

УДК 538.22:548

©1993

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ МАНГАНИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

М.К.Губжин, Т.М.Перекалина, А.В.Быков, В.А.Чубаренко

Исследованы температурные зависимости электросопротивления ρ , намагниченности и магнетосопротивления монокристаллов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$ и керамики $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ в интервале температур от 77 до 380 К. Проведен анализ соответствия экспериментальных данных различным моделям проводимости. На кривой $\rho(T)$ керамики $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ обнаружены две аномалии. Высказано предположение, что в данном случае реализуется ситуация, когда обменно-обусловленное изменение концентрации носителей и аномалия магнитного вида их рассеяния действуют «асинхронно» по температуре.

Наличие максимума на температурной зависимости электросопротивления многих магнитных полупроводников со структурой перовскита системы $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ (Me — ион двух- или одновалентного металла) — факт хорошо известный по многочисленным публикациям (см., например, [1,2]). Считается установленным, что указанная аномалия, разделяющая металлический и полупроводниковый типы проводимости, связана с влиянием магнитной подсистемы (d -оболочек атомов Mn) на энергетический спектр и подвижность носителей тока. В свою очередь ферромагнитное упорядочение в этих соединениях осуществляется через посредство нелокализованных (т.е. токонесущих) электронов, что делает очевидной взаимосвязь электрических и магнитных свойств.

Такие представления получили свое развитие в теоретических моделях Зинера, Вонсовского, теории РККИ [1,2]. И все же механизм электропроводности в манганитах остается во многом неясным. Это выражается в различных интерпретациях однотипных экспериментальных данных. Так, одни авторы считают главной причиной аномалии изменение подвижности носителей тока вследствие их рассеяния на ферромагнитных магнонах и других отклонениях от магнитного порядка, другие — видят изменения в энергетическом спектре носителей под влиянием обменного взаимодействия [1,2]. Кроме того, во многих моделях температура T_p , соответствующая максимуму сопротивления, совпадает с точкой Кюри T_c , что часто подтверждается экспериментально [3]. Однако ряд публикаций находится в противоречии с данным утверждением: например, в [4] T_p меньше T_c на 150 К, а в [5] разница между T_c и T_p составляет целых 200 К.

Дальнейшее накопление экспериментальных данных необходимо для уточнения механизмов электропроводности.

Предлагаемые ниже результаты получены на монокристаллах $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$ и керамике $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$. Фа-

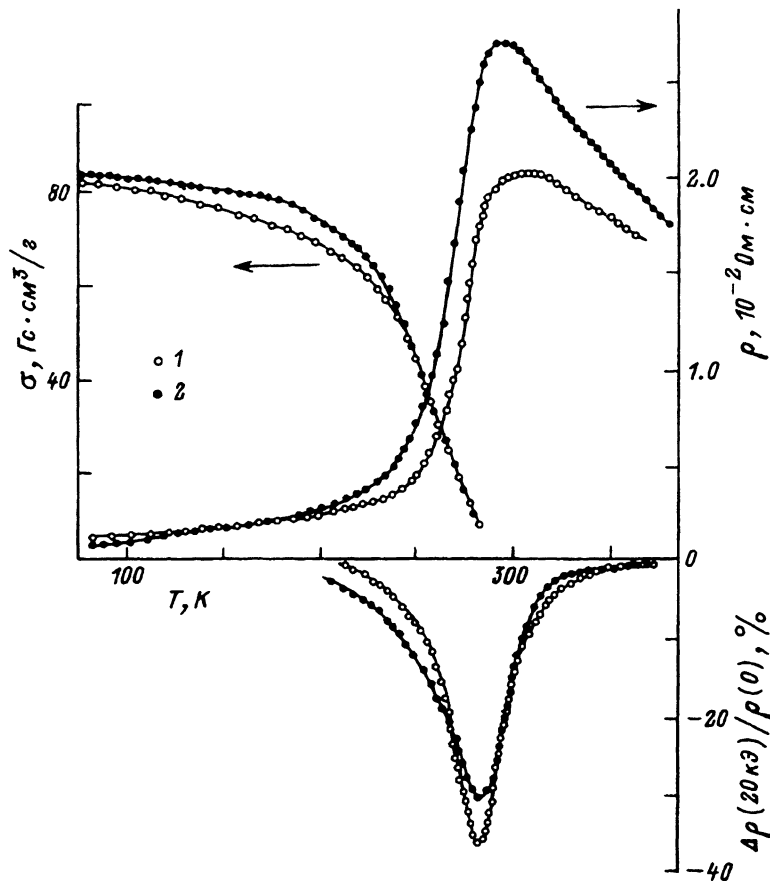


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной намагниченности σ , электросопротивления ρ и магнетосопротивления $\Delta\rho(20\text{ кЭ})/\rho(0)$ монокристаллов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (1) и $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$ (2).

