

# Магнитное упорядочение и магниторезистивный эффект в перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Me}_y)\text{O}_3$ ( $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Mg}$ )

© И.О. Троянчук, Д.А. Ефимов, Д.Д. Халявин, Н.В. Пушкарев, Р. Шимчак

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

E-mail: troyan@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 13 апреля 1999 г.)

Получены и исследованы перовскиты  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}(\text{Mn}_{1-y}\text{Nb}_y)\text{O}_3$ . Показано, что замещение марганца немагнитными ионами ниобия ведет к переходу из металлического в диэлектрическое состояние вследствие уменьшения количества разновалентных ионов марганца. Несмотря на высокое удельное сопротивление, ниобийсодержащие перовскиты показывают большой магниторезистивный эффект и ферромагнитное упорядочение. Небольшие добавки ионов  $\text{Nb}^{5+}$  в  $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{MnO}_3$  индуцируют переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние, тогда как замещение марганца на  $\text{Mg}^{2+}$  стабилизирует антиферромагнитное состояние. Предполагается, что в диэлектрических кристаллах ферромагнетизм обусловлен положительным сверхобменом  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ , а магниторезистивный эффект возникает вследствие межгранульного переноса поляризованных по спину носителей заряда и подавления внешним полем магнитных неоднородностей вблизи  $T_C$ .

Открытие эффекта "колоссального магнитосопротивления" (КМС) резко стимулировало интерес к манганитам со структурой перовскита. Эти соединения проявляют весьма интересную связь между магнетизмом, зарядовым упорядочением и электрическим транспортом. Переход металл-диэлектрик вблизи температуры Кюри в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$  долгое время, начиная с 1950 г., интерпретируется в рамках модели "двойного обмена", в которой электропроводность и ферромагнитное упорядочение тесно связаны [1]. В последнее время предпринимаются попытки модификации теории двойного обмена [2-4], чтобы учесть ряд новых фактов. В работах Нагасава подчеркивается роль магнитных примесей в КМС-эффекте [5,6]. Величина "двойного обмена" регулируется отношением количества ионов  $\text{Mn}^{4+}$  к  $\text{Mn}^{3+}$ . В рамках концепции двойного обмена при уменьшении концентрации  $\text{Mn}^{4+}$  система должна переходить в антиферромагнитное диэлектрическое состояние, как это и наблюдается в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  по мере уменьшения количества ионов стронция. Другой путь уменьшения концентрации

разновалентных ионов марганца связан с внедрением в решетку на место ионов марганца других ионов, более высокой валентности, например ионов ниобия. Эти ионы в перовскитной решетке манганитов имеют окислительное состояние  $\text{Nb}^{5+}$ , так как синтез  $\text{Nb}^{4+}$ -содержащих перовскитов приводят в сильно восстановительных условиях, не совместимых со стабильностью перовскитов типа  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Ионы магния в оксидах находятся всегда в двухвалентном состоянии. Введение их в решетку манганитов должно привести к увеличению среднего окислительного состояния марганца. В этой работе проведено исследование влияния ионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на магнитные и электрические свойства манганитов.

## 1. Эксперимент

Образцы получены из стартовых материалов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  чистоты не менее 99.99%. Исходные компоненты смешивались в стехиометрическом отношении. Синтез проведен при  $1550^\circ\text{C}$  на воз-

Параметры кристаллической решетки

Состав	Тип решетки	<i>a</i>	<i>c</i>	$\alpha$	<i>V</i>
$\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{MnO}_3$	Тетрагон.	3.848	3.878		57.789
$\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{Mn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	Тетрагон.	3.843	3.879		57.282
$\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{Mn}_{0.975}\text{Nb}_{0.025}\text{O}_3$	Тетрагон.	3.863	3.877		57.820
$\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{Mn}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$	Куб.	3.877			58.309
$\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$	Куб.	3.911			59.808
$\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{Mn}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$	Куб.	3.939			61.101
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$	Ромбоэдр.	3.890		90.404	58.837
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3^*$	Куб.	3.927			60.555
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$	Ромбоэдр.	3.923		90.257	60.376
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$	Куб.	3.929			60.655
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3^*$	Куб.	3.949			61.582

