

# Проводимость, магнетосопротивление и теплоемкость кислород-дефицитного $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ ( $0 \leq \alpha \leq 0.16$ )

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

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

E-mail: baikov.solid@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 марта 2004 г.)

Представлены результаты исследования кислород-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ . Проведено сравнение с результатами исследования такой же серии лантан-кальциевых манганитов, представленными нами ранее. Физические характеристики обеих серий объясняются на основе изменения соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  при извлечении кислорода. Различия стронциевой и кальциевой серий обусловлены различиями как объемных свойств исходных полнокомплектных по кислороду материалов, так и текстуры материалов. Последняя проявляется у стронциевой серии в эффекте межгранульного магнетосопротивления, превышающего по абсолютной величине эффект колоссального магнетосопротивления, обусловленного внутренними свойствами материала. Для кислород-дефицитного  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  выявлены особенности зависимости электрофизических параметров от температуры и доли  $\text{Mn}^{4+}$ , не отмеченные в исследованном нами ранее  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  и у образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , описанных в литературе. Обсуждается физический смысл этих различий. Предложена модифицированная диаграмма состояния температуры фазовых переходов — доля  $\text{Mn}^{4+}$ .

Работа поддержана проектом ИНТАС № 00-0728.

## 1. Постановка задачи

Физические основы явления колоссального магнетосопротивления (КМС) в твердых растворах манганитов щелочно- и редкоземельных элементов (ЩЗЭ и РЗЭ) в настоящее время достаточно ясны (см. обзоры [1–6]). В основе этих представлений лежит идея о смешанно-валентном состоянии (СВС) ионов марганца ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ). Все другие особенности структуры, спинового, орбитального и зарядового упорядочения имеют важное и даже решающее значение, но лишь при формировании СВС марганца. Управление этим состоянием является необходимым условием проведения фундаментальных исследований и/или решения прикладных задач в области физики и химии манганитов.

Самый широко распространенный способ управления СВС марганца основан на варьировании катионного соотношения в твердом растворе, например в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Модификацией этого приема является синтез нестехиометрических твердых растворов, дефектных по одному из катионов. Этот прием получил распространение при исследовании простых манганитов, например  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  [7]. Выяснилось также, что манганиты, в том числе простые, склонны к образованию дефектных соединений типа  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ , которые фактически являются манганитами с избытком кислорода, что часто записывается как  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (см., например, [8]). Это свойство „угасает“ при образовании твердых растворов с манганитами ЩЗЭ [9].

Гораздо меньшей популярностью пользуется способ регулировки СВС марганца путем создания дефицита кислорода [10–14]. Это связано с трудностями варьирования содержания последнего, поскольку в манганитах

кислород связан сильнее, чем, например, в оксидных сверхпроводниках. В то же время изучение кислород-дефицитных манганитов могло бы существенно расширить экспериментальную базу для „тонкой“ подгонки характеристик материалов как при фундаментальных исследованиях, так и при решении прикладных задач. В нашей предыдущей работе [10] было показано, что в ряду  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  ( $0 \leq \alpha \leq 0.34$ ) наблюдаются изменения физических характеристик, качественно похожие на изменения при варьировании катионного состава ( $x$ ). Так, при возрастании  $\alpha$  переход полупроводник–металл, максимум абсолютной величины эффекта КМС и область аномального хода теплоемкости смещаются в сторону низких температур, как и при уменьшении  $x$ . Однако количественно эти сдвиги для одинаковых соотношений  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , полученных при варьировании катионного соотношения La/Sr и создании кислородного дефицита, т. е. когда  $|\Delta\alpha| = 2|\Delta x|$ , не совпадают. Для более глубокого понимания обнаруженных явлений было решено продолжить исследования роли кислородного дефицита в другой, казалось бы похожей, серии, а именно  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ .

Лантан-стронциевые манганиты изучены в настоящее время более детально, чем лантан-кальциевые. Несмотря на похожий химический состав, физические характеристики, в том числе проводимость и КМС, Ca-, Sr- и Ba-серий различаются как количественно, так и качественно. В ряде обзоров подчеркивается существенная разница ширины зоны проводимости в материалах этих серий, что отражается также на диаграмме магнитных фаз и переходов металл–полупроводник (см., например, [6]). Нами ранее был обнаружен разный характер кристаллизации кальциевых и стронциевых образ-

цов при синтезе методом прямого высокочастотного плавления в „холодном тигле“. Стронциевые образцы представляют собой конгломерат сильно сросшихся кристаллических игл с длиной до 10–15 мм и диаметром  $\sim 1$ –2 мм (в отличие от более мелких кристалликов кальциевой серии).

Поскольку подробного изучения кислород-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  ранее не проводилось ни экспериментально, ни тем более теоретически, главная задача настоящей работы состоит в установлении общего характера изменений проводимости, магнетосопротивления и теплоемкости в интервале изменения доли  $\text{Mn}^{4+}$  от 0.33 до нуля. (Значение последней устанавливается на основе правила электронейтральности.) Сравнение с результатами работ, где изменение доли  $\text{Mn}^{4+}$  достигается иначе (не путем извлечения кислорода), а также работ, где варьирование содержания кислорода предпринималось эпизодически [11–15], является логичным заключительным этапом работы.

