

10,11

Влияние избыточного кислорода на электрические и магнитные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2$) при $77 < T < 300$ К

© Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Ю.П. Степанов

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

E-mail: E.Nikulin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 июня 2011 г.)

Магнитные и электрические свойства обогащенных кислородом манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3.1}$ исследовались при $77 < T < 300$ К. Образцы получены золь-гель-методом. Наблюдалось увеличение температуры Кюри и сдвиг в сторону высоких температур максимума магнитосопротивления.

Манганиты редкоземельных элементов (РЗЭ) типа LaMnO_3 , где трехвалентный ион La замещается двухвалентным (Ca, Sr и др.) или одновалентным (Ag, Na, K) ионом, интенсивно изучаются в последние годы. В этих соединениях при изменении температуры наблюдаются фазовый переход парамагнитный полупроводник–ферромагнитный металл (ПМ-переход) и эффекты гигантского магнитосопротивления (ГМС).

Манганиты $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ интересны тем, что некоторые соединения этого типа проявляют свойства ГМС при достаточно высоких (комнатных) температурах, что имеет большое прикладное значение. Недостатком этой системы является малая область твердых растворов ($x < 0.2$), так что при достаточно большом содержании серебра образцы неоднородны и представляют собой смесь различных фаз $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ и Ag. Состав материала (фазы и их соотношение) существенно зависит от методики приготовления и температуры синтеза [1,2].

Согласно теории двойного обмена, магнитные свойства манганитов РЗЭ определяются взаимодействием ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} через ионы кислорода O^{2-} . Ионы Mn^{4+} появляются при замене трехвалентного иона РЗЭ на двухвалентный или одновалентный ион. Число ионов Mn^{4+} определяется количеством атомов замещения, а при фиксированном числе таких атомов — количеством атомов кислорода. Таким образом, меняя число атомов замещения или число атомов кислорода, можно изменять число цепочек $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ и магнитные свойства материала.

Предварительные результаты исследования манганитов серебра $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.1$ и 0.2) в интервале температур $77-300$ К приведены к работе [3]. Образцы готовились золь-гель-методом. Температурная зависимость сопротивления образцов не показала явного перехода полупроводник–металл при понижении температуры, только у образца с самым большим содержанием серебра проявляется тенденция к такому переходу при $T < 77$ К. Все образцы проявляют свойства отрицательного магнитосопротивления и скачок намагниченности при понижении температуры, что вполне естественно связать с фазовым переходом

парамагнетик–ферромагнетик. Результаты эксперимента показывают, что образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ можно рассматривать как смесь фаз, каждая из которых не образует сплошных нитей через образец. Одна фаза претерпевает ПМ-переход, другая (также полупроводниковая) фаза такого перехода не претерпевает. При увеличении содержания серебра происходит изменение соотношения фаз в пользу претерпевающей ПМ-переход. При увеличении содержания серебра температура Кюри увеличивается от 125 К для образца с $x = 0.05$ до 150 К для $x = 0.1$ и до 225 К для $x = 0.2$. Максимум магнитосопротивления (в поле $H = 0.6$ Т) также сдвигается в сторону высоких температур и увеличивается.

В настоящей работе исследованы свойства манганитов серебра $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ в области твердых растворов при избыточном содержании кислорода. Образцы с повышенным содержанием кислорода были получены при отжиге исходных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2$) в воздушной атмосфере при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение $100-200$ h. Подобная методика обогащения кислородом манганитов лантана LaMnO_3 подробно изложена в работе [4], где были получены образцы манганита лантана при увеличении содержания кислорода и исследованы их свойства. Было показано, что увеличение содержания кислорода приводит к появлению магнитных свойств.

Свойства обогащенных кислородом манганитов серебра заметно отличаются от свойств необогащенных. Намагниченность образцов при понижении температуры резко возрастает при ПМ-переходе, а при дальнейшем понижении температуры падает. У материалов данного типа это падение связано с переходом в состояние спинового стекла [5]. У всех образцов наблюдаются существенное повышение температуры Кюри и сдвиг максимума магнитосопротивления в сторону высоких температур и возрастание его по абсолютной величине. Все образцы стали менее высокоомными.