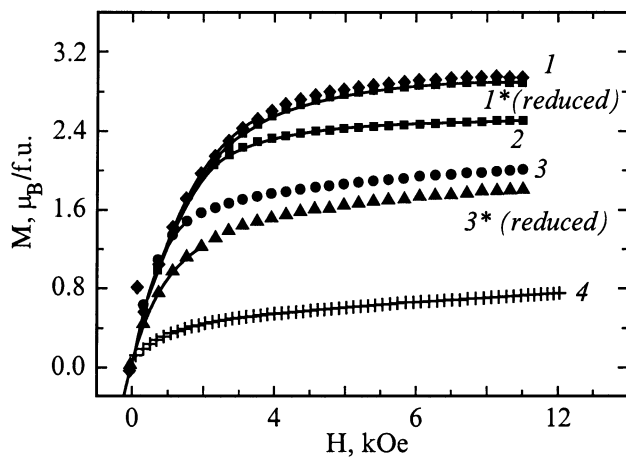
\* — восстановленный.

духе в течение 2 часов. Высокая температура синтеза необходима для получения плотной керамики хорошего качества. Образцы охлаждались со скоростью  $200^\circ\text{C}$  в час. Некоторые образцы были отожжены при  $800^\circ\text{C}$  в вакууме  $10^{-5}$  atm., чтобы минимизировать содержание ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Рентгенофазовый анализ не выявил следов посторонних фаз. Параметры элементарных ячеек приведены в таблице. Объем элементарных ячеек ниобийсодержащих перовскитов значительно больше объема элементарных ячеек соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с соответствующим содержанием стронция. Это обусловлено тем, что ионный радиус  $\text{Nb}^{5+}$  больше ионного радиуса  $\text{Mn}^{4+}$ .

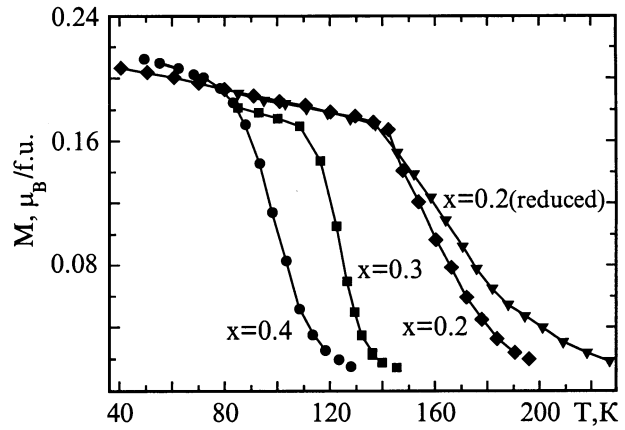
Магнитные измерения выполнены на вибрационном магнитометре Foner в полях до 15 кОе. Измерения в полях до 50 кОе были выполнены на магнитометре СКВИД. Электропроводность измерялась четырехзондовым методом. Контакты формировались путем ультразвукового нанесения индия.

## 2. Результаты и обсуждение

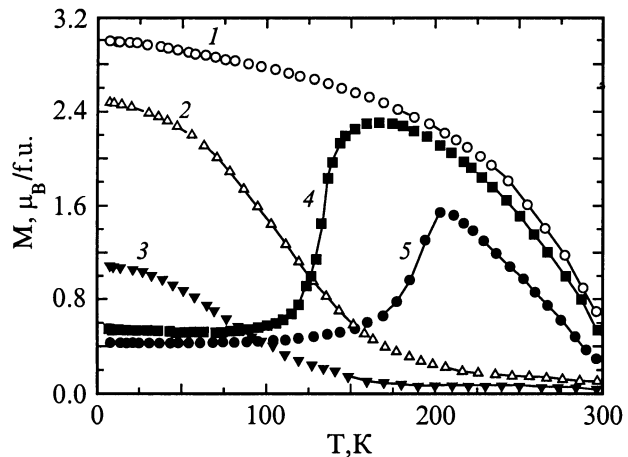
Результаты измерения полевых зависимостей намагниченности образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$  при  $T = 12$  К представлены на рис. 1. Образцы с  $x \leq 0.2$  находятся при этой температуре в ферромагнитном состоянии, так как магнитный момент иона  $\text{Mn}^{3+}$  в перовскитах — около 3.5 магнетонов Бора, а ионы ниобия не дают вклада в намагниченность. Температуры Кюри находятся в интервале 110–190 К в зависимости от содержания ниобия и условий синтеза (рис. 2). Диамагнитный ион  $\text{Nb}^{5+}$  прямо не участвует в обменных взаимодействиях, что ведет к понижению температуры Кюри по сравнению с исходными  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  перовскитами. Отожженные в вакууме и приготовленные на воздухе образцы обладают довольно близкими магнитными свойствами. Отжиг в вакууме ведет к уменьшению содержания кислорода,



