

## Влияние границ зерен на электросопротивление манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$

© А.Г. Гамзатов<sup>1</sup>, А.Б. Батдалов<sup>1</sup>, Л.Н. Ханов<sup>1</sup>, А.С. Манкевич<sup>2</sup>, И.Е. Корсаков<sup>2</sup>, А.Р. Кауль<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: gamzatov\_adler@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 июля 2011 г.)

Приводятся результаты исследования электросопротивления и магнитосопротивления манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.05-0.175$ ). Описано поведение электросопротивления  $\rho(T)$  в пара- и ферромагнитной фазах. Для описания  $\rho(T)$  вблизи температуры фазового перехода привлекаются представления теории перколяции. На зависимости  $\rho(T)$  обнаружены два максимума, появление которых связывается с керамической природой исследованных образцов. Наблюдаемый рост магнитосопротивления с понижением температуры обусловлен межгранульным спин-поляризованным туннелированием носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (09-08-96533, 11-02-01124-а) и программы ОФН РАН „Сильнокоррелированные электроны в твердых телах и структурах“.

### 1. Введение

Манганиты, допированные одновалентными ионами (Na, K, Ag), обладают рядом существенных отличий от хорошо изученных манганитов  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , где A — двухвалентный металл (Ca, Sr, ...). При допировании материнского состава  $\text{LaMnO}_3$  одновалентными ионами  $\text{K}^+$  для сохранения зарядового баланса требуется, чтобы на каждый введенный одновалентный ион  $\text{K}^+$  два иона  $\text{Mn}^{3+}$  перешли в состояние  $\text{Mn}^{4+}$ , что означает сужение фазовой диаграммы  $T-x$  вдоль оси  $x$  и высокие значения  $T_C$  при малом уровне допирования ( $x < 0.2$ ). К положительным прикладным особенностям данного типа манганитов можно отнести и высокую чувствительность их физических свойств к магнитному полю, большие значения эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС) и магнитокалорического эффекта, наблюдаемые вблизи комнатных температур.

Несмотря на это, допированные одновалентными ионами манганиты все еще остаются менее изученными объектами, чем манганиты, где допирующим элементом является двухвалентный металл. Причины прежде всего технологические: из-за термической нестабильности трудно получить керамические образцы высокого качества, а получить образцы в виде монокристаллов вообще не представляется возможным.

Сведения об электрических и гальваномагнитных свойствах керамики  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15$ ) содержатся в [1–3]. В настоящей работе приводятся результаты исследования электро- и магнитосопротивления образцов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  при широком варьировании уровня допирования ( $x = 0.05, 0.1, 0.11, 0.13, 0.15, 0.175$ ), полученных в несколько иных, чем в [1–3], технологических условиях. Измерения были проведены в области  $T = 77-350$  К в магнитных полях до 22 кОе.

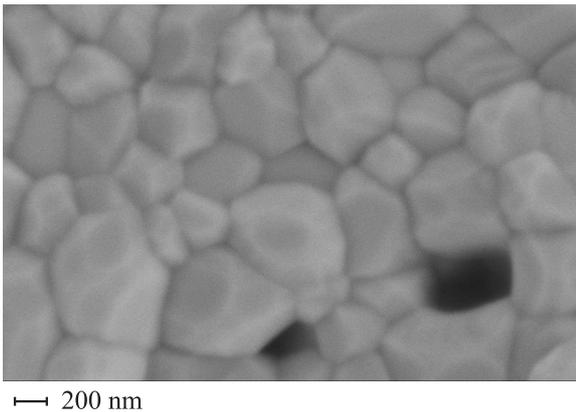
### 2. Образцы

Керамические образцы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  были синтезированы цитратным методом. В качестве прекурсоров были использованы растворы нитратов марганца и лантана. К смеси растворов нитратов марганца и лантана были добавлены лимонная кислота, карбонат калия и этиленгликоль. Полученный раствор упаривался при температуре 60°C, в результате чего был получен гель, который при дальнейшем нагревании разлагался. Для полного удаления углерода и органических веществ полученный порошок был отожжен при температуре 600°C (5 h, на воздухе). Из порошка были спрессованы таблетки, которые затем отжигались при 1000°C (30 h на воздухе в засыпке такого же состава).