На рис. 1,2 представлены результаты измерения удельного сопротивления, магнитосопротивления и намагниченности образца $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{MnO}_{3.1}$. Максимум магнитосопротивления сдвинут в сторону высоких тем-

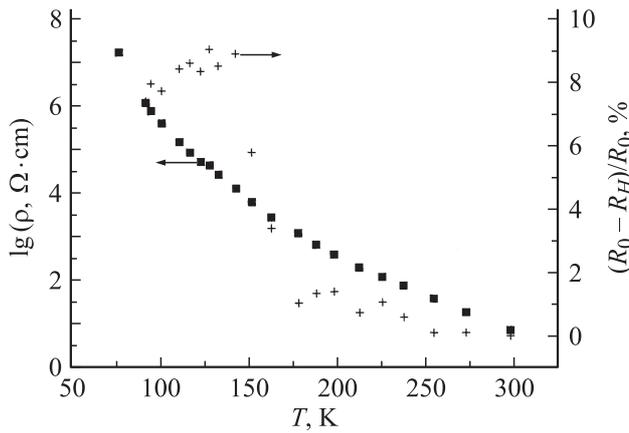


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления и магнитосопротивления образца $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{MnO}_{3.1}$. R_0 — сопротивление образца при $H = 0$, R_H — при $H = 0.6$ Т.

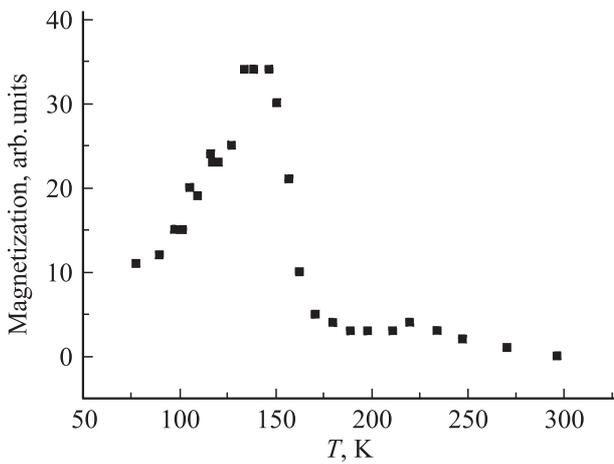


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности образца $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{MnO}_{3.1}$ в нулевом магнитном поле.

плату на 25 К и увеличился вдвое. Удалось измерить намагниченность образца и оценить температуру Кюри $T_c = 160$ К.

На рис. 3,4 представлены результаты измерения для образца $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3.1}$. Здесь также наблюдается сдвиг максимума магнитосопротивления в сторону высоких температур на 25 К и увеличение его с 9 до 15%. При понижении температуры магнитосопротивление достигает минимума и затем возрастает до 20% при 77 К. Низкотемпературное возрастание магнитосопротивления связано со спин-зависимым туннелированием и наблюдается в мелкозернистых образцах. Измерена намагниченность материала и определена температура Кюри $T_c = 200$ К, что почти на 50 К выше, чем для $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{MnO}_{3.1}$.

Наиболее существенно избыток кислорода сказался на образцах $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_{3.1}$ (рис. 5,6). Здесь при понижении температуры на температурной зависимости сопротивления наблюдается ПМ-переход и существенно

повышается температура Кюри. Температура максимума магнитосопротивления сдвигается в высокотемпературную область примерно на 90 К. Эффект ГМС достигает 22%.

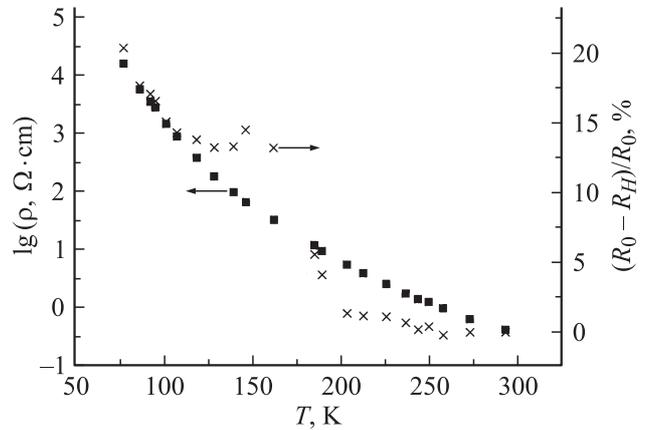


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления и магнитосопротивления образца $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3.1}$.