## 2. Методики эксперимента

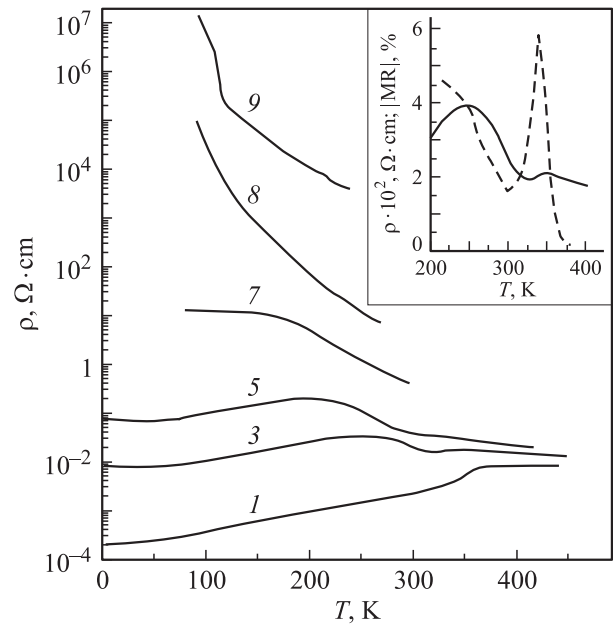
Использованные методики синтеза исходного материала, проведения физико-химических процедур извлечения кислорода, измерения электропроводности, магнетосопротивления и теплоемкости описаны в нашей предыдущей работе [10]. В таблице представлены характеристики всех полученных и исследованных образцов. Далее (особенно на рисунках) данные для ряда образцов из соображений удобства восприятия не приводятся. Это относится к образцам с близкими характеристиками (прежде всего № 1, 2 и № 4–6).

## 3. Экспериментальные результаты

3.1. Проводимость. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho$  при возрастании кислородного дефицита представлена на рис. 1 в координатах  $\lg \rho - T$ . Девять исследованных образцов исходя из величины и температурного хода проводимости можно разделить на три группы.

Образцы № 1 и 2 (см. таблицу) характеризуются переходом ниже 360 К из одного высокопроводящего состояния, где в интервале 400–550 К  $\partial \rho / \partial T \approx 0$ , в другое (более высокопроводящее) состояние, которое можно назвать металлоподобным, если исходить из  $\partial \rho / \partial T > 0$  и величины сопротивления  $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  при низких (гелиевых) температурах.

Образцы № 3–6 (см. таблицу) характеризуются экстремальным температурным ходом сопротивления, т.е. изменением знака производной  $\partial \rho / \partial T$ . Причем на обеих сторонах основного „горба“  $\rho(T)$  можно выделить дополнительные экстремумы. Для примера на вставке к рис. 1 показан температурный ход производной  $\partial \rho / \partial T$  для образца № 3 в интервале 200–400 К; менее заметная особенность  $\rho/T$  в области 340 К коррелирует с



**Рис. 1.** Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho$  образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ .  $\alpha$ : 1 — 0, 3 — 0.016, 5 — 0.034, 7 — 0.070, 8 — 0.100, 9 — 0.160. Номера кривых соответствуют номерам образцов (см. таблицу). На вставке — данные для образца № 3 в области особенности хода  $\rho(T)$  (сплошная линия) и кривая магнетосопротивления (штриховая линия).

четким пиком магнетосопротивления (такое же поведение характерно для образцов № 4–6). На низкотемпературной стороне основного „горба“, т.е. ниже  $250 \pm 5$  К для образца № 3 и  $200 \pm 20$  К для образцов № 4–6, кривая металлоподобного падения сопротивления при понижении температуры ( $\partial \rho / \partial T > 0$ ) проходит через широкий минимум в области 30 К, т.е.  $\partial \rho / \partial T$  меняет знак. Сравнение хода кривых  $\rho(T)$  для образцов № 4–6 свидетельствует о хорошей точности и воспроизводимости измерений, что проявилось в чувствительности к относительно малым изменениям содержания кислорода: 2.970, 2.966 и 2.960 для образцов № 4–6 соответственно. Поэтому для удобства восприятия кривых и последующего обсуждения основных закономерностей в высокотемпературной части кривых будет использоваться только кривая для образца № 5.

Для третьей группы образцов (№ 7–9) (см. таблицу) характерен только полупроводниковый ход ( $\partial \rho / \partial T < 0$ ), хотя для образца № 7 заметна тенденция к образованию плато в области 70–150 К. Для образца № 9 в области 100 К намечается перегиб на кривой  $\rho(T)$ , но точность измерений в этой области снижается и уточнения хода кривой здесь не проводилось.

Как очевидные (визуально заметные) особенности в температурном ходе  $\rho(T)$ , на основании которых проведена группировка образцов, так и требующие более внимательного анализа рассмотрены совместно с данными по КМС и литературными данными в разделе 4.

