

Переход изолятор–металл в соединениях $\text{Eu}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$), индуцируемый магнитным полем

© Я.М. Муковский, А.М. Ионов

Московский государственный институт стали и сплавов,
117935 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 8 декабря 1997 г.)

Исследованы температурные $R(T)$ и полевые $R(H)$ зависимости электросопротивления соединений $\text{Eu}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) в интервале температур 4.2–200 К в магнитных полях до 14 Т. Выше температуры антиферромагнитного (АФ) перехода T_a зависимость $R(T)$ носит полупроводниковый характер. Приложение магнитного поля H , превышающего некоторое критическое значение H_c , изменяет характер зависимости $R(T)$ соединения $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ на металлический ($dR/dT > 0$). При $T < T_a$ и $H < H_c$ наблюдались скачки сопротивления, свидетельствующие о неустойчивости образовавшегося электронного состояния вследствие конкуренции между зарядовым и спиновым упорядочением ионов Мо различной валентности.

Соединения манганитов редкоземельных элементов (РЗЭ), легированных элементами 2 группы, $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_{3+\delta}$, где A — РЗЭ, A' — Ca, Sr, Ba, Pb, обладающие эффектом гигантского магнетосопротивления (ГМС), привлекли к себе в последнее время внимание не только вследствие их возможного широкого применения, но и благодаря многообразию различных других физических эффектов, которые сопровождают или обуславливают эффект ГМС.

Эти соединения имеют структуру перовскита, в которой атомы Mn занимают позиции B и находятся в октаэдрическом окружении кислорода, атомы A и A' располагаются в позициях A между октаэдрами. Атомы Mn в этих соединениях имеют смешанную валентность, отношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ зависит от легирования элементов A' и от реального содержания кислорода ($3 + \delta$). Соотношение ионных радиусов составляющих элементов, выражаемое фактором толерантности $t = d_{\text{A-O}}/\sqrt{2}d_{\text{Mn-O}}$, где $d_{\text{A-O}}$ — среднее расстояние между ионами A , A' и O, $d_{\text{Mn-O}}$ между Mn^{3+} , Mn^{4+} и O, определяет стабильность структуры перовскита и силу и направленность связей Mn–O [1,2]. В соединениях с $t > 0.91$ и с $0.15 < x < 0.5$ при охлаждении наблюдается переход в ферромагнитное (ФМ) состояние [3,4] с изменением характера проводимости от полупроводникового к металлическому. В соединениях с $t < 0.91$ или с $x < 0.15$ обычно наблюдается переход в антиферромагнитное (АФ) состояние, при этом тип температурной зависимости проводимости остается активационным.

Хотя этот класс соединений изучается довольно давно [1], и было дано качественное объяснение причин изменения характера температурной зависимости проводимости при переходе соединения в ФМ-состояние на основе теории двойного обмена [5,6], более детальное изучение свойств этих соединений в дальнейшем показало, что такое объяснение является неполным, в частности, один лишь ФМ-переход не может количественно обеспечить наблюдаемое изменение проводимости [7]. В последнее время обнаружено, что ФМ-переход сопровождается структурным переходом [8,9].

Аномально сильное влияние довольно слабых магнитных полей на сопротивление этих соединений при довольно высоких температурах ($\Delta R/R(H) = 17\%$ в поле 1 кОе при $T = 190$ К [10], или $\Delta R/R(H) = 60\%$ в поле 1.3 кОе при $T = 100$ К [11] для соединения $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) также количественно не описывается простой моделью двойного обмена [5,6].

При исследовании соединений $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [4], $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [12] при охлаждении наблюдался переход парамагнитный изолятор–ФМ-металл при $t > 0.91$ и переход в состояние ФМ-изолятора или в состояние спинового стекла [4] при $t < 0.91$. В соединении $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, являющимся изолятором во всем температурном интервале, под воздействием магнитного поля происходит падение величины сопротивления на 8–10 порядков [13].

