

02;05;12

Воздействие молекулярного водорода, паров воды и высокого вакуума на проводимость и магнитные свойства манганита лантана–кальция в области 78–300 К

© Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.А.-Т. Мелех,
Ю.П. Степанов, Ю.Н. Филлин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 2 февраля 2000 г.

Впервые экспериментально исследованы проводимость и магнитосопротивление в поле 0.5 Т плавных образцов $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ при вариациях кислородной нестехиометрии $0.3 \geq \alpha \geq 0$, создаваемой путем воздействия H_2 , H_2O -пар и высокого вакуума (10^{-4} Па).

... Считается, что главным параметром, определяющим эффект "гигантского" отрицательного магнитосопротивления (ГМС) в твердых растворах манганитов лантана и щелочно-земельных элементов, является соотношение ионов $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ [1]. Равновесие между различными зарядовыми состояниями $2\text{Mn}^{+3} \rightleftharpoons \text{Mn}^{+2} + \text{Mn}^{+4}$ сдвигается в ту или иную сторону при изменениях катионного состава и/или содержания кислорода. Для конкретного ряда твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\alpha}$ соотношение трех зарядовых форм марганца $y_4(\text{Mn}^{4+}) : y_3(\text{Mn}^{3+}) : y_2(\text{Mn}^{2+})$ может быть получено с учетом трех условий: тривиального $y_4 + y_3 + y_2 = 1$, электронейтральности и термодинамического равновесия. Полагая "раствор" ионов Mn идеальным, а заряды ионов $\text{La} = +3$, $\text{Ca} = +2$ и $\text{O} = -2$, получаем для доли Mn^{4+} выражение (1), а для доли Mn^{2+} $y_2 = y_4 - d$,

$$y_4 = 0.5 \left\{ 4K + d(4K - 1) - [4K - d^2(4K - 1)]^{1/2} \right\} (4K - 1)^{-1}, \quad (1)$$

где K — константа равновесия зарядовых форм ионов марганца, $d = x - 2\alpha$. Из (1) следует, что при постоянной температуре ($K = \text{const}$)

Режимы обработки и состав образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\alpha}\text{H}_h$

№ п/п	*№ до обработки	Условия обработки **		x	После обработки		
		газовая среда	температура		α	h	d
1	5	O ₂ , 40	1000	0.33	0	0	0.33
2	1	H ₂ O, 8	520	0.33	0	0.1	0.23
3	1	H ₂ , 1	850	0.33	0.09	0	0.15
4	1	H ₂ , 2	850	0.33	0.16	0	0
5		как приготовлено		0.33	0.27	0	-0.21
6	5	вакуум, 10 ⁻⁶	1000	0.33	0.30	0	-0.27
7		как приготовлено		0	0	0	0

* "№ до обработки" указывает, какого типа образец был подвергнут обработке, условия которой указаны в третьей колонке, а результаты — в трех последних.

** Давление газов в кПа, температура в К.

значения u_4 одинаковы для членов ряда лантан-кальциевых манганитных растворов с одинаковым d . Поскольку электрические и магнитные свойства манганитов определяются в значительной мере содержанием Mn^{4+} , то можно ожидать достаточной близости соответствующих характеристик членов ряда с различными x и α , но с одинаковыми значениями d . В частности, крайний член ряда LaMnO_3 ($x = \alpha = 0$) имеет $d = 0$, которое может иметь твердый раствор с $x > 0$, нестехиометричный по кислороду ($\alpha = x/2 > 0$). В данной работе в этом смысле сравниваются LaMnO_3 и $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{2.84 \pm 0.01}$. В качестве сопоставляемых характеристик избраны температурный ход в интервале 78–300 К электропроводности и магнитосопротивления. Для варьирования кислородной нестехиометрии, т.е. величины α , при постоянном катионном составе использовали воздействие H_2 . Извлечение кислорода из оксида под воздействием H_2 проходит в условиях, как правило, гораздо более мягких, чем термовакуумные. Неменьший интерес представляет интеркаляция протона в решетку, которую можно осуществить, в принципе, при реакции как с H_2 , так и с H_2O (пар), но в данном сообщении рассмотрено лишь последнее. Процедуры воздействия H_2 или H_2O (пар) и необходимых анализов химического состава описаны в [3]. Конкретные условия приведены в таблице. В случае интеркаляции водорода параметр d должен быть модифицирован

как $d = x - 2\alpha - h$, где h — число внедренных протонов на формульную единицу (т. е. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\alpha}\text{H}_h$).

