

Проводимость манганитов $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ в магнитном поле в интервале температур 78–300 К

© Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.Т. Мелех

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Baikov.solid@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 19 июля 2006 г.)

Исследована проводимость семейства сплавов $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.5$ и 0.67) в магнитном поле до 0.6 Т в интервале температур $78\text{--}300\text{ К}$. Фазовый переход полупроводник–металл наблюдается у неотожженных образцов с $x = 0.5$ и у отожженных и неотожженных образцов с $x = 0.67$. Эффект отрицательного гигантского магнитосопротивления проявляется у всех образцов. Впервые измерена температурная зависимость этого эффекта, а при 78 К — зависимость сопротивления от магнитного поля и ход изменения магнитосопротивления со временем. Некоторые образцы проявляют свойства спинового стекла и „жесткого“ ферромагнетика. Воспроизводимость результатов исследованных образцов зависит от предыстории образцов: условий отжига и магнитных воздействий.

PACS: 75.47.Gk, 75.47.Lx, 81.40.Rs

Изучение твердых растворов манганитов щелочно-и редкоземельных элементов типа $\text{La}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_{3-\alpha}$, магнитные свойства которых определяются атомами Mn с незаполненной $3d$ -оболочкой, показало ведущую роль валентности ионов марганца в эффекте гигантского отрицательного магнитосопротивления (ГМС), которое возникает именно при наличии определенного соотношения разновалентных ионов марганца ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 2 : 1$; $x = 0.33$) (см., например, [1]). Формирование этого соотношения ионов Mn обычно достигается путем замещения трехзарядных редкоземельных ионов, например La^{3+} , двухзарядными щелочно-земельными ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Гораздо реже применяется не менее эффективный способ регулирования соотношения разновалентных ионов Mn путем варьирования кислородной нестехиометрии (α) [2,3]. Соотношение между разновалентными ионами Mn определяет не только эффект ГМС, но и температуру фазового перехода полупроводник–ферромагнитный металл (далее ПМ-переход), а также величину и характер проводимости. Таким образом, регулирование соотношения щелочно-земельный элемент/редкоземельный элемент и/или кислородной нестехиометрии, т.е. величин x и α , является способом управления магнитными и электрическими свойствами манганитов. В этом аспекте особый интерес вызывают также манганиты, содержащие церий в перовскитной позиции А, занимаемой в манганитах редкоземельными ионами, т.е. составы $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$. Дело в том, что в отличие от манганитов, где наблюдается эффект ГМС и редкоземельные ионы всегда трехвалентны, ионы церия в зависимости от химического состава соединения, температуры и внешних условий, например парциального давления кислорода, могут иметь валентность от $+3$ до $+4$. Понятно, что появление новой системы „магнитных“ ионов Ce с незаполненной $4f$ -оболочкой и валентностью $+4$ приведет к изменению свойств манганита.

В работе Мелеха и др. [4] впервые проведено систематическое исследование проводимости системы сплавов $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.15, 0.33, 0.40, 0.50$ и 0.67). Кроме того, в этой же работе приведены результаты исследования валентности ионов Ce методом сдвига рентгеновских линий. Было показано, что действительно средняя валентность церия существенно отклоняется от значения $+3$ в синтезированных методом высокочастотного плавления сплавах состава $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$. Для составов с $x = 0.5$ и 0.67 наблюдался переход металл–полупроводник, а также сообщалось об эффекте ГМС для одного из образцов при комнатной температуре. Естественно, что сам по себе этот факт представляет определенный интерес для физики манганитов. В то же время в [4] практически отсутствуют данные о магнитных свойствах исследованных материалов. Интересен также факт корреляции между электрическими и магнитными свойствами изученных в [4] материалов перовскитной структуры и долей примесной флюоритной фазы в них.

В настоящей работе исследовались поликристаллические сплавы $\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Ce}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$. Все образцы были изготовлены методом прямого высокочастотного плавления в „холодном тигле“. Образцы „как приготовлено“ далее будут называться неотожженными, а прошедшие дополнительный отжиг на воздухе при 800°С — отожженными.

1. $\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

Образцы с $x = 0.5$ различаются по физическим свойствам в зависимости от постсинтетической истории. Неотожженные образцы обнаруживают фазовый ПМ-переход, тогда как для отожженных образцов в отличие от работы [4] ПМ-переход не выявлен. В то

же время эффект ГМС наблюдается для обоих типов образцов.