**Рис. 1.** Зависимости намагниченности при  $T = 12$  К от магнитного поля в системах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$  с  $x = 0.2$  (1, 1\*), 0.3 (2) и 0.4 (3, 3\*) и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15})\text{O}_3$  (4).



**Рис. 2.** Зависимости намагниченности  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$  в поле 100 Ое от температуры. Измерения выполнены после охлаждения в поле 100 Ое.

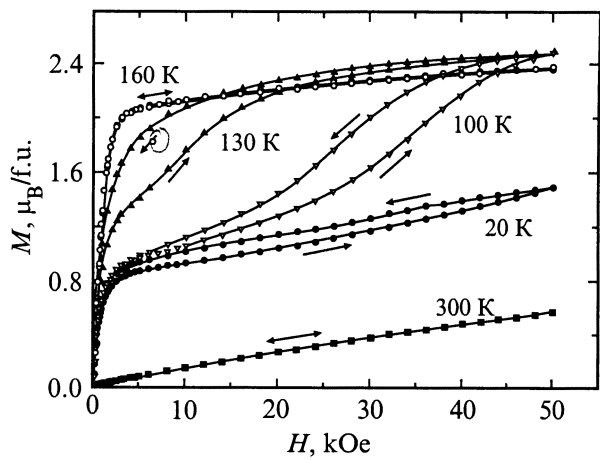


**Рис. 3.** Зависимости намагниченности образцов  $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}(\text{Mn}_{1-y}\text{Me}_y)\text{O}_3$ ,  $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Mg}$  в поле  $H = 12$  кОе от температуры: 1 —  $x = 0.05, \text{Nb}$ ; 2 —  $x = 0.15, \text{Nb}$ ; 3 —  $x = 0.25, \text{Nb}$ ; 4 —  $x = 0$ ; 5 —  $x = 0.05, \text{Mg}$ .

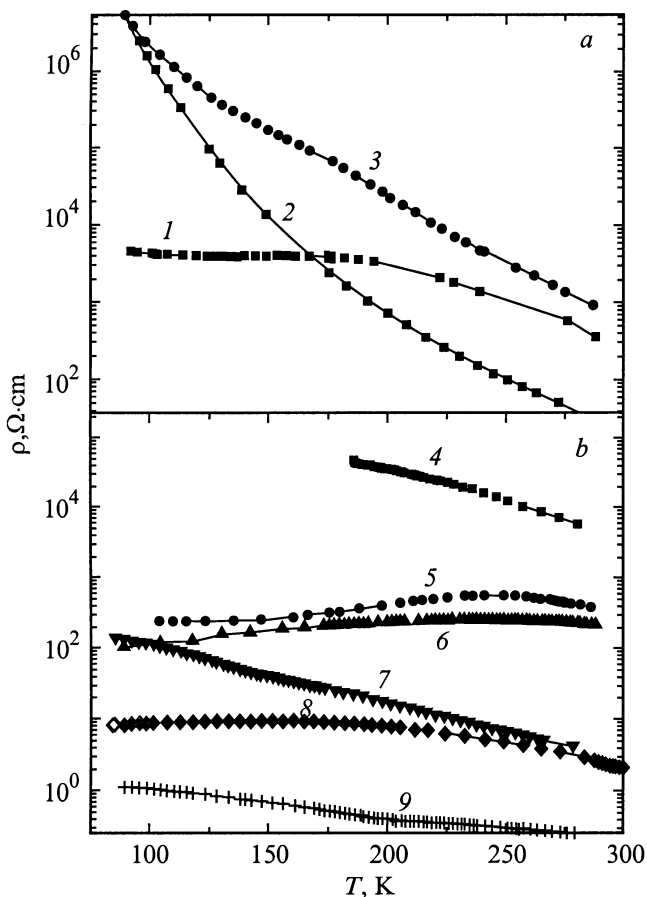
что сопровождается переходом ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{Mn}^{3+}$  или  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{Mn}^{2+}$ . Небольшое количество ионов  $\text{Mn}^{4+}$  может присутствовать в образцах, приготовленных на воздухе, вследствие склонности манганитов к нестехиометрии по катионам, благодаря которой образуется эквивалентное количество вакансий марганца и лантана [7]. В отличие от  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{O}_3$  15-процентное замещение ионов марганца ионами магния ведет к разрушению дальнего магнитного порядка, что видно из зависимости  $M(H)$  при 4.2 К (рис. 1).