зовый состав и кристаллическую структуру изучали методом рентгеновской дифрактометрии, а элементный состав — средствами рентгеновского микроанализа. Электросопротивление ρ измеряли четырехконтактным методом в интервале температур от 77 до 380 К и в магнитных полях до 20 кЭ. Намагниченность σ образцов определяли при помощи вибрационного магнетометра в том же диапазоне полей и температур.

Состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ранее исследовался на керамических (см. [6] и др.) и монокристаллических [7,8] образцах. Предлагаемые результаты восполняют отсутствующие в работе [8] данные о магнетосопротивлении тех же самых кристаллов. Состав $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$ изучался ранее только на керамиках [9,10].

О получении кристаллов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ см. [8]. Выращивание кристаллов $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$ осуществляли из раствора-расплава в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{MgF} - \text{V}_2\text{O}_5$ с молярным соотношением компонентов 0.028:0.026:0.190:0.628:0.128 путем медленного охлаждения смеси со скоростью 0.5 – 1°С/ч в интервале температур 1000 – 900°С.

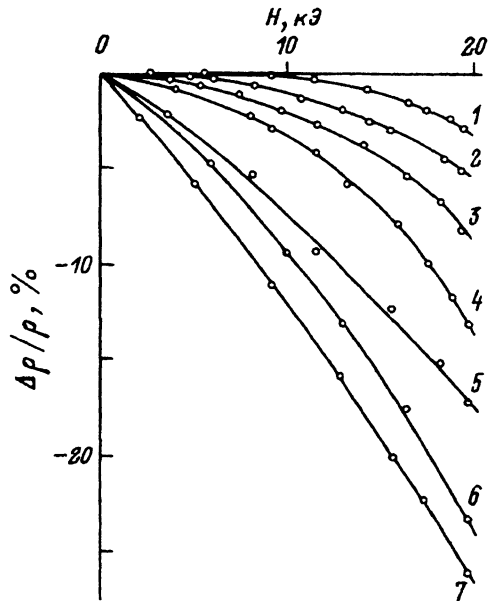


Рис. 2. Изотермы магнетосопротивления $\Delta\rho(H)/\rho(0)$ монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$.
 $T, \text{K}: 1 - 330, 2 - 317, 3 - 311,$
 $4 - 305, 5 - 249, 6 - 292, 7 - 290.$

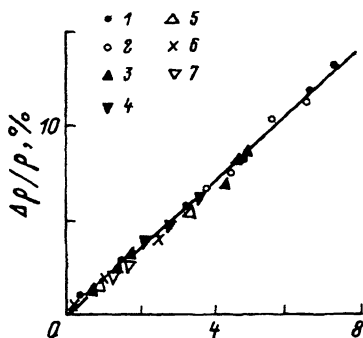


Рис. 3. Зависимость магнетосопротивления $\Delta\rho(H, T)/\rho(0, T)$ от квадрата истинной намагниченности $\sigma^2(H, T)$ монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$.
 $T, \text{K}: 1 - 305, 2 - 307, 3 - 311,$
 $4 - 315, 5 - 317, 6 - 322, 7 - 330.$

Кристаллы обоих составов обнаружили практически идентичные электрические и магнитные свойства, что говорит в пользу одного и того же механизма проводимости как для стронциевых, так и для натриевых образцов. При приближении к T_c со стороны низких температур сопротивление резко возрастает, достигая максимума в районе T_c , после чего наблюдается полупроводниковый ход $\rho(T)$ (рис. 1). Вблизи T_c наблюдается также наибольшая чувствительность ρ к напряженности внешнего магнитного поля H . При этом величина максимума $|\Delta\rho(20 \text{ кЭ})/\rho(0)|$ достигает 36%. На рис. 2 приведены изотермы магнетосопротивления. Из этого рисунка видно, что зависимость $\Delta\rho/\rho$ от H в ферромагнитной области близка к линейной, а в парамагнитной области — к квадратичной. Это согласуется и с данными, полученными ранее на манганитах различных составов [11].