Характеристики образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ : кислородный дефицит ( $\alpha$ ), температуры фазовых переходов по данным электрических, магниторезистивных и калориметрических измерений

Номер образца	$\alpha$	$z$	$T_{\text{CMR,HT}}$ , К	$T_{\text{CMR,LT}}$ , К	$T_{\rho,\text{HT}}$ , К	$T_{\rho,\text{LT}}$ , К	$ \text{CMR} $ , %	$\max C_p$ , К	$E_{\text{act}}$ , meV
1	0.000	0.33	352	n/obs	352	n/obs	10	356	35*
2	0.010	0.31	344	n/obs	341	n/obs	8.0	348	47*
3	0.016	0.298	339	250	345	250	5.8	340	52*
4	0.030	0.27	326	220	325	220	4.0	n/obs	70*
5	0.034	0.262	322	200	320	200	4.0	n/obs	80
6	0.040	0.25	318	180	315	180	4.0	n/obs	80*
7	0.070	0.19	265	140	n/obs	n/obs	2.3	n/obs	120
8	0.100	0.13	238	n/obs	n/obs	n/obs	1	n/obs	150
9	0.16	0.01	n/obs	n/obs	n/obs	n/obs	n/obs	n/obs	220*

Примечание.  $z = 0.33 - 2\alpha$ .  $T_{\text{CMR,HT}}$ ,  $T_{\text{CMR,LT}}$  — высоко- и низкотемпературные максимумы абсолютной величины соответственно, КМС (CMR),  $T_{\rho,\text{HT}}$ ,  $T_{\rho,\text{LT}}$  — высоко- и низкотемпературные максимумы сопротивления соответственно,  $C_p$  — теплоемкость выше 100 К,  $E_{\text{act}}$  — энергия активации проводимости в полупроводниковой области (звездочками отмечены значения, вычисленные по данным работы [16]), n/obs — не наблюдалось в эксперименте.

3.2. Магнетосопротивление. Как известно, величина магнетосопротивления равна  $\{\rho(H) - \rho(H=0)\} / \rho(H=0)$ , где  $H = 0.65 \text{ Т}$  — магнитное поле в наших экспериментах. Исходя из физических соображений в исследуемых нами манганитах эта величина отрицательна, но на рис. 2, где представлен температурный ход КМС (как и на вставке к рис. 1), показан модуль этой величины ( $|\text{CMR}|$  и  $|\text{MR}|$  соответственно). Для удобства восприятия группа кривых для образцов № 4–6 представлена не полностью: приведены только данные для образца № 5 (как и в случае удельного сопротивления). Данные для двух других образцов качественно очень близки,

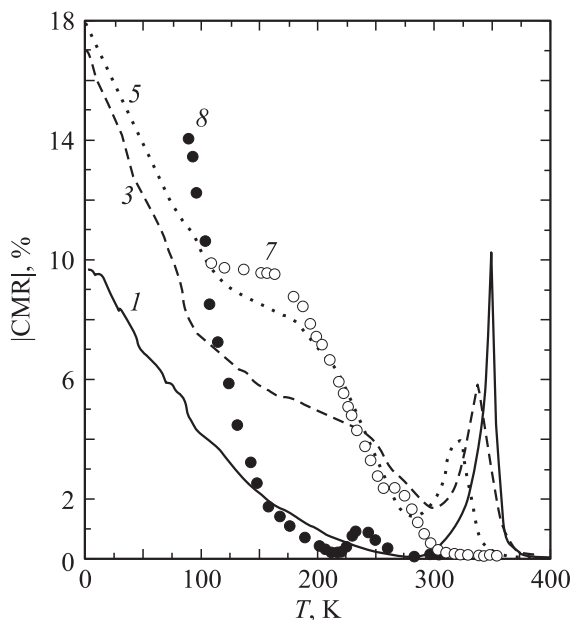


Рис. 2. Температурная зависимость магнетосопротивления образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ .  $\alpha$ : 1 — 0, 3 — 0.016, 5 — 0.034, 7 — 0.070, 8 — 0.100. Номера кривых соответствуют номерам образцов (см. таблицу).

а количественно изменения логичны, но невелики. По той же причине не приведена кривая для образца № 2; ход кривой КМС с температурой качественно близок к таковому для образца № 1.

Для КМС кислород-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  четко видны три особенности. Первая связана с экстремальным характером вблизи и выше комнатной температуры. Для образцов № 1–3, 5, 8 максимум абсолютной величины КМС наблюдается при  $352 \pm 1$ ,  $344 \pm 1$ ,  $339 \pm 2$ ,  $322 \pm 1$  и  $238 \pm 8 \text{ К}$  соответственно. Малозаметный в масштабе рисунка, но очевидный перегиб для образца № 7 отмечен при  $265 \pm 5 \text{ К}$ . Вторая особенность — монотонный (достаточно крутой) рост абсолютной величины КМС для тех же образцов при дальнейшем понижении температуры, причем при температуре жидкого гелия КМС оказывается даже выше, чем в максимуме пика. Третья особенность — явное изменение температурного хода КМС у образцов № 3–8 в области 100–250 К. Кривые КМС этих образцов чисто феноменологически можно представить как сложение двух кривых: одна — монотонно возрастающая с понижением температуры, другая — имеющая максимум (рассматривается абсолютная величина КМС). Для образца № 7 начиная со 160 К наблюдается широкое плато до 70 К, после которого характер изменения КМС с температурой оказался плохо воспроизводимым и потому в настоящей работе не приводится и не обсуждается. Возможно, что при содержании кислорода, соответствующем кислородному индексу 2.93 (или  $\alpha = 0.07$ ), формируется плохо воспроизводимый химический состав, а свойства манганита имеют „пограничный характер“ между наблюдаемым для третьей группы образцов (без характерного перехода к металлоподобной проводимости) и для первой и второй групп, такой переход имеющих (см. подраздел 3.1).