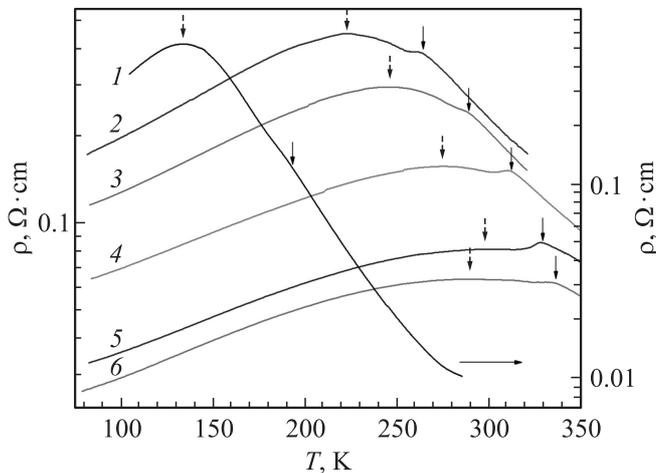
Данные рентгенофазного анализа указывают на то, что полученные образцы являются однофазными, представляют собой ромбоэдрически искаженный перовскит и относятся к пространственной группе  $R\bar{3}c$ . Подробно результаты рентгеноструктурных исследований данных образцов приведены в работе [4], здесь же отметим, что полученная керамика представляла собой однородную зернистую структуру со средним размером гранул 100–300 nm (рис. 1).

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приводятся результаты экспериментально-го исследования температурной зависимости электросопротивления образцов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.11, 0.13, 0.15, 0.175$ ) в интервале температур 78–350 К. Как видно из рисунка, поведение  $\rho(T)$  имеет характерный и для других манганитов колоколообразный вид: металлический ход ниже некоторой температуры



**Рис. 1.** Снимок поверхности образца  $La_{0.87}K_{0.13}MnO_3$  (данные сканирующей электронной микроскопии).



**Рис. 2.** Температурная зависимость электросопротивления для системы  $La_{1-x}K_xMnO_3$  ( $x$ : 1 — 0.05, 2 — 0.10, 3 — 0.11, 4 — 0.13, 5 — 0.15, 6 — 0.175). Сплошными стрелками указаны значения  $T_C$ , штриховыми —  $T_{max}$ .

$T_{max}$  и полупроводниковый выше  $T_{max}$ . Однако есть и существенное различие, заключающееся в том, что кроме растянутого максимума при  $T_{max}$  наблюдаются небольшие „горбики“ при  $T > T_{max}$ .

Наблюдение двух максимумов на кривых  $\rho(T)$  поликристаллических образцов манганитов не редкость [5–11]. Простейшая причина появления таких пиков — технологическая, т.е. наличие структурных и фазовых неоднородностей, которые можно устранить с помощью гомогенизирующего отжига. Такое объяснение к данному случаю не подходит, так как рентгеноструктурный и рентгенофазный анализ подтверждает однородность исследованных образцов [4].

Более глубокие физические механизмы, лежащие в основе появления двух максимумов, окончательно не установлены; во всяком случае в литературе шла оживленная дискуссия по этому поводу [11–13]. Так, авторы [11] для объяснения зависимости  $\rho(T)$  для керамики

$La_{1-x}Ag_xMnO_3$  привлекают модель неоднородного электронного фазового расслоения и приводят доводы в ее пользу.

В своем комментарии к работе авторов [11] Розенберг [12] указывает, что интерпретация авторов [11] несостоятельна, а все объясняется влиянием границ зерен.