Представляет интерес изучение свойств соединений на основе других, ранее не исследованных, РЗЭ, в частности, обладающих собственными магнитными моментами, обусловленными $4f$ состояниями ионов A , которые также могут проявлять в соединениях валентность, отличную от +3.

В настоящей работе нами изучались поведение температурной $R(T)$ и полевой $R(H)$ зависимостей электросопротивления и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ соединений $\text{Eu}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$, где A — Ca, Sr, в магнитных полях до 14 Т.

Обнаружено, что эти соединения испытывают магнитное превращение, при котором изменяется характер температурной зависимости сопротивления. Приложение внешнего магнитного поля при температурах ниже температуры магнитного превращения в соединении $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ приводит к значительному падению сопротивления.

1. Методика эксперимента

Керамические образцы $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ получали спеканием синтезированного ранее порошка этих соединений при $T = 1300^\circ\text{C}$

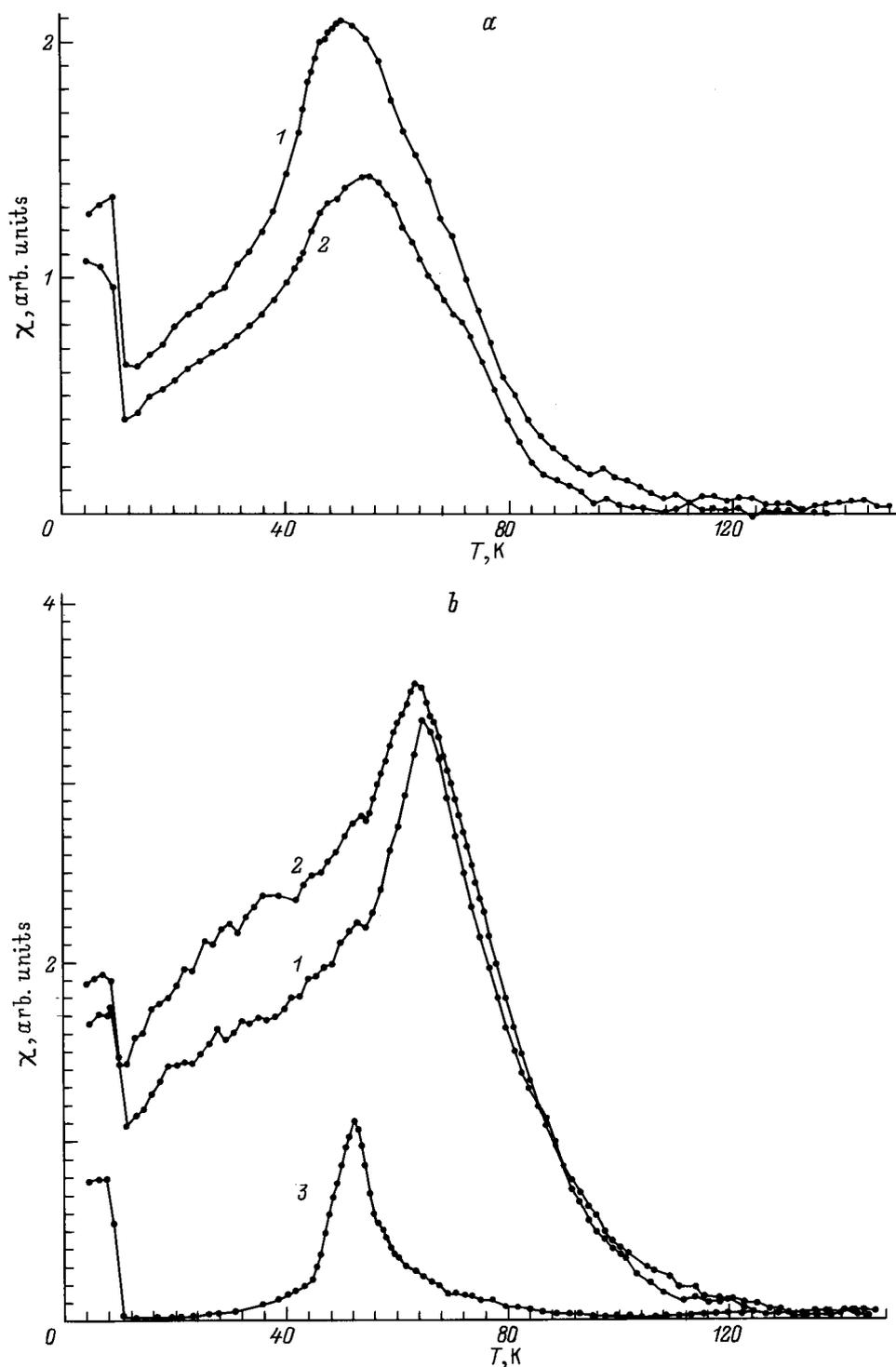


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ образцов соединений $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (a) и $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (b). 1 — исходное состояние, 2 — отжиг в кислороде, 3 — отжиг в вакууме.

на воздухе в течение 12 часов с промежуточным перетиранием и спеканием при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. В последствие образцы подвергали дополнительной выдержке в вакууме при $T = 1300^\circ\text{C}$ 12 часов или в кислороде при $T = 800^\circ\text{C}$ 48 часов. По данным рентгеновского анализа,

образцы имели искаженную структуру перовскита с примесью фаз исходных компонентов в количестве менее 5%.

Измерение сопротивления производилось по четырехзондовой схеме; измерение магнитной восприимчивости — модуляционным методом.