3.3. Аномалия теплоемкости. Спектры дифференциальной сканирующей калориметрии показали наличие аномального температурного хода теплоемко-

сти в образцах с  $\alpha < 0.05$  в области 320–350 К, где отмечается пиковое поведение КМС и/или изменение  $\partial\rho/\partial T$  либо по знаку, либо по величине. При понижении температуры вплоть до 100 К столь же ярко выраженных аномалий, как у проводимости и магнетосопротивления, для теплоемкости отмечено не было.

#### 4. Обсуждение результатов

Рассмотрение особенностей проводимости и магнетосопротивления исследованных нами образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  начнем с общего сравнения с полученными и измеренными нами ранее для  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  (кальциевой серии) [10]. Если не обращать внимания на количественное расхождение (величины  $\rho$ , температуры экстремального хода проводимости и КМС), можно отметить аналогию поведения характеристик этих двух серий только для образцов с экстремальным уровнем кислородного дефицита, т.е. с наименьшим ( $\alpha = 0$  для обеих серий и  $\alpha = \alpha_{\text{Ca}} = 0.006$  для Ca-серии и  $\alpha = \alpha_{\text{Sr}} = 0.01$  для Sr-серии) и наибольшим ( $\alpha = 0.16$  для обеих серий). Сильнодефицитные по кислороду образцы Ca- и Sr-серий, как это и ожидается для манганитов с содержанием  $\text{Mn}^{4+}$ , близким к нулевому, обнаруживают наиболее низкую проводимость полупроводникового типа без эффекта КМС (по крайней мере, в экспериментально достигнутых областях температур). Полнокомплектные по кислороду или близкие к этому состоянию образцы показывают „классический“ переход к металлоподобному состоянию и проявляют заметный эффект КМС. Температуры перехода близки к полученным в литературе (заметим, что выявленные нами изменения  $T_c$  при небольшом сдвиге от кислородной стехиометрии могут быть причиной разброса литературных данных!).

Для образцов двух рассматриваемых серий с „промежуточными“ уровнями кислородного дефицита имеются явные качественные различия. Так, в кальциевой серии кривая  $\rho(T)$  для образца с  $\alpha_{\text{Ca}} = 0.017 \pm 0.001$  имеет перегиб, коррелирующий с максимумом КМС (165 К), ниже которого характер температурной зависимости меняется: с  $\ln\rho \sim 1/T$  на  $\ln\rho \sim 1/T^{1/4}$  уже вплоть до гелиевых температур. Поведение  $\rho(T)$  образца № 3 в стронциевой серии с  $\alpha_{\text{Sr}} = 0.016 \pm 0.001$  и образца с  $\alpha_{\text{Ca}} = 0.017 \pm 0.001$  в кальциевой серии при относительно высоких температурах качественно похоже ( $\partial\rho/\partial T < 0$ ). Более того, экстремальный ход для стронциевого образца в области 323–345 К можно было бы сопоставить с указанным выше перегибом для кальциевого. Однако в области ниже 250 К характер зависимости  $\rho(T)$  стронциевого образца изменяется на металлоподобный, т.е. принципиально иной, чем для аналога из кальциевой серии.

Аналогичное заключение может быть сделано и при сравнении образцов обеих серий, характеризующихся кислородной нестехиометрией ( $0.03 \leq \alpha \leq 0.04$ ). Для

кальциевой серии в этом случае наблюдается лишь переход от одного типа полупроводниковой проводимости к другому, причем в той области температур, где отмечается максимум абсолютной величины КМС. В образцах стронциевой серии с той же кислородной нестехиометрией характер температурного хода проводимости меняется принципиально после  $\sim 200$  К, если судить по знаку производной (рис. 1). Величина проводимости ниже этой температуры перестает соответствовать металлической проводимости, но она на полтора-два порядка величины выше, чем для кальциевых образцов.

Образцы № 7 и 8, как и кальциевые образцы с близкой кислородной нестехиометрией ( $\alpha_{\text{Ca}} = 0.06$  и  $0.10$ ), обнаруживают полупроводниковый ход. Однако здесь необходимо отметить два отличия. Во-первых, Ca-образец с  $\alpha_{\text{Ca}} = 0.06$  не имеет тенденции к образованию плато на  $\rho(T)$ , как у Sr-образца с  $\alpha_{\text{Sr}} = 0.07$ . Во-вторых, Ca-образец с  $\alpha_{\text{Ca}} = 0.10$  не проявляет эффекта КМС, который, безусловно, виден для Sr-образца с  $\alpha_{\text{Sr}} = 0.10$ , причем не только межгранульный, но и собственный с максимумом  $238 \pm 8$  К.

