически линейному увеличению T_m . Зависимость T_p от напряженности магнитного поля имеет более сложный характер: для керамики увеличивается, а для пленки уменьшается с ростом H .

Влияние P на T_m керамики и пленки в различных магнитных полях иллюстрирует рис. 4, а, а на T_p при $H = 8$ кОе — рис. 4, б. С увеличением ВГД заметнее повышается T_m и T_p пленки, т.е. эффективность влияния давлений на температуру фазовых переходов для пленки более существенна, чем для керамики. Заслуживает внимания перегиб хода зависимости этих температур от давления при $P = 0.5$ ГПа для пленочных образцов. Причина такого перегиба не ясна. Можно лишь предположить, что это связано либо с большой анизотропностью двухмерной пленки или влиянием анионных вакансий, обусловленных большим дефицитом кислорода ($\delta_f > \delta_c$) в реальной структуре манганит-лантановых перовскитов [16].

При низких ($100 \div 150$ К) и высоких ($300 \div 320$ К) температурах ($T_p'' \ll T \ll T_p''$), далеких от интервала температур фазовых переходов ($200 \div 275$ К), высокие гидростатические давления практически не влияют на МРЭ. Вблизи температуры фазовых переходов (T_m) ВГД

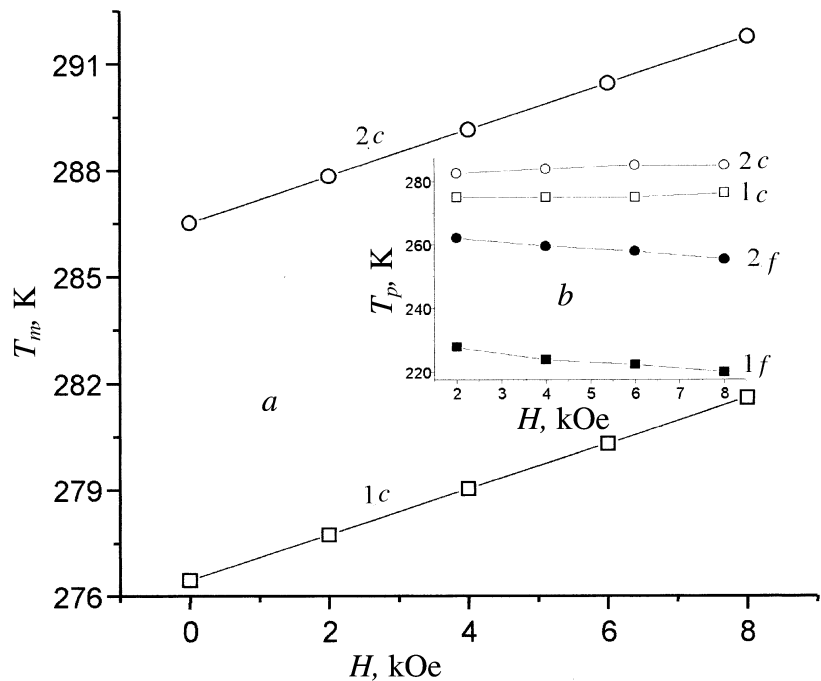


Рис. 3. Влияние напряженности магнитного поля на температуру максимального сопротивления (T_m) керамических образцов (*a*) и температуру пика (T_p) магниторезистивного эффекта (*b*) для керамики и пленки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{3-\delta}$: 1c, 1f — $P = 0$; 2c — $P = 1.7$ GPa; 2f — $P = 2.1$ GPa.

заметно уменьшают магниторезистивный эффект как керамики, так и пленки.

Таким образом, анализ экспериментальных результатов показал, что с увеличением напряженности магнитного поля и высоких гидростатических давлений сопротивления керамики и пленки уменьшаются. Температура фазовых переходов металл-полупроводник (T_m) и пика МРЭ (T_p) для керамической мишени примерно на 50 К выше, чем для пленки одинакового катионного состава $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{3-\delta}$. Величины магниторезистивного эффекта керамики и пленки близки в меньших магнитных полях (2 kOe) и существенно разнятся в поле $H = 8$ kOe.