Интересно отметить, что в парамагнитной области при $T \gtrsim 305 \text{ K}$ все кривые $\Delta\rho/\rho$ хорошо описываются зависимостью, характерной для ферромагнитных сплавов типа Ni-Cu, Mn-Sb и др. [12]

$$\Delta\rho(H, T)/\rho(0, T) = \alpha\sigma^2(H, T), \quad (1)$$

где $\alpha < 0$ — константа (рис. 3). Именно к такому соотношению приводит простая модель Корринги-Герритсена [13], описывающая рассеяние электронов на магнитных ионах (в [13] рассмотрены магнитные ионы с единичным магнитным моментом, но обобщение для больших моментов не составляет труда и приводит к тому же самому конечному выраже-

нию). Сопротивление в [13] описывается следующим образом:

$$\rho \sim A - B\sigma^2, \quad (2)$$

где константы $A, B > 0$ определяют зависимость сечения рассеяния носителей тока на магнитных ионах от взаимной ориентации их спинов.

В отсутствие спонтанной намагниченности из (2) следует (1), если принять $\alpha = -A/B$. В области существования спонтанной намагниченности (2) качественно объясняет как конечность «восприимчивости» магнетосопротивления $[1/\rho(0)](\partial\Delta\rho/\partial H)$ в слабых полях, так и уменьшение сопротивления в процессе охлаждения образца, однако количественные оценки на основе формулы расходятся с экспериментом. Расхождение можно равно отнести и к упрощенности модели, и к влиянию на электросопротивление температурного изменения концентрации носителей. Следует отметить, что учет последнего фактора как решающего с помощью модели Турова-Ирхина [11] в ферромагнитной области количественно лучше отражает поведение изотерм.

Керамику состава $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_9$ получали из твердых реактивов по обычной керамической технологии. Синтез производили при температуре 1100°C в течение нескольких суток.

Измерения температурной зависимости электросопротивления выявили ее крайне необычный характер (рис. 4). Вместо традиционно наблюдаемого максимума в точке Кюри или вне ее на кривой $\rho(T)$ наблюдаются два максимума сопротивления: один, небольшой, — в районе T_C ($\cong 250\text{ K}$) и другой, более высокий, — при $\cong 160\text{ K}$. Иным оказалось и поведение кривых магнетосопротивления (рис. 4,5). Так, зависимость $|\Delta\rho(20\text{ кЭ})/\rho(0)|$ от температуры, пройдя через обычный максимум (35%) в области T_C , при дальнейшем охлаждении спадает не до нуля, а лишь до по-прежнему значительной (около 25%) величины, которая далее остается практически постоянной вплоть до конца исследованного температурного интервала (77 K). Изотермы магнетосопротивления (рис. 5) в парамагнитной области ведут себя аналогично ранее рассмотренным (ср. с рис. 2), однако в ферромагнитной области в районе низкотемпературного максимума и далее, ниже по температуре, изотермы приобретают в области малых полей ($H < 1\text{ кЭ}$) участок с очень сильной зависимостью $\Delta\rho/\rho$ от магнитного поля, чего не наблюдалось на образцах без меди. В более высоких полях ($1 < H < 20\text{ кЭ}$) зависимость $\Delta\rho/\rho$ от H близка к линейной. Природа такого поведения изотерм магнетосопротивления не поддается бесспорному объяснению. В самом деле, резкий «скачок» $\Delta\rho/\rho$ в слабых полях можно было бы приписать влиянию на электросопротивление доменных процессов ($0 < H < 1\text{ кЭ}$ — область технического намагничивания). Остается, однако, неясным, почему такое же явление отсутствует на образцах без меди. Обращает на себя внимание значительная (до 12% при 77 K) величина указанного «скачка» $\Delta\rho/\rho$, что на 1–2 порядка выше, чем это обычно наблюдается (ср. [12]). Даже если все-таки связать начальные участки изотерм $\Delta\rho(H)/\rho(0)$ с доменными процессами, очевидно принципиальное отличие этих изотерм от кривых, типа изображенных на рис. 2, состоящее в сохранении высокой «восприимчивости» магнетосопротивления в области парапроцесса ($1 < H < 20\text{ кЭ}$) при $T \ll T_C$. Это указывает, что природа появления

Рис. 4. Температурные зависимости спонтанной намагниченности σ , электросопротивления ρ и магнетосопротивления $\Delta\rho(20 \text{ кЭ})/\rho(0)$ керамики $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$.