Итак, чисто феноменологическое сравнение двух кислород-дефицитных серий показывает, что простая на первый взгляд замена Ca на Sr приводит к различному отклику на потерю кислорода. Стронциевая серия сохраняет металлоподобное и ферромагнитное состояние до более глубоких уровней кислородного дефицита, чем кальциевая.

Для более детального рассмотрения наших результатов и сравнения их с данными других работ необходимо знать численные параметры, описывающие зависимость проводимости от температуры и содержания  $\text{Mn}^{4+}$ , регулируемого содержанием Sr и/или кислорода. Однако найти в многочисленных обзорах последних лет [1–6] численные параметры, соответствующие общепринятым аналитическим формам зависимости  $\rho(T)$ , оказалось достаточно трудно. В связи с этим основным источником получения информации для сравнительного количественного анализа явились данные, приведенные на рисунках в оригинальных статьях, а выбранное аналитическое описание имело феноменологический характер и основывалось на представлениях авторов данной работы (а не оригинальной статьи).

Единственной работой, где представлены аналитические зависимости  $\sigma(T) = 1/\rho(T)$  для широкого интервала изменений и катионного состава, и кислородной нестехиометрии для  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\alpha}$ , является работа [16]. Однако интервал температур 600–1400 К, реально изученный там, заметно выше области температур проявления фазовых переходов и КМС. В этой области температур авторы [16] описывают проводимость в рамках модели малого полярона. Для того чтобы сопоставить эти результаты с нашими данными по проводимости стронциевой серии, была произведена экстраполяция данных [16] по приведенным формулам к температурам 300–500 К. При этом внимание уделялось

не столько самой величине  $\rho$ , сколько ее температурному ходу. Дело в том, что, к сожалению, величина проводимости, сообщаемая в литературе, плохо воспроизводится, поскольку она сильно зависит от технологических факторов. Для исследуемых нами образцов на основе  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  это было продемонстрировано ранее в работе [17], где сравнивались проводимости монокристалла и двух керамических образцов состава  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ , полученных при разных температурах отжига. Выше 400 К монокристалл и керамика, отожженная при 1973 К, характеризуются достаточно близким удельным сопротивлением, которое примерно в 1.5 раза ниже, чем в настоящей работе и [18], однако при понижении температуры эти различия уменьшаются до  $\sim 10\%$ . Керамический образец, отожженный при 1573 К, имеет при 400 К удельное сопротивление, отличающееся от наших данных не более чем на 10%, но при понижении температуры расхождения достигают одного порядка, причем проводимость керамического образца становится хуже. Наш полнокомплектный по кислороду образец № 1 имеет примерно такой же температурный ход КМС, как и керамические образцы в [17], а именно: наблюдается постоянный рост абсолютной величины КМС при понижении температуры вплоть до 4.2 К, причем при одинаковых значениях магнитного поля достаточно близки и сами величины (10% в настоящей работе и  $\sim 20\%$  в [17]).

Учитывая роль технологического фактора и область температур в [16], естественно было провести сравнение температурного хода в тех областях температур, где поведение проводимости имеет полупроводниковый характер. Наиболее подходящими для такого сравнения являются данные для второй и третьей групп образцов, у которых имеются области температур с полупроводниковым ходом. Оказалось, что для этих групп температурный ход  $\rho(T)$ , полученный экспериментально для образцов № 4–8 и рассчитанный для тех же составов по формулам [16], одинаков. Однако величина предэкспоненты, проводимая в [16], должна быть увеличена соответственно в 4.3, 4.8, 5.7, 17 и 31 раз, чтобы совместить данные для  $\rho$ . Причем эта процедура эффективна для образцов № 4–6 выше 360 К ( $E_{\text{act}} \approx 80$  meV), № 7 выше 200 К ( $E_{\text{act}} \approx 120$  meV) и № 8 выше 150 К ( $E_{\text{act}} \approx 150$  meV). Для образцов № 3 и 9 энергии активации, проводимые в [16], отличаются от  $\partial \ln \rho / \partial (T^{-1})$  для наших образцов (выше 360 К для первого и выше 150 К для второго) почти в 2 раза, что не позволяет совместить данные двух работ при изменении предэкспоненты.

Образцы № 1 и 2, составляющие первую группу, при температурах выше 400 К имеют удельное сопротивление в 5 раз выше, чем вычисленное по формулам [16]. Однако из-за малости энергий активаций (по данным [16] 35 meV (410 К) и 47 meV (550 К)) в области этих температур имеет место похожий на плато широкий минимум функции  $\rho = (\rho_0/T) \exp(E_{\text{act}}/T)$  при

$T_{\text{min}} = E_{\text{act}}$ . Поэтому сделать однозначный вывод относительно совпадения или расхождения величины проводимости, полученной в полупроводниковой области для наших полнокомплектных по кислороду образцов и вычисленной по данным [16], не представляется возможным.