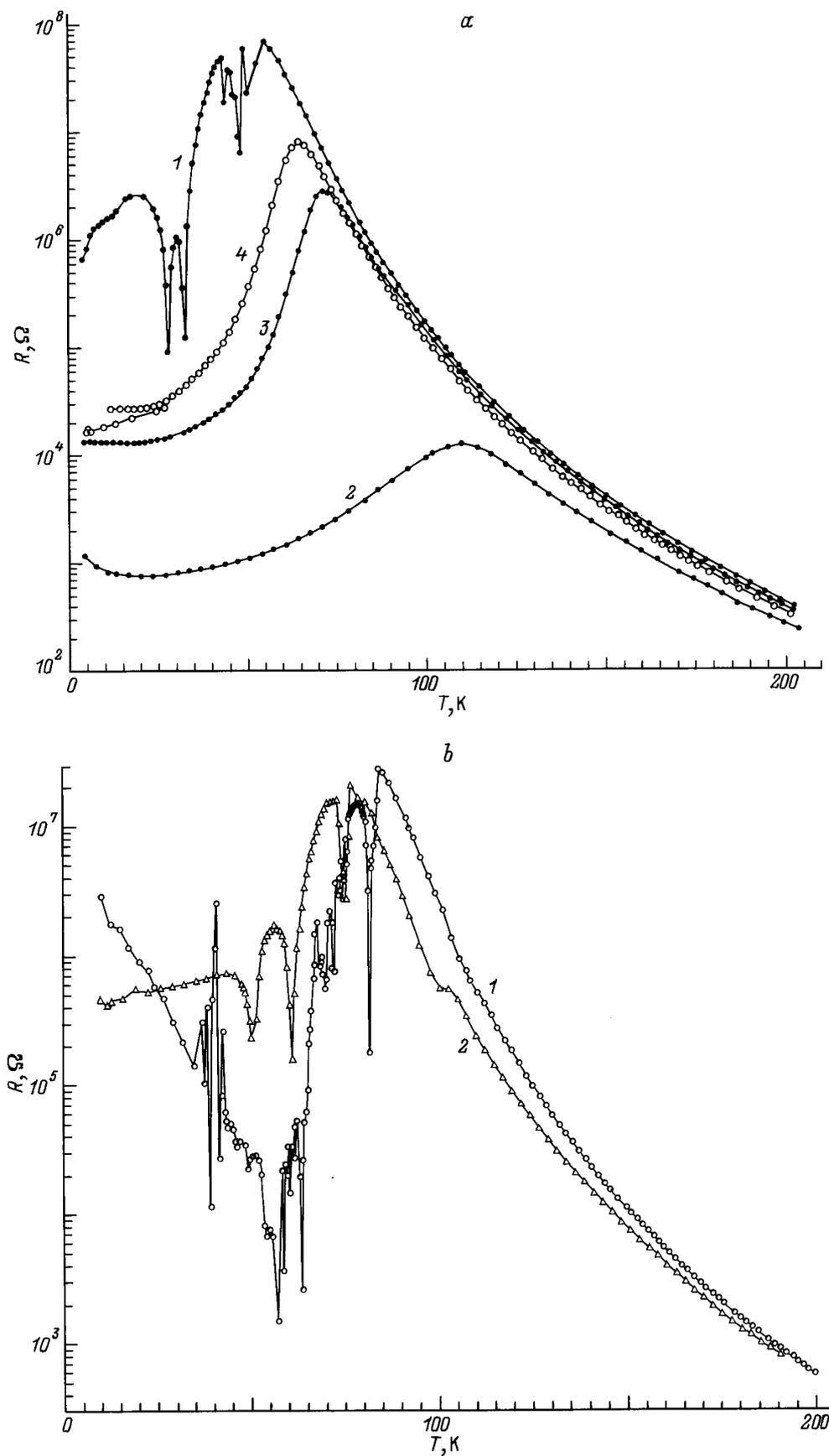


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления $R(T)$ образцов соединений $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (a) и $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (b). H (T): a): 1 — 0 (охл.), 2 — 14 (нагр.), 3 — 3 (охл.), 4 — 1.7 (нагр.); b): 1 — 0 (охл.), 2 — 11 (охл.).