Температурная зависимость намагниченности образцов  $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}(\text{Mn}_{1-y}\text{Me}_y)\text{O}_3$  представлена на рис. 3.

$\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{MnO}_3$  обнаруживает скачок намагниченности вблизи 150 К, что связано с переходом из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное. При температурах ниже 150 К это соединение, как видно из рис. 4, проявляет метамагнитное поведение.



**Рис. 4.** Зависимость намагниченности образца  $La_{0.49}Sr_{0.51}MnO_3$  от магнитного поля при различных температурах.



**Рис. 5.** Зависимости электропроводности от температуры для  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Nb_{x/2})O_3$  (a) и  $La_{0.49}Sr_{0.51}(Mn_{1-y}Me_y)O_3$  (b): 1 —  $x = 0.2$ , восст.; 2 —  $x = 0.4$ , восст.; 3 —  $x = 0.3$ ; 4 —  $y = 0.15, Nb$ ; 5 —  $y = 0.1, Nb$ ; 6 —  $y = 0.05, Nb$ ; 7 —  $y = 0$ ; 8 —  $y = 0.025, Nb$ ; 9 —  $y = 0.05, Mg$ .

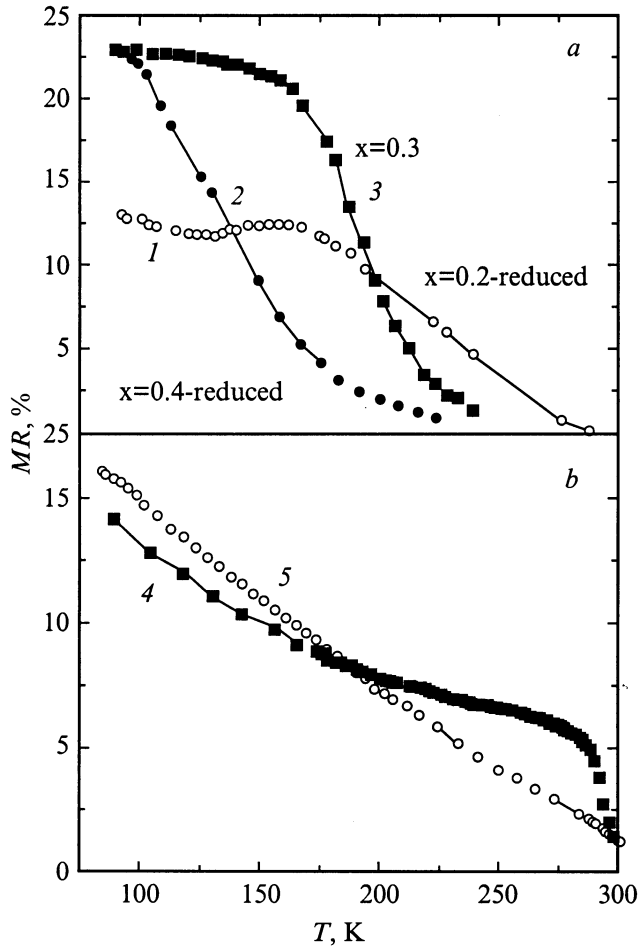
По-видимому, спонтанная намагниченность ниже 150 К обусловлена магнитной фазой, не переходящей в антиферромагнитное состояние вследствие повышенной локальной концентрации ионов лантана. Замещение ионов марганца на ионы ниобия полностью подавляет антиферромагнитное состояние и стабилизирует ферромагнитное. При возрастании концентрации ионов ниобия температура Кюри постепенно понижается. Вблизи концентрации ниобия 20% система переходит в кластерное состояние типа спинового стекла, что следует из измерения намагниченности в малых магнитных полях. В соединении, допированном ионами  $Mg^{2+}$ , наоборот, стабилизируется антиферромагнитное состояние, так как температура перехода антиферромагнетик-ферромагнетик повышается.