Обратимся теперь к работам, где главным, как и в настоящей работе, был интерес к области температур, в которой наблюдались электрические и магнитные фазовые переходы и эффект КМС. Для сравнения были выбраны данные работ [9,18], где детально изучались температурная и концентрационная зависимости проводимости. Однако в этих работах изучались образцы лантано-стронциевых манганатов с переменным катионным составом, но полнокомплектные по кислороду. По широко распространенным представлениям [1–6] проводимость изучаемых манганитов в первую очередь зависит от доли  $\text{Mn}^{4+}$ , которая определяется либо долей Sr (или другого ЦЗЭ), замещающего лантан, либо кислородной нестехиометрией. Поэтому сравнение наших и литературных экспериментальных данных проведем, пересчитывая кислородную нестехиометрию ( $\alpha$ ) на долю  $\text{Mn}^{4+}$ , которую обозначим  $z$ . Тогда для образцов, где доля Sr равна  $x$ ,  $z = x - 2\alpha$ . Соответствующие значения  $z$  для наших образцов приведены в таблице.

Обратимся к температурному ходу кривых, наблюдавшемуся в разных работах. Качественно для кривых во всех трех обсуждаемых работах (в данной статье и в [9,18]) можно выделить два основных типа поведения  $\rho(T)$ : монотонный или близкий к нему, когда производная  $\partial \rho / \partial T$  не меняет знака, и экстремальный, т.е. с максимумами и минимумами, которые в исследованном интервале температур могут быть абсолютными или относительными. Почти монотонный ход характерен для тех образцов, которые переходят в металлическое состояние. Сразу заметим, что у  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  несколько выше температуры перехода, как правило, отмечается металлоподобное поведение, хотя это заключение основано, скорее, на особенностях хода  $\rho(T)$  для малополяронной проводимости (см. выше). Такое почти монотонное поведение реально видно для наших образцов № 1 и 2 (рис. 1), для которых  $z = 0.33$  и 0.31 соответственно (см. таблицу), и для образцов с  $z \geq 0.175$  из работ [9,18], где  $z = x$ . Сразу подчеркнем отличие катионно-переменных серий [9,18] от нашей кислород-дефицитной серии, где уже для  $z < 0.3$  наблюдается иной ход  $\rho(T)$  (см. далее). Монотонный ход  $\rho(T)$  характерен также для образцов с чисто полупроводниковой зависимостью и наблюдается для  $z = 0.05$  и 0 [18] и для наших образцов № 8 ( $z = 0.13$ ) и № 9 ( $z = 0.01$ ).

Экстремальный немонотонный ход  $\rho(T)$  с относительными максимумом и минимумом наблюдается для  $z = 0.15$  [18] и для интервала  $0.125 \leq z \leq 0.175$  [9] (в этой работе исследованы одиннадцать образцов с интервалом  $\Delta z = 0.005!$ ). Кроме того, на кривых  $\rho(T)$  в [9] заметны четкое плато или точки перегиба в интервале  $0.10 \leq z \leq 0.12$ . Для образца нашей серии

№ 7 ( $z = 0.19$ ) также наблюдается четкое плато и он может быть отнесен к группе образцов с немонотонным ходом. Таким образом, ход  $\rho(T)$  для наших образцов № 1, 2, 7–9 совпадает с приводимым в литературе для образцов с переменным катионным составом и самое главное в рамках соответствующих интервалов  $z$ .

Сложнее обстоит дело с нашими кислород-дефицитными образцами № 3–6 с интервалом изменения доли  $\text{Mn}^{4+}$   $0.25 < z < 0.3$ . Согласно указанной выше классификации, они проявляют экстремальное поведение  $\rho(T)$ , которое уникально уже потому, что не отмечено в работах, известных нам по обзорам [1–6], прежде всего в [18]. (В [9] такие составы не изучались). Уникальность поведения состоит в том, что кислород-дефицитные образцы в указанном выше интервале  $z$  имеют абсолютный максимум сопротивления при 180–250 К. Этому максимуму со стороны высоких температур предшествуют относительный максимум для образца № 3 ( $z = 0.298$ ) и перегибы  $\rho(T)$  для остальных образцов (см. выше). Существенно также, что область температур относительного максимума  $\rho$  совпадает с проявлением заметного пикового эффекта КМС (рис. 2) и с аномальным температурным ходом теплоемкости. По-нашему мнению, именно эта особенность является результатом неординарного способа регулирования СВС марганца в нашей работе. На низкотемпературной части кривой  $\rho(T)$ , т.е. ниже температуры абсолютного максимума, для обсуждаемой группы образцов заметен слабо выраженный минимум в области 30 К (см. выше), который отмечается в ряде работ при исследовании манганитов и связывается с эффектом корреляции электронов при гелиевых температурах. Однако обычно этот эффект наблюдается при проводимости, близкой по величине к металлической, а проводимость кислород-дефицитных образцов существенно меньше металлической. Для обсуждения этого минимума  $\rho(T)$  нужны более детальные экспериментальные данные, которые могут быть получены уже в ближайшем будущем.