На рис. 1 приведена температурная зависимость сопротивления отожженного и неотожженного образцов. При температурах 300–200 К сопротивление меняется по закону $\exp(\varepsilon_0/kT)$ с $\varepsilon_0 = 0.16$ eV. При дальнейшем понижении температуры температурная зависимость сопротивления у неотожженных и отожженных образцов различна. Неотожженные образцы проявляют ПМ-переход при 112 К. У отожженных образцов обнаруживается плато, а затем дальнейшее увеличение сопротивления согласно зависимости $\exp(\varepsilon_0/kT)$, но с $\varepsilon_0 = 0.07$ eV. На рис. 2 представлен температурный ход магнитосопротивления $(R_0 - R_H)/R_0$ (R_0 — сопротивление образца в отсутствие внешнего магнитного поля, а R_H — при включении магнитного поля). Для неотожженных образцов максимум R_H близок к температуре ПМ-перехода (112 К), а для отожженного образца максимум R_H соответствует температуре середины плато

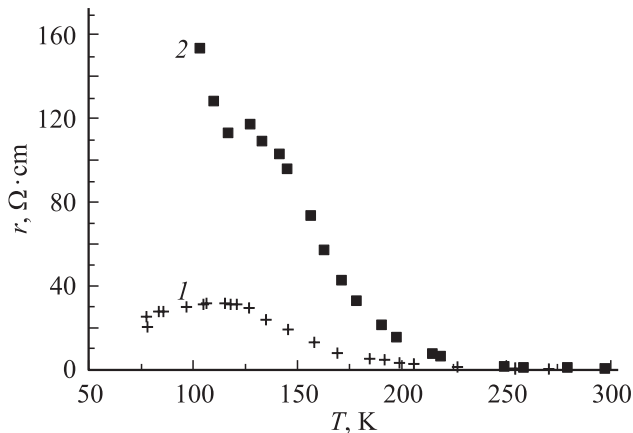


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления образцов $Ce_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. 1 — неотожженный образец, 2 — отожженный.

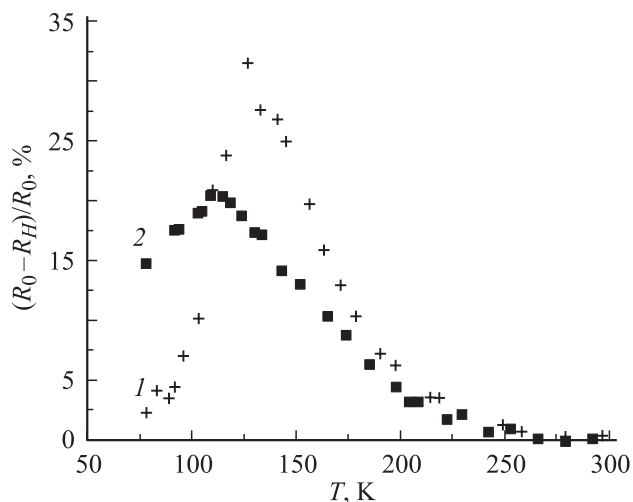


Рис. 2. Температурная зависимость магнитосопротивления образцов $Ce_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. 1 — отожженный образец, 2 — неотожженный.

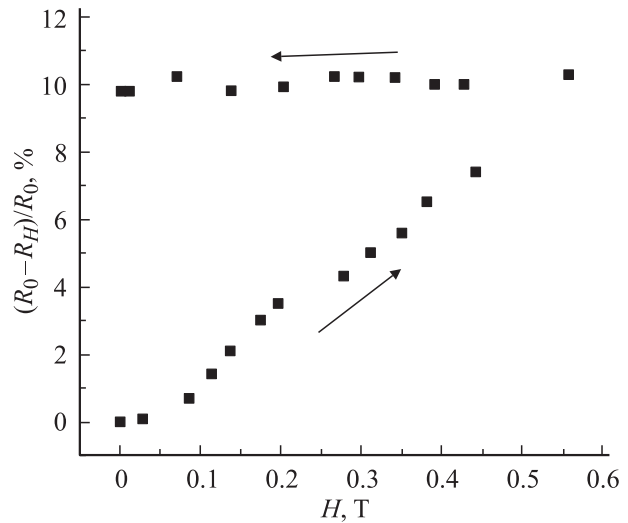


Рис. 3. Магнитосопротивление отожженного образца $Ce_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ как функция магнитного поля при 78 К. Стрелки показывают ход изменения магнитного поля.

около 130 К. При дальнейшем понижении температуры магнитосопротивление падает. При температурах, меньших температуры ПМ-перехода эффекты ГМС обусловлены в поликристаллических образцах спин-зависимым туннелированием между границами зерен.