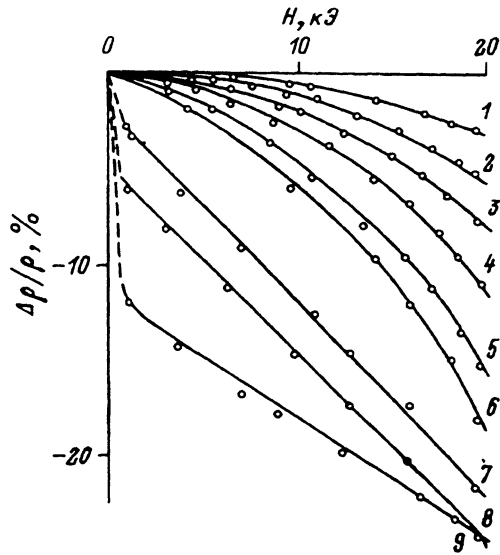
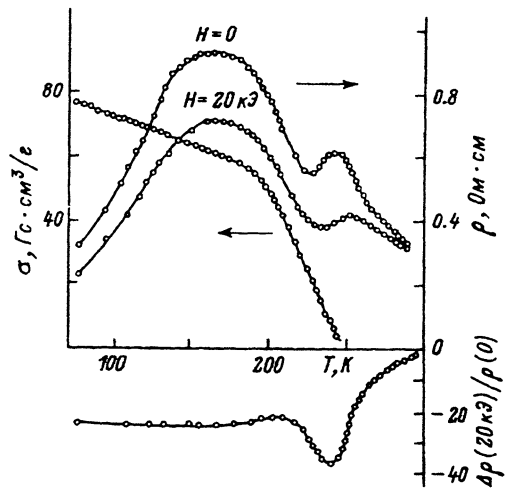


Рис. 5. Изотермы магнетосопротивления $\Delta\rho(H)/\rho(0)$ керамики $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$.
 T, K : 1 — 288, 2 — 279, 3 — 273,
 4 — 265, 5 — 261, 6 — 257,
 7 — 188, 8 — 133, 9 — 77.

низкотемпературного максимума на кривой $\rho(T)$ иная, чем высокотемпературного. Первый в отличие от второго никак не может быть объяснен снижением подвижности носителей из-за магнитного типа рассеяния (степень магнитного порядка монотонно возрастает с понижением T), а постоянно высокая величина $\Delta\rho(20 \text{ кЭ})/\rho(0)$ при низких температурах не согласуется с монотонным спаданием магнитной восприимчивости в процессе охлаждения.

Выше уже говорилось о двух различных подходах к интерпретации экспериментально наблюдаемого максимума на кривой $\rho(T)$: первый так или иначе связан с рассеянием носителей на магнитных ионах, второй — с аномальным температурным поведением концентрации носителей из-за обусловленных обменным взаимодействием изменений в их энергетическом спектре. В типичном случае (рис. 2) оба фактора могли бы действовать «синхронно» по температуре, и трудно определить, какой из них

превалирует. Данные же по керамике $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ заставляют предположить, что в данном случае упомянутые факторы действуют «асинхронно», а именно низкотемпературный максимум связан с изменением концентрации носителей, а высокотемпературный — с их рассеянием на тех или иных отклонениях от магнитного порядка.

Список литературы

- [1] Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 2. М.: Мир, 1976. 504 с.
- [2] Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 431 с.
- [3] Свирина Е.П., Португал О.Е., Карнеева С.С., Лукина М.М., Роганцева Е.Г. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 1. С. 309–311.
- [4] Перекалина Т.М., Сивоконь Т.А., Черкезян С.А., Липиньски И.Э. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 87–90.
- [5] Haupt L., Shünemann J.-W. // Solid State Commun. 1989. V. 72. N 11. P. 1093–1097.
- [6] Van Santen J.H., Jonker G.H. // Physica. 1950. V. 16. N 7. P. 599–600.
- [7] Hashimoto T., Ishizawa N., Mizutani U., Kate M. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. N 3. P. 1102–1105.
- [8] Перекалина Т.М., Липиньски И.Э., Тимофеева В.А., Черкезян С.А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3146–3148.
- [9] Бычков Г.А., Павлов В.И., Богуш А.К., Карташова Г.И. // Тез. докл. XVIII Всес. конф. по физике магнитных явлений. Калинин, 1988. С. 431–432.
- [10] Перекалина Т.М., Шапиро А.Я., Липиньски И.Э., Черкезян С.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 3. С. 681–684.
- [11] Белов К.П., Свирина Е.П., Шляхина Л.П. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 6. С. 1903–1906.
- [12] Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [13] Займан Дж. Электроны и фононы. М.: ИЛ, 1962. 488 с.

Институт кристаллографии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
2 ноября 1992 г.