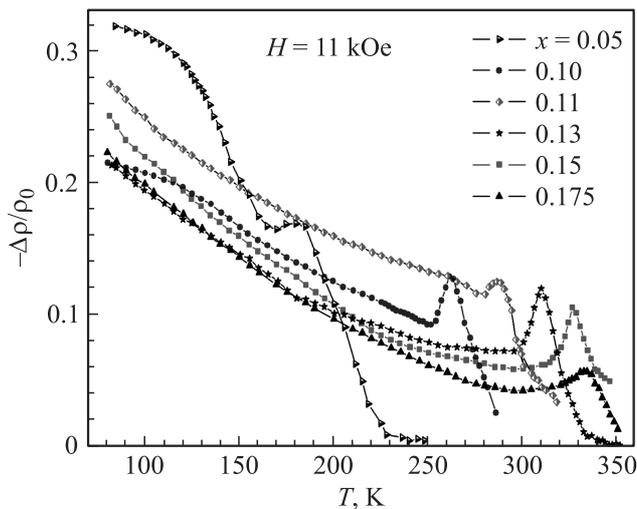
Смысл данного эффекта заключается в следующем. Гранулированные манганиты по сути своей представляют неоднородные системы: каждую гранулу следует рассматривать как зерно, состоящее из сердцевинки с определенной температурой  $T_C$  и тонкого приповерхностного слоя, обедненного носителями заряда [10]. Такой слой является магнитно- и структурно-неоднородным и характеризуется расплывчатой критической температурой, которая значительно меньше  $T_C$ . Такое допущение нашло экспериментальное подтверждение в [14]. По этой причине при понижении температуры мы сначала наблюдаем магнитный фазовый переход внутри гранул с  $T_C$  („горбики“ на зависимости  $\rho(T)$ ), при этом межгранульный слой все еще продолжает находиться в парамагнитном изолирующем состоянии и является барьером для носителей заряда.

При дальнейшем понижении температуры происходит формирование магнитного упорядочения в межгранульном пространстве, которое сопровождается появлением бесконечного проводящего канала и изменением знака производной  $d\rho/dT$ .

Анализ наших экспериментальных данных показывает, что они точно укладываются в данную схему (рис. 2). Наблюдаемые при понижении температуры „горбики“ на кривых  $\rho(T)$  точно совпадают со значением  $T_C$ , определенными нами как температуры максимума магнитокалорического эффекта при малых значениях магнитного поля [4], а также с температурами максимума эффекта КМС (рис. 3), которые обычно совпадают с  $T_C$ . При дальнейшем понижении температуры электросопротивление все еще продолжает расти, несмотря на то что магнитный фазовый переход внутри гранул уже давно завершился. Только при  $T_{max}$ , когда в системе образуется бесконечный проводящий канал, электросопротивление начинает убывать.

Нельзя не обратить внимание на то, что в поведении  $\rho(T)$  для сильно допированных образцов нет такой определенности: после „горбиков“ сразу начинается растянутый по температуре переход в металлическое состояние, что может означать ослабление роли приповерхностного слоя при формировании хода  $\rho(T)$  для образцов с большим  $x$ .

В пользу магнитной природы происхождения „горбиков“ свидетельствует и то, что поведение дополнительных пиков в магнитном поле идентично поведению теплоемкости ферромагнетика в магнитном поле, т.е. магнитное поле подавляет аномалию и смещает температуру максимума в сторону высоких температур. В монокристаллических образцах манганитов, демонстрирующих переход металл–диэлектрик, температуры



**Рис. 3.** Температурная зависимость эффекта КМС для системы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ .

появления магнитного упорядочения и металлической проводимости примерно совпадают [15,16], что соответствует модели двойного обмена, при этом никакие дополнительные аномалии в поведении  $\rho(T)$  не обнаруживаются.

На рис. 3 приведены температурные зависимости эффекта КМС  $-(\rho_H - \rho_0)/\rho_0 = -\Delta\rho/\rho_0$ . Наибольшие значения эффекта КМС в манганитах обычно наблюдаются вблизи температуры Кюри, когда система наиболее податлива к внешним воздействиям, а вдали от  $T_C$  (справа и слева) значения КМС стремятся к нулю. Как видно из рис. 3, для системы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  это не так: с уменьшением температуры ниже  $T_C$  эффект возрастает без признаков насыщения вплоть до азотных температур.

Такое поведение магнитосопротивления можно объяснить, если предположить, что магниторезистивный эффект в керамике  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  определяется двумя независимыми механизмами: механизмом двойного обмена, имеющим место вблизи  $T_C$ , и межгранульным спин-поляризованным туннелированием носителей заряда, вклад которого возрастает с понижением температуры [17]. Такое туннелирование очень чувствительно к внешнему магнитному полю и усиливается при низких температурах. Фактически это означает резкий рост отрицательного магнитосопротивления в слабых полях при низких температурах. Все это показано на рис. 4, а. Вблизи  $T_C$  картина другая: наблюдается плавный спад электросопротивления с ростом магнитного поля (рис. 4, б).