При 78 К измерено магнитосопротивление отожженного образца как функция магнитного поля при изменении H от 0 до 0.6 Т и обратно (рис. 3). Отметим, что в данном случае при охлаждении до азотной температуры магнитное поле не включалось. Ход изменения магнитосопротивления в зависимости от магнитного поля обнаруживает большой гистерезис. Подобные результаты получены в работе [5], где в случае поликристаллических образцов установлен сходный характер зависимости ГМС и намагненности от магнитного поля. Там же приведена формула, связывающая магнитосопротивление и намагненность в случае спин-поляризованного туннелирования между границами зерен,

$$(R_0 - R_H)/R_0 = -IP/4kT\{m^2(H, T) - m^2(0, T)\},$$

где I — обменная константа, P — электронная поляризация, m — намагненность. Поэтому можно полагать, что в нашем случае зависимость магнитосопротивления от H дает информацию о намагненности образца. Действительно, практически полное сохранение уменьшенного значения сопротивления после снятия магнитного поля свидетельствует о том, что намагненность практически полностью сохранилась, т.е. отожженный $Ce_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ является „жестким“ ферромагнетиком. Наличие заметных гистерезисных явлений для семейства $Ce_{1-x}Sr_xMnO_3$ затрудняет получение воспроизводимых результатов. На рис. 4 показано сопротивление отожженного образца при охлаждении от комнатной до азотной температуры (когда образец впервые помещался

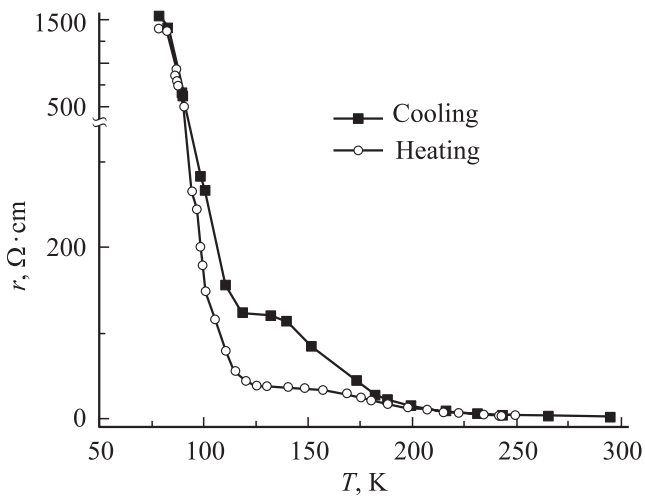


Рис. 4. Сопротивление отожженного образца $\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при охлаждении до 78 К и последующем отогреве до комнатной температуры. При 78 К образец находился в магнитном поле $H = 0.6 \text{ T}$.

в магнитное поле 0.6 Т), а затем при нагреве до 300 К. Видно, что намагничивание образца при азотной температуре существенно уменьшает его сопротивление, которое в процессе отогрева возвращается к прежнему значению примерно при температуре 200 К. Если магнитное поле не включать вообще, кривые охлаждения и нагрева практически совпадают. Если в процессе охлаждения образец был в магнитном поле, наблюдается более узкая петля гистерезиса. Неотожженные образцы $\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ заметных гистерезисных явлений не обнаруживают, т.е. являются „мягкими“ ферромагнетиками.

При проведении предварительных исследований системы $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ с $0.2 < x < 0.67$ выяснилось, что образцы $\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ являются пограничными относительно наличия (отсутствия) ПМ-перехода при понижении температуры. Вероятно, поэтому малейшие вариации состава и условий отжига могут существенно изменить свойства материала. Именно по этой причине отожженные образцы вместо ПМ-перехода (как в работе [4]) обнаруживают переход парамагнитный полупроводник–ферромагнитный полупроводник, что подтверждается характером зависимости магнитосопротивления от температуры.

2. $\text{Ce}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$

Для состава с $x = 0.67$ фазовый ПМ-переход и отрицательное магнитосопротивление наблюдаются у всех образцов независимо от постсинтетической истории. Образцы этой группы ($\text{Ce}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ по составу, заложеному в тигель для плавления) обнаруживают ПМ-переход в интервале температур 160–190 К и эффект ГМС. Различие температур фазового перехода

обусловлено предысторией образцов: условиями (длительность, газовая среда) и температурой отжига. Максимум магнитосопротивления достигает 25% и сдвинут в сторону низких температур на 25–30 градусов относительно температуры ПМ-перехода (см., например, рис. 5). Интересно, что неотожженные образцы проявляют заметный гистерезис. На рис. 6 приведены результаты измерения магнитосопротивления образцов $\text{Ce}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ при 78 К как функции времени (до 78 К магнитное поле не включалось). Отожженные образцы заметных гистерезисных явлений не обнаруживают и после снятия магнитного поля практически возвращаются к прежнему значению R . Сопротивление неотожженных образцов после выключения H возвращается к прежнему значению не сразу; испытывает скачок в момент выключения, сопротивление затем очень медленно приближается к исходному значению. Поскольку эффект магнитосопротивления пропорционален намагниченности образца,