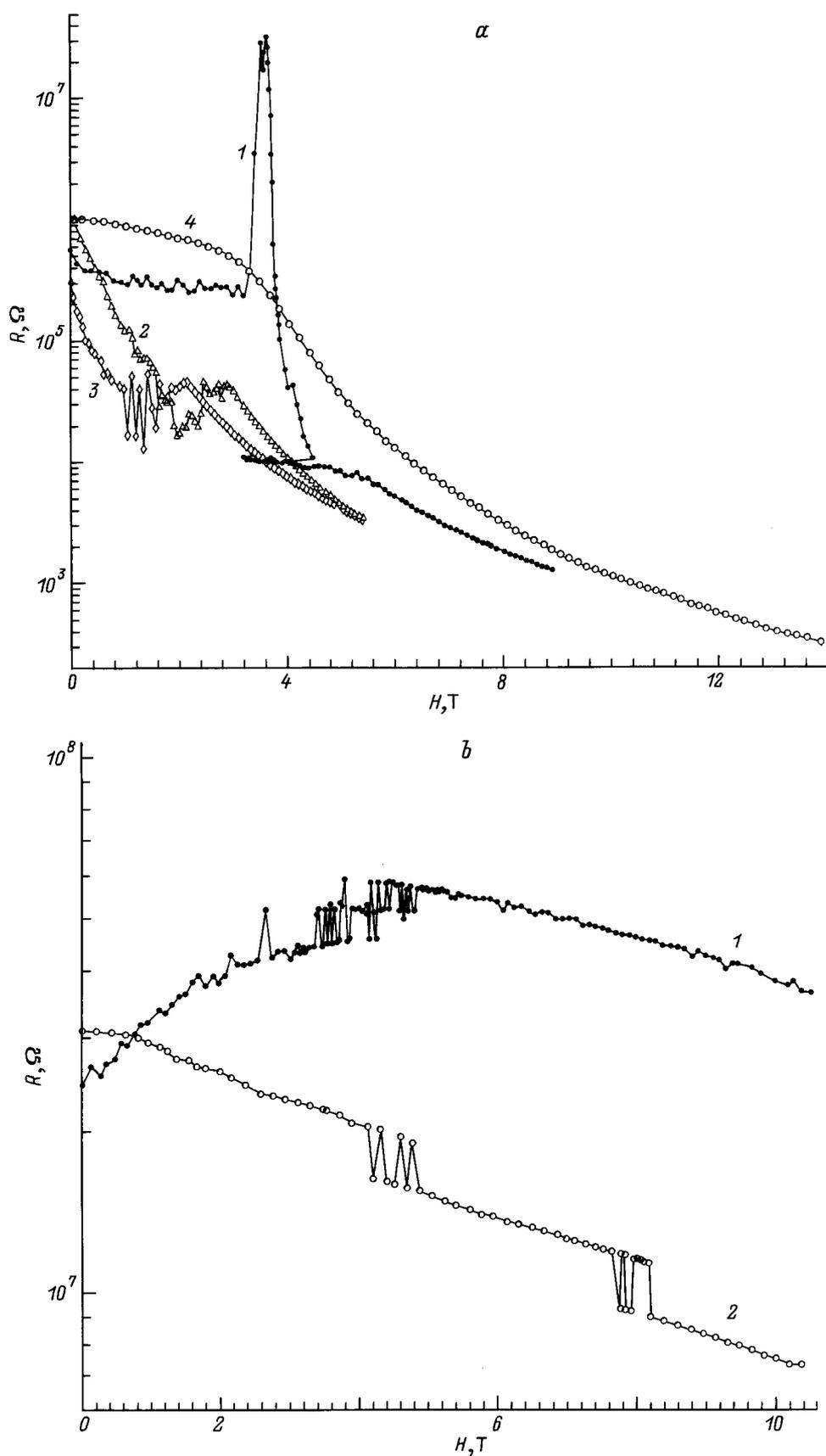


Рис. 3. Полевые зависимости сопротивления $R(H)$ образцов соединений $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (a) и $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (b). T (K): a) 1 — 4.2 (увелич. H), 2 — 41 (увелич. H), 3 — 41 (уменьш. H), 4 — 77 (увелич. H); b) 1 — 84 (увелич. H), 2 — 87 (уменьш. H).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На зависимостях $\chi(T)$ образцов наблюдается АФ-переход в интервале температур $T_a = 40\text{--}60\text{ К}$ и скачок восприимчивости при $T < 10\text{ К}$, по всей вероятности, соответствующий ферромагнитному переходу (рис. 1).

В исходном состоянии температурная зависимость сопротивления $R(T)$ всех образцов в отсутствие магнитного поля имеет активационный характер при температурах выше T_a (рис. 2). При $T < T_a$ сопротивление падает, причем в области $\sim 20\text{ К} < T < T_a$ наблюдались резкие скачки сопротивления, свидетельствующие о неустойчивости образовавшегося состояния. Отжиг образцов в вакууме приводит к значительному росту сопротивления, что делало невозможным проведение низкотемпературных измерений $R(T)$. АФ-переход при этом смещается к более низким температурам и становится более выраженным (рис. 1, *b*). Отжиг в кислороде приводит к незначительному уменьшению сопротивления (и энергии активации при $T > T_a$) и к некоторому размытию АФ-перехода (рис. 1).

Приложение магнитного поля H приводит к падению сопротивления как ниже, так и значительно выше T_a (рис. 2). При $H > H_c$ (где H_c — некоторое критическое значение магнитного поля, при котором исчезают неустойчивости на $R(T)$ ниже T_a) для соединения $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ зависимость $R(T)$ приобретает металлический ($dR/dT > 0$) характер (рис. 2, *a*). Увеличение H ведет к дальнейшему уменьшению сопротивления, таким образом, что в поле 14 Т при $T = 50\text{ К}$ отношение сопротивлений $R(0)/R(14)$ достигает 10^5 (однако, при $H = 14\text{ Т}$ ниже 10 К наблюдался участок с $dR/dT < 0$ (кривая 2 на рис. 2, *a*). На полевых зависимостях $R(H)$ при $T < T_a$ также, как и на $R(T)$ наблюдаются скачки сопротивления (рис. 3).