Результаты исследования электропроводности представлены на рис. 5. Все соединения  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Nb_{x/2})O_3$  проявляют зависимость электропроводности от температуры, характерную для полупроводников. Удельное электросопротивление в области температур, близких к 100 К, колеблется от  $10^3$  до  $10^6 \Omega \cdot cm$  в зависимости от образца. Это значение на 6–9 порядков выше, чем для соответствующих образцов  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Отжиг образцов в вакууме ведет к увеличению удельного сопротивления.

Как правило, переход в магнитоупорядоченное состояние в ниобийзамещенных манганитах не сопровождается резкими аномалиями на зависимости  $\rho(T)$ . Удельное сопротивление продолжает возрастать в ферромагнитной фазе. Такое поведение ранее наблюдалось для ферромагнитных образцов  $R_{0.8}Ca_{0.2}(Mn_{0.8}^{3+}Mn_{0.2}^{4+})O_3$  ( $R = Pr, Nd$ ) с температурой Кюри 110–130 К [8].

Температурные зависимости магнитосопротивления  $MR = \{[\rho(H = 0) - \rho(H = 9 kOe)]/\rho(H = 0)\} 100\%$ , измеренного в относительно небольшом поле 9 кОе, представлены на рис. 6. При переходе в ферромагнитное состояние все образцы показывают скачок магнитосопротивления. С понижением температуры магнитосопротивление, как правило, постепенно увеличивается, достигая 25%. Безниобиевый манганит  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  показывает максимум магнитосопротивления вблизи  $T_C$  (10%), затем магнитосопротивление увеличивается с понижением температуры, достигая 15% при 77 К. Магнитосопротивление ниобийсодержащих образцов слабо зависит от направления поля по отношению к току. Магнитосопротивление постепенно, почти линейно увеличивается с ростом магнитного поля.

При исследовании системы  $La(Mn_{1-x}Ga_x)O_3$ , не содержащей ионы разновалентного марганца, было обнаружено, что по мере замещения марганца ионами галлия антиферромагнитное состояние переходит в ферромагнитное [9]. Чтобы объяснить это явление, Гудинаф предположил, что знак обменных взаимодействий между ионами трехвалентного марганца определяется типом эффекта Яна-Теллера. В случае статических ян-теллеровских искажений обменное взаимодействие отрицательно, тогда как в случае динамического эффекта



**Рис. 6.** Зависимости магнитосопротивления от температуры для  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$  (а) и  $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}(\text{Mn}_{1-y}\text{Me}_y)\text{O}_3$  (б): 1 —  $x = 0.2$ , восст.; 2 —  $x = 0.4$ , восст.; 3 —  $x = 0.3$ ; 4 —  $y = 0.05, \text{Nb}$ ; 5 —  $y = 0.025, \text{Nb}$ .

Яна-Теллера обменное взаимодействие  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$  положительно. При разбавлении системы ионами галлия кооперативное орбитальное упорядочение разрушается, что и приводит к изменению знака обменных взаимодействий. По-видимому, аналогичная ситуация реализуется в изученных в настоящей работе соединениях, содержащих вместо ионов  $\text{Mn}^{4+}$  ионы  $\text{Nb}^{5+}$ . Поэтому ниобийсодержащие перовскиты проявляют ферромагнитные свойства, несмотря на отсутствие или очень малое по сравнению с системой  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  содержание ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . По-видимому, величина ферромагнитного взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$  сопоставима с величиной ферромагнитного взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ , потому что ниобийсодержащие манганиты являются магнитно разбавленными. В случае соединений на основе ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , не содержащих ионов ниобия, в орбитально разупорядоченной фазе можно ожидать температуру Кюри, близкую к комнатной. При соотношении катионов  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , меньшем чем единица, антиферромагнитные обменные взаимодействия доминируют над ферро-

магнитными, что проявляется в антиферромагнитном поведении при низких температурах в  $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}(\text{Mn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_3$ .