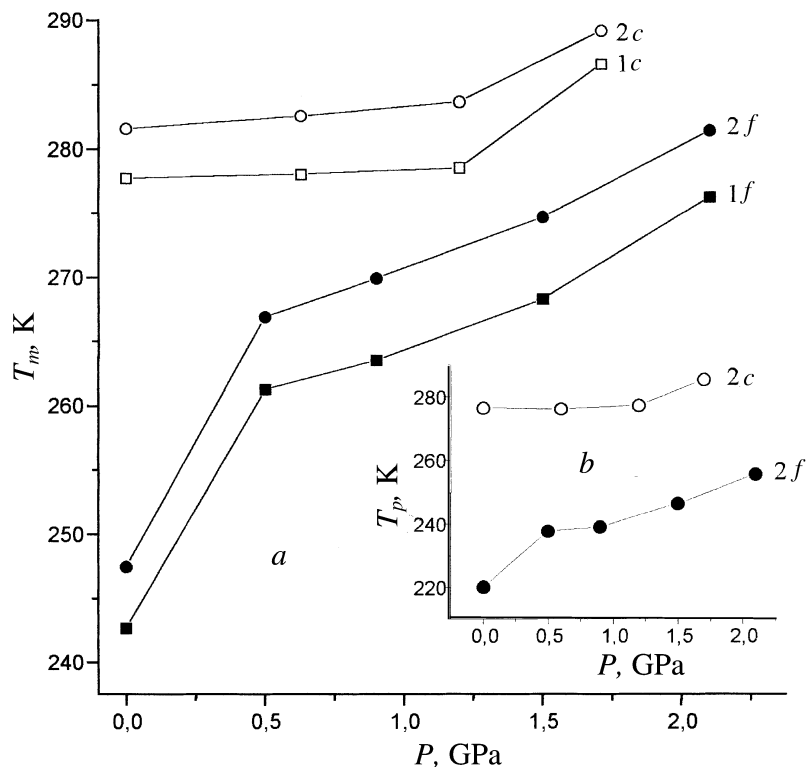


Рис. 4. Влияние высоких гидростатических давлений на температуру максимального сопротивления (а) и пика МРЭ (b) керамики и пленки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{3-\delta}$: 1c, 1f — $H = 2$ kOe; 2c, 2f — $H = 8$ kOe.

Высокие гидростатические давления при $H = 8$ kOe уменьшают магниторезистивный эффект керамики на 5%, а пленки — на 4% и повышают температуру фазового перехода T_p соответственно на 12 и 40 K. Степень влияния магнитного поля и ВГД максимальна вблизи температуры фазовых переходов и ослабевает как при низких, так и при высоких температурах, далеких от T_m и T_p .

Авторы статьи выражают благодарность А.В. Климову за представленную пленку.

Список литературы

- [1] *Hwang H.Y., Cheong S.W., Radaelli P.G.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. N 5. P. 914–917.
- [2] *Нагаев Э.Л.* // *УФН.* 1996. Т. 166. № 8. С. 833–858.
- [3] *Bhar G.C., Chatterjee U., Isakamoto K.* et al. // *J. MMM.* 1998. V. 188. P. 180–184.
- [4] *Кадолицева А.М., Попов Ю.В., Воробьев Г.П.* и др. // *ФТТ.* 2000. Т. 42. В. 6. С. 1077–1082.
- [5] *Krivoruchko V.N., Pashchenko V.P., Medvedev Yu.V.* et al. // *Phys. Lett. A.* 1998. V. 245. P. 163–166.
- [6] *Сухоруков Ю.П., Лашкарева Н.Н., Ганьшина Е.А.* и др. // *Письма в ЖТФ.* 1999. Т. 25. В. 14. С. 6–13.
- [7] *Fath M., Freisem S., Menovsky A.A.* et al. // *Science.* 1999. V. 285. P. 1540–1542.
- [8] *Chen X.B., Zhu J.S., Hwang G.H.* et al. // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1999. V. 173. P. 451–457.
- [9] *Xiong X., Dabrowski B., Chmaissem O.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1999-II. V. 60. N 14. P. 10 186–10 192.
- [10] *Березин В.А., Николайчик В.И., Волков В.Т.* // *Письма в ЖТФ.* 1999. Т. 25. В. 10. С. 42–50.
- [11] *Архипов В.Е., Гавико В.С., Демчук К.М.* и др. // *Письма в ЖЭТФ.* 2000. Т. 71. В. 3. С. 169–173.
- [12] *Katenev K., Balakrishnan G., Lees M.R.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56. N 5. P. 2285–2287.
- [13] *Moshnyaga V., Klimm S., Samwer K.* et al. // *Journal of Applied Physics.* 2000. V. 88. N 9. P. 5305–5310.
- [14] *Олейник А.В., Поляков П.И., Сынков В.Г.* // *ФТВД.* 1994. Т. 4. № 1. С. 88–91.
- [15] *Subias G., Garcia J., Blasco J.* et al. // *JMMM.* 1999. V. 196–197. P. 534–535.
- [16] *Пащенко В.П., Харцев С.И., Черенков О.П.* и др. // *Неорган. материалы.* 1999. Т. 35. № 12. С. 1509–1516.
- [17] *Ju H.L., Kannan M., Krishnan* // *Sol. Stat. Com.* 1997. V. 104. N 7. P. 419–423.
- [18] *Ghivelder L., Abrego Castillo I., Alfrod N. McN.* et al. // *JMMM.* 1998. V. 189. N 3. P. 274–282.