Исходными материалами являлись $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{2.70}$ (образец 5) и LaMnO_3 (образец 7), полученные методом индукционного плавления в "холодном" тигле [2]. Из кусков слитка размером $\sim 15\text{--}20\text{ mm}$ вырезали образцы размерами $2 \times 2 \times 5\text{ mm}$. Образцы помещали внутрь массивного медного цилиндра, температура которого медленно изменялась от комнатной до 78 К. Для измерения температуры использовали термопару медь–константан. Сопротивление измеряли четырехконтактным методом на постоянном токе. Для измерений в магнитном поле образцы помещали между полюсами электромагнита, создающего поле 0.5 Т. Величину магнитосопротивления определяли как относительную разность сопротивлений в поле R_H и без поля $R_{H=0}$, т. е. $\text{МС}(\%) = 100(R_{H=0} - R_H)/R_{H=0}$.

Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2.

Экспериментально подтверждены изложенные выше соображения относительно возможного сходства поведения образцов с одинаковым d . Оба образца LaMnO_3 и $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{2.84 \pm 0.01}$ имеют одинаковое $d = 0$, не показывают зависимости R от магнитного поля и имеют в исследованном интервале 78–300 К одинаковый ход $R(T)$ — линейный в координатах $\lg R - T^{-1}$, что заметно отличается от $R(T)$ у остальных образцов, где четко фиксируется изменение температурного хода $R(T)$ в области магнитного фазового перехода. (Стрелки на кривых 1–3 и 5–6 отвечают максимуму МС на рис. 2, а последний связывается именно с T_c [1]). Если не обращать внимание на эту корреляцию, то можно было бы говорить о переходе от собственной к примесной проводимости у образцов 2–3 и 5–6. Однако сам факт отрицательного ГМС является, скорее, аргументом в пользу перехода проводимости по упорядоченной системе в парамагнитном состоянии к проводимости по упорядоченной системе в ферромагнитном состоянии.

На врезке рис. 1 показана зависимость сопротивления от параметра d в координатах $\lg R - d$ при 250 К для La–Ca образцов. Хорошо виден экстремальный ход кривой, что характерно для сложных оксидов при изменении содержания кислорода и переходе от проводимости p -типа при высоком парциальном давлении кислорода к проводимости n -типа при низком [4]. Образцы 1 и 3 по знаку термоэдс показали p -тип проводимости вблизи комнатной температуры, а образцы 5 и 6 n -тип. У образцов 3–4 четкого знака термоэдс установить не удалось. Тем не

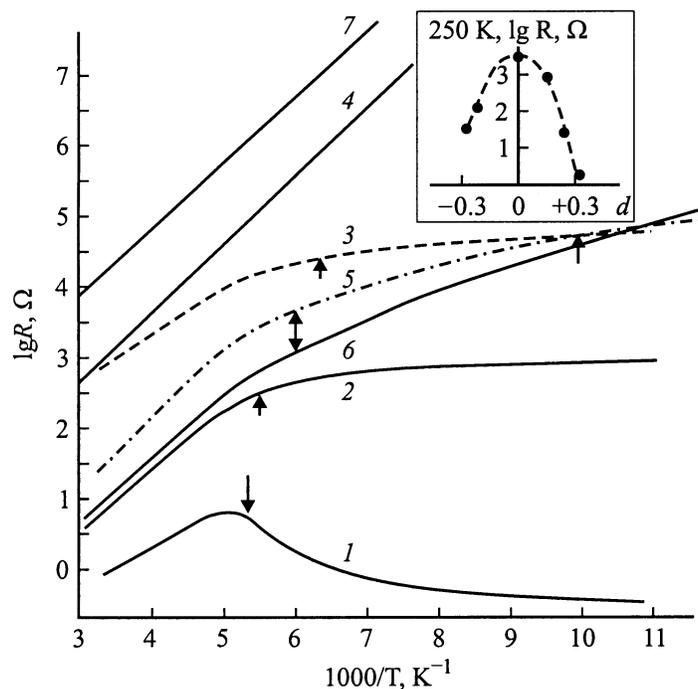


Рис. 1. Температурный ход сопротивления (R) образцов, представленных в таблице. Размерный фактор для всех образцов равен 10 cm^{-1} . Стрелки соответствуют максимуму эффекта магнитосопротивления того же образца по данному рис. 2. На врезке представлено $R(d)$ при 250 К.