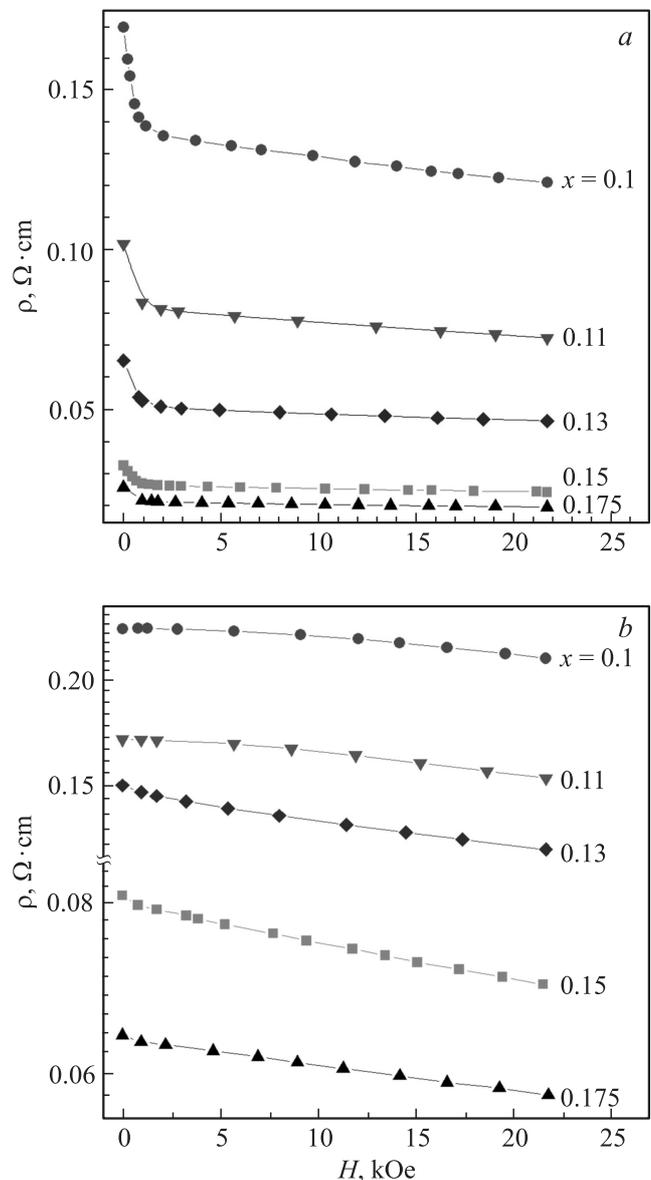
В системе  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  в отличие от системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  [5,8], для которой величина классического эффекта КМС, наблюдаемого вблизи температуры Кюри, практически не зависела от концентрации серебра, происходит существенное уменьшение эффекта КМС с ростом концентрации калия. Величина эффекта

КМС в магнитном поле 11 кОе для образца с  $x = 0.05$  равна 16%, а для  $x = 0.175$  — 5%. Рост эффекта КМС с понижением концентрации калия объясняется увеличением туннельного вклада в магниторезистивный эффект, плавно растущий с понижением температуры [15].

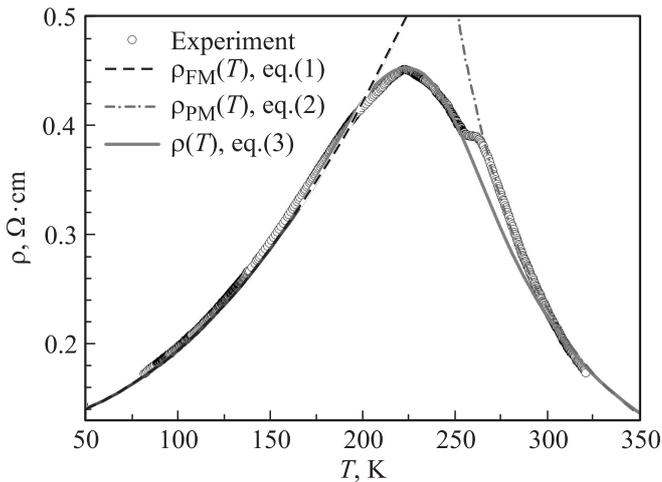
Проведем количественный анализ температурной