В настоящее время имеются работы, в которых утверждается, что носителями заряда в манганитах являются  $p$ -дырки в широкой валентной зоне, образованной преимущественно орбиталями кислорода [10,11]. При переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние происходит коллапс плотности носителей заряда в широкой  $p$ -зоне, что является причиной перехода металл-диэлектрик и большого магнитосопротивления. Нами установлено, что уменьшение концентрации разновалентного марганца ведет к резкому увеличению электросопротивления — на много порядков по сравнению со стехиометрическим  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Температурная зависимость электропроводности ферромагнитного  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}(\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{O}_3$  слабо отличается от аналогичной зависимости антиферромагнитного  $\text{LaMnO}_3$ , в котором также мало  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  пар. Поэтому формально электропроводность определяется концентрацией этих пар. Для реализации перехода металл-диэлектрик вблизи  $T_C$  необходимо наличие достаточно большой концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и определенная величина ширины  $3d$ -зоны, которая регулируется отношением ионных радиусов  $A$ - и  $B$ -катионов в структуре перовскита  $\text{ABO}_3$ . Эта величина не должна быть большой, потому что  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  перовскиты при  $x > 0.54$  являются металлами в широком температурном интервале, несмотря на основное антиферромагнитное состояние [12], тогда как  $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  является диэлектриком, несмотря на основное ферромагнитное состояние [8]. Ферромагнитные диэлектрики на основе манганита лантана, как правило, показывают весьма высокое магнитосопротивление 20–30% в поле до 10 кОе тогда как магнитосопротивление  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с высоким содержанием стронция ( $x \cong 0.5$ ) незначительно. По-видимому, внешнее магнитное поле относительно слабо влияет на процессы электропереноса в манганитах с широкой  $3d$ -зоной.

Из представленных в настоящей работе результатов следует, что для реализации эффекта КМС и ферромагнитного упорядочения в манганитах нет необходимости присутствия разновалентных ионов марганца. Большой магниторезистивный эффект обнаружен в пирохлорах типа  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  [13], где также нет ионов разновалентного марганца. В этом соединении эффект связывают с рассеянием носителей заряда на критических флуктуациях [14]. По-видимому, наибольший эффект в больших полях должен достигаться в образцах с ослабленными обменными взаимодействиями и высоким удельным сопротивлением вблизи  $T_C$ . В этом случае магниторезистивный эффект не насыщается в больших полях и определяется тем, насколько внешнее поле способно поддерживать магнитный порядок. Из данных нейтронографии [15] следует, что кластерные магнитные состояния в манганитах существуют в большом диапазоне температур вблизи  $T_C$ .

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований Белоруссии (грант № Ф.98-057).

## Список литературы

- [1] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [2] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman. Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- [3] N. Furukawa. J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3214 (1994).
- [4] D.I. Golosov, M.R. Norman, K. Levin. Phys. Rev. **B58**, 8617 (1998).
- [5] E.L. Nagaev. Phys. Rev. **B54**, 16 608 (1996).
- [6] E.L. Nagaev. Phys. Rev. Lett. **A215**, 321 (1996).
- [7] J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, R.B. Helmholdt, H.W. Zandbergen. J. Solid State Chem. **110**, 100 (1994).
- [8] I.O. Troyanchuk, D.A. Efimov, N.V. Samsonenko, E.F. Shapovalova, H. Szymczak. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 7957 (1998).
- [9] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnott, N. Menyuk. Phys. Rev. **124**, 2, 373 (1961).
- [10] H.L. Ju, H.-C. Sohn, Kannan M. Krishnan. Phys. Rev. Lett. **79**, 17, 3230 (1997).
- [11] P. Calvani, G. De Marzi, P. Dore, S. Luoi, P. Maselli, F.D' Amore, S. Gagliardi. Phys. Rev. Lett. **81**, 20, 4505 (1998).
- [12] Y. Moritomo, T. Akimoto, A. Nakamura, K. Ohoyama, M. Ohashi. Phys. Rev. **B58**, 5544 (1998).
- [13] Y. Shimikawa et al. Nature **379**, 53 (1996).
- [14] P. Majumdar, P. Littlewood. Phys. Rev. Lett. **81**, 6, 1314 (1998).
- [15] J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, Q. Huang, A. Santoro, J.L. Peng, Z.Y. Li. Phys. Rev. Lett. **76**, 4046 (1996).