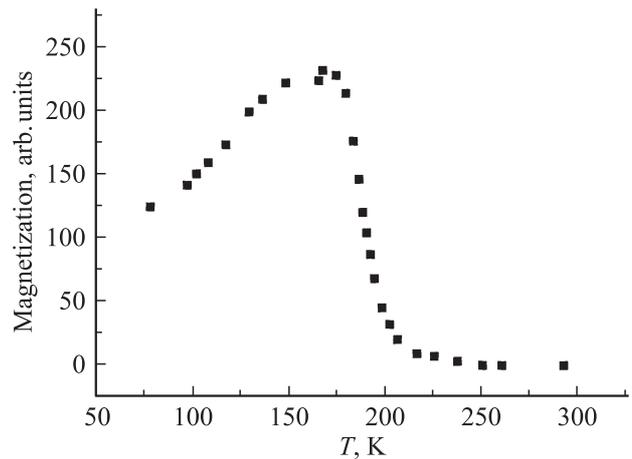


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности образца $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3.1}$ в нулевом магнитном поле.

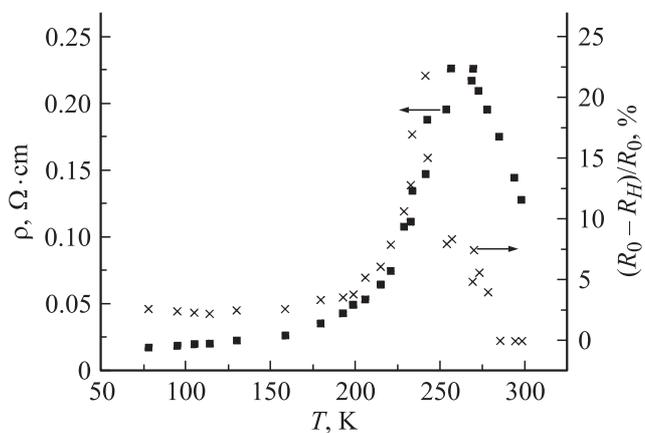


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления и магнитосопротивления образца $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_{3.1}$.

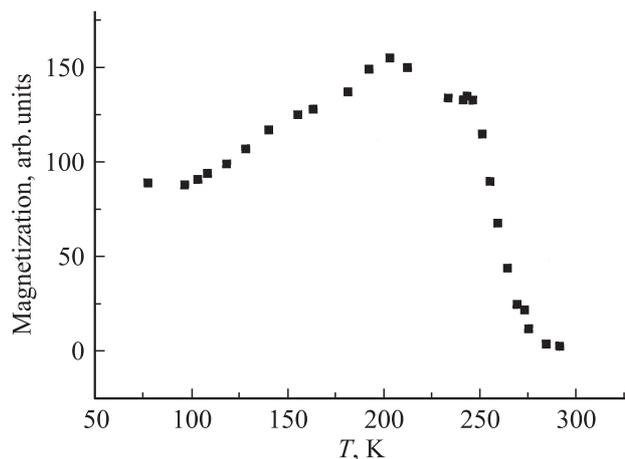


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности образца $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_{3.1}$ в нулевом магнитном поле.

Результаты работы можно сформулировать следующим образом. Обогащение кислородом манганитов $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ позволяет существенно улучшить характеристики материала. У многофазных образцов увеличивается доля претерпевающей ПМ-переход фазы. Эффект ГМС также увеличивается и сдвигается в высокотемпературную область.

Список литературы

- [1] T. Tang, K.M. Gu, Q.Q. Cao, D.H. Wang, S.Y. Zhang, Y.W. Du. *J. Magn. Magn. Mater.* **222**, 110 (2000).
- [2] L. Pi, M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau. *Solid State Commun.* **126**, 229 (2003).
- [3] Е.И. Никулин, Ю.П. Степанов. *ФТТ* **52**, 2389 (2010).
- [4] В.С. Захвалинский, R. Laiho, К.Г. Лисунов, E. Lahderanta, П.А. Петренко, Ю.П. Степанов, I. Salminen, В.Н. Стамов. *ФТТ* **48**, 2175 (2006).
- [5] Nguyen The Hien, Hguen Phu Thuy. *Physica B* **319**, 168 (2002).