менее можно утверждать, что в парамагнитной фазе $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ для $d > 0$ имеет место p -тип, при $d = 0$ собственная проводимость и при $d < 0$ n -тип. (Для всех образцов выше 250 К $E_g = 0.4 \pm 0.1 \text{ eV}$).

В зависимости поведения МС при изменении параметра d выделяются две особенности. Первая относится к величине эффекта ГМС. Образцы 5 и 6 с n -типом проводимости имеют заметно меньшую величину ГМС в максимуме (6 и 8%) по сравнению с образцами 1–3 с p -типом проводимости (28, 18 и 14% соответственно). Вторая особенность относится к температурному ходу МС у образца с

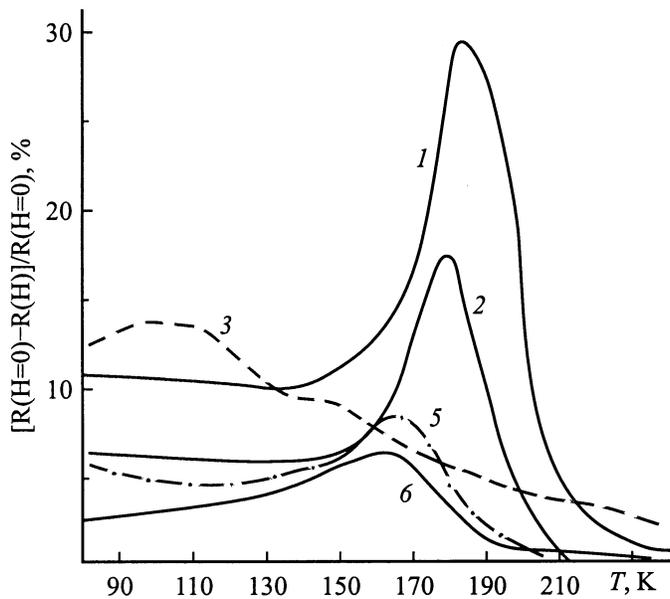


Рис. 2. Температурный ход магнитосопротивления (МС, %) $= (R_{H=0} - R_H) / R_{H=0}$ образцов, представленных в таблице.

$\alpha = 0.09$, полученного извлечением кислорода водородной обработкой. Максимум сдвинулся на 85° , и существенно расширился температурный диапазон достаточно высоких значений МС. (Пояснение: у образца 1 при $T > T_{\max}$ снижение эффекта МС до 5% достигается через 25° , а у образца 3 — только через 90°). Вероятно, подобное "управление" эффектом ГМС может иметь прикладное значение.

С точки зрения фундаментальных проблем ГМС интересно обратить внимание на температурный ход МС у образца 2, комплектно по кислороду, но содержащего внедренные протоны ($\alpha = 0, h = 0.1$). Он похож на таковой у образца 1 ($\alpha = 0, h = 0$), отличается от такового у образца 3 ($\alpha = 0.09, h = 0$).

В заключение отметим, что избранный комплекс термохимических воздействий, включающий в себя молекулярный водород и пары воды,

оказался эффективным методом управления свойствами твердого раствора манганатов лантана–кальция при сохранении катионного состава.

Авторы благодарят Н.Ф. Картенко за рентгенофазовый анализ образцов.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 97–03–33466а.

Список литературы

- [1] *Нагаев Э.Д.* // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 833–848.
- [2] *Мелех Б.Т., Филин Ю.Н., Бахарев В.И.* и др. // Труды IV международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Т. 1, 18–22.10.99. ВНИИСИМС, Александров. С. 162–165.
- [3] *Байков Ю.М.* // Ж. неорган. хим. 1998. Т. 43. № 1. С. 27–31.
- [4] *Smyth В.М.* // Progr. Solid. St. Physics. 1984. V. 15. P. 145–171.