Перейдем теперь к обсуждению концентрационной зависимости  $\rho(z, T)$ , т.е. зависимости проводимости от доли  $\text{Mn}^{4+}$ . На рис. 3 представлены изотермы концентрационных зависимостей по результатам наших измерений. Их главной чертой является явно нелинейный, скорее экспоненциальный, ход  $\rho(z)$ . Особенно интересен еще более крутой ход при содержании  $\text{Mn}^{4+}$  вблизи  $z = 0.3$ , когда при всех температурах, представленных на рисунке, кроме 400 К, происходит переход металл-полупроводник. Этот эффект виден также при проектировании всех экспериментальных точек на плоскость  $XZ$  (рис. 3). В известных нам экспериментальных работах концентрационная зависимость проводимости обсуждается в основном качественно. Нам удалось извлечь зависимость  $\rho(z)$  из работ [9,18] и сопоставить ее с нашими данными. Учитывая обсуждавшиеся выше различия проводимости, обусловленные технологическими причинами, мы сконцентрировали внимание на общем ходе этой зависимости. Оказалось, что имеет место

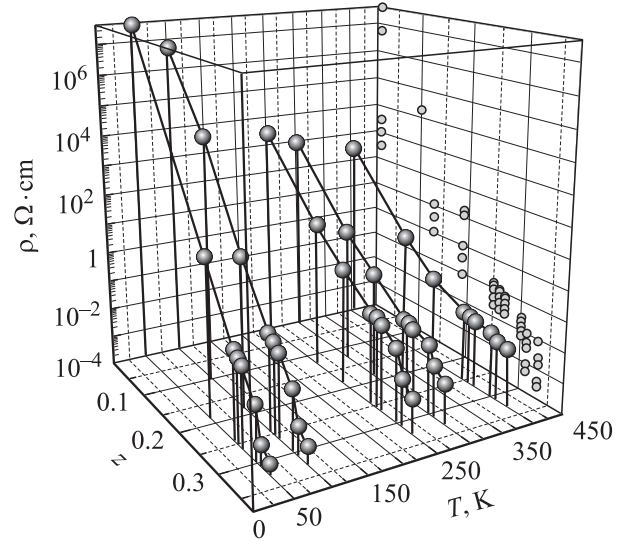


Рис. 3. Изотермы зависимости удельного сопротивления  $\rho$  образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  от доли  $\text{Mn}^{4+}$  ( $z$ ).

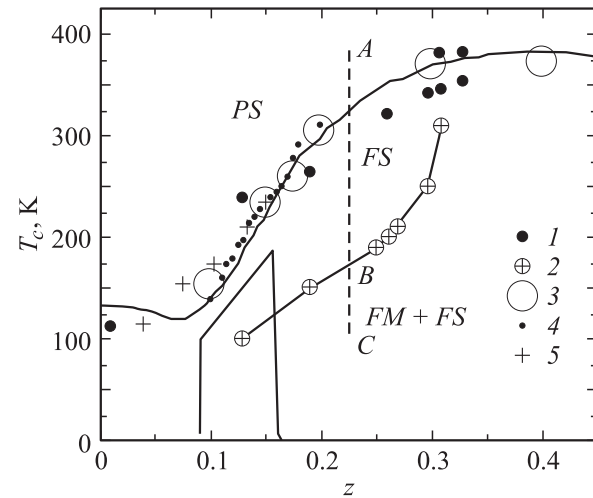


Рис. 4. Модификация фазовой диаграммы температуры фазовых переходов ( $T_c$ ) — доля  $\text{Mn}^{4+}$  ( $z$ ) для  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ . PS — парамагнетик-полупроводник, FS — ферромагнетик-полупроводник, FM — ферромагнетик-металл. 1, 2 — наши данные для высоко- и низкотемпературной ветвей соответственно, 3 — данные [18], 4 — [9], 5 — [15].

симбатный ход соответствующих кривых, включая более резкое изменение в области  $z = 0.25–0.3$ . Однако для хода кривых  $\rho(z)$  кислород-дефицитных образцов (наши данные) и образцов с варьируемым катионным составом [9,18] есть два различия. Во-первых, у последних для  $z > 0.25$  наблюдается фактически скачок к металлоподобной проводимости. Во-вторых, поскольку у обоих типов образцов для  $0.04 < z < 0.3$  наблюдается сложный экстремальный характер зависимостей  $\rho(T)$ , но при разных температурах (например, при 300 К одна часть кривых относится уже к металлоподобному состоянию, а другая — к полупроводниковому), сим-

батность хода кривых, полученных в разных работах, имеет скорее концептуальный характер, чем количественный. Однако для температур около 400 К кривые можно аппроксимировать параболической зависимостью типа  $\ln \rho(400 \text{ К}) = 3.7 - 49z + 68z^2$ , которая имеет минимум вблизи  $z \sim 0.36$ . Согласно приводимым в литературе диаграммам состояния, в области содержания  $\text{Mn}^{4+}$   $z = 0.3-0.4$  наблюдается максимум  $T_c$  для  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (см., например, [5,6]).