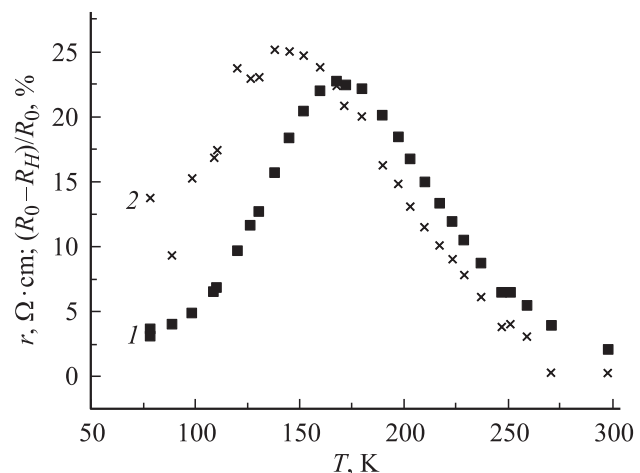


Рис. 5. Температурная зависимость сопротивления и магнитосопротивления неотожженного образца $\text{Ce}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$. 1 — сопротивление, 2 — магнитосопротивление.

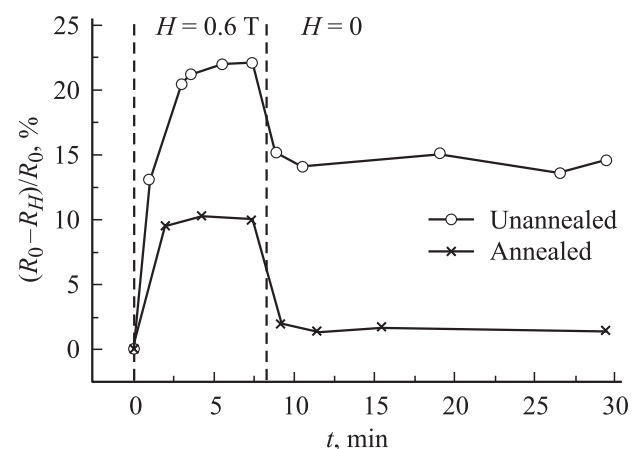


Рис. 6. Временная зависимость магнитосопротивления образцов $\text{Ce}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ при включении и выключении магнитного поля $H = 0.6 \text{ T}$. $T = 78 \text{ K}$.

график на рис. 6 очень напоминает зависимость от времени намагниченности спинового стекла [6]. Возможно, что неотожженные образцы $Ce_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ при охлаждении претерпевают переход в состояние спинового стекла.

3. Образцы с уменьшенным содержанием кислорода $Ce_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{3-\alpha}$ ($\alpha = 0.05$ и 0.10)

При извлечении кислорода температура фазового перехода смещается (как и у систем $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3-\alpha}$ [2] и $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{3-\alpha}$ [3]) в сторону более низких температур (соответственно до 125 и 109 К). Магнитосопротивление $(R_0 - R_H)/R_0$ плавно растет по абсолютной величине от нулевого значения при 300 К до величины 30% при 78 К. Очевидно, что ввиду пониженной температуры ПМ-перехода в исследованном температурном интервале 300–78 К максимум магнитосопротивления не был достигнут.

В заключение перечислим основные результаты работы.

1) Образцы сплавов $Ce_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ и $Ce_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ в зависимости от состава и тепловой обработки обнаруживают ПМ-переход в интервале температур от 190 до 110 К.

2) Наличие второй системы магнитных атомов Се с переменной валентностью делает систему манганитов церия чрезвычайно чувствительной к внешним воздействиям, что, в частности, проявляется в различии свойств образцов одного и того же состава (например, в проявлении свойств спинового стекла и „жесткого“ ферромагнетика).

Список литературы

- [1] Y. Tokura, Y. Tomioka. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
- [2] Е.И. Никулин, Ю.М. Байков, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров, Ю.П. Степанов. *ФТТ* **44**, 881 (2002).
- [3] Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров. *ФТТ* **46**, 2018 (2004).
- [4] Б.Т. Мелех, Ю.Н. Филин, Н.Ф. Картенко, В.И. Бахарев, В.В. Попов, Ю.М. Байков, В.А. Шабуров, А.Е. Совестнов, Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис. Тр. 5-ой Междунар. конф. „Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение“. ВНИИСИМС, Александров (2001). Т. 1. С. 351.
- [5] H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, N.P. Ong, V. Batlogg. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996).
- [6] В. Кинцель. *УФН* **152**, 123 (1987).