Низкотемпературное состояние в магнитном поле "замораживается", при этом зависимость $R(T)$ при $H > H_c$ является обратимой при достижении этого состояния из высокотемпературной ($T > T_a$) области, при изменении H в низкотемпературной области наблюдается гистерезис $R(T)$ (рис. 2, *a*).

Для соединения $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ критическое значение магнитного поля не было достигнуто, таким образом, $H_c > 11\text{ Т}$, однако, скачки сопротивления в области неустойчивости при $H = 11\text{ Т}$ приобрели более упорядоченный характер (рис. 2, *b*). Падение сопротивления в магнитном поле для этого соединения значительно меньше, чем для $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (рис. 2, *a*).

Поведение $R(T)$ при $H > H_c$ соединения $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ в значительной степени похоже на поведение $R(T)$ соединения $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [12,13]. Можно предполагать, что в исследуемых соединениях в АФ-состоянии имеется ФМ-составляющая (АФ — переход типа "Spin Canted"), что приводит к проявлению механизма двойного обмена при $T < T_a$. Приложение магнитного поля приводит к усилению поляризации

спиновой системы и, возможно, при $H > H_c$ к полностью поляризованному ФМ-состоянию. В отличие от соединений на основе Pr наблюдавшееся в исследуемых соединениях падение сопротивления ниже T_a в отсутствие внешнего магнитного поля может быть из-за отсутствия зарядового упорядочения имеющего место в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [12]. Скачки сопротивления в области неустойчивости ($20\text{ К} < T < T_a$) в $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ могут быть как следствием конкуренции между зарядовым и спиновым упорядочением, так и возможной неоднородности исследуемых образцов, в том числе с наличием магнитно разупорядоченных областей (состояния спинового стекла, обнаруженного в соединении $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [4]), при этом в поведении $R(T)$ могут проявляться эффекты перколяции. Наблюдавшийся рост сопротивления при $H = 14\text{ Т}$ ниже 10 К для $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ может быть проявлением взаимодействия носителей заряда с магнитными моментами Eu.

Более полное выяснение природы процессов, происходящих в $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, может дать начатое нами исследование совершенных монокристаллических образцов этих соединений, в том числе их нейтронографический анализ в магнитном поле.

Авторы выражают благодарность Г.К. Струковой за помощь в приготовлении образцов и А.Е. Ковалеву за помощь в проведении измерений в высоких магнитных полях.

Настоящая работа частично выполнена за счет финансирования по грантам № 95-0-7.4-142 в области фундаментального естествознания Гособразованию РФ и № 95-1.14 Госпрограммы 012 "Поверхностные атомные структуры".

Список литературы

- [1] G.H. Jonker, J.H. van Santen. *Physica* **16**, 3, 337 (1950).
- [2] J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **100**, 2, 564 (1955).
- [3] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 5, 914 (1995).
- [4] J.M. de Teresa, M.R. Ibarra, J. Garcia. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 18, 3392 (1996).
- [5] C.Zener. *Phys. Rev.* **82**, 3, 675 (1951).
- [6] P.W. Anderson, H. Hasegawa. *Phys. Rev.* **100**, 2, 675 (1955).
- [7] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 25, 5144 (1995).
- [8] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, P.E. Shiffer, A.P. Ramirez. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 24, 4488 (1995).
- [9] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura. *Science* **270**, 961 (1995).
- [10] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen. *Science* **264**, 413 (1994).
- [11] V.A. Kozlov, Ya. Mukovskii, A.M. Ionov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **10/11**, 13 (1995).
- [12] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, Y. Tokura. *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 4, 1043 (1996).
- [13] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura. *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, 10, 3626 (1995).