В заключение этого раздела обсудим представленную на рис. 4 модифицированную фазовую диаграмму лантан-стронциевых манганатов, учитывающую существование двух фазовых переходов у кислород-дефицитных образцов (см. таблицу). На диаграмме опущен ряд деталей для  $z > 0.5$ , приводимых в обзорных [1–6], но для  $z < 0.5$  показаны все экспериментальные точки из работ, обсуждавшихся в этой статье. Конечно, более информативной была бы трехмерная диаграмма  $T_c(x, \alpha)$ , тем не менее появление второй, более низкотемпературной кривой, безусловно, является следствием неординарного способа регулирования СВС марганца в нашей работе. Идентификация магнитных и электрических фаз соответствует эксперименту. Наиболее простая трактовка разреза диаграммы по линии  $A-B-C$  (рис. 4) такова: парамагнитный полупроводник ( $PS$ ) при понижении температуры переходит в ферромагнитный полупроводник ( $FS$ ) и только затем в ферромагнитный металл ( $FM$ ). Однако эксперимент последнее заключение подтверждает не полностью:  $\partial\rho/\partial T$  имеет металлический ход, но величина  $\rho$  далека от характерной для металлов. Поэтому более разумно предположить, что на самом деле при достижении точки  $B$  происходит разделение фаз (электронное? или микрогетерогенное?), в связи с этим под низкотемпературной линией фазовой диаграммы показано состояние  $FM + FS$ .

## 5. Заключение

Электрофизические и магнитные свойства кислород-дефицитного  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ , где  $\alpha \leq 0.16$ , изучены в интервале температур 4.2–550 К. Изменения проводимости при создании кислородного дефицита, обусловленные изменением как концентрации носителей (дырок,  $\text{Mn}^{4+}$ ), так и количества связей  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ , отличаются от полученных при варьировании катионного состава. Более того, вариации проводимости отличаются от таковых для  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ . В частности, у стронциевых образцов металлоподобное поведение сохраняется до более глубоких уровней кислородного дефицита. Привлечение концепции „разделения фаз“ создает основу для понимания поведения и проводимости, и особенностей диаграммы температуры фазовых переходов–доля  $\text{Mn}^{4+}$ . Показаны широкие возможности метода „мягкого“ извлечения кислорода при управлении свойствами манганитов для задач фундаментального и прикладного направлений: без применения высокотем-

пературного синтеза температуры фазовых переходов металл–полупроводник и ферромагнетик–парамагнетик сдвинуты более чем на 100 К (360–238 К), а проводимость изменена на несколько порядков (7 порядков при комнатной температуре и 11 порядков при 100 К).

## Список литературы

- [1] J.M.D. Coey, M. Viret, S. Von Molnar. Adv. Phys. **48**, 2, 167 (1999).
- [2] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
- [3] Y. Tokura, Y. Tomioka. J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1, 1 (1999).
- [4] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Mod. Phys. **73**, 7, 583 (2001).
- [5] M. Ziese. Rep. Prog. Phys. **65**, 143 (2002).
- [6] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [7] E.A. Gan'shina, I.K. Rodin, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul. J. Magn. Magn. Mater. **239**, 537 (2002).
- [8] M. Muroi, R. Street. Aust. J. Phys. **52**, 205 (1999).
- [9] B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukovski, R. Dybzinski, P.W. Klamut, J.E. Siewenie, O. Chmaisnen, J. Shaffer, C.W. Kinball, J.D. Jorgensen, S. Short. Phys. Rev. B **60**, 10, 7006 (1999).
- [10] Е.И. Никулин, В.М. Егоров, Ю.М. Байков, Б.Т. Мелех, Ю.П. Степанов, И.Н. Зимкин. ФТТ **44**, 5, 920 (2002).
- [11] H.L. Ju, J. Gopalakrishnan, J.L. Peng, Qi Li, G.C. Xiong, T. Venkatesan, R.L. Green. Phys. Rev. B **51**, 9, 6143 (1995).
- [12] A.M. De Leon-Guevara, P. Berthet, J. Berthon, F. Millot, A. Revcoltshvi, A. Anane, C. Dupas, K. Le Dang, J.P. Renard, P. Veillet. Phys. Rev. B **56**, 10, 6031 (1997).
- [13] C. Jardon, M.A. Lopez-Quintela, D. Caiero, C. Vazquez-Vazquez, F. Rivadulla, J. Rivas, L.E. Hueso, R.D. Sanchez. J. Magn. Magn. Mater. **189**, 3, 321 (1998).
- [14] И.О. Троянчук, С.В. Труханов, Д.Д. Халявин, Н.В. Пушкарев, Г. Шимчак. ФТТ **42**, 2, 297 (2000).
- [15] L. Malavasi, M.C. Mozzati, C.B. Azzoni, G. Chiodelli, G. Flor. Solid State Commun. **123**, 8, 321 (2002).
- [16] J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, T. Hashimoto. Solid State Ion. **132**, 167 (2000).
- [17] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, N.P. Ong, B. Battlog. Phys. Rev. Lett. **77**, 2041 (1996).
- [18] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. B **51**, 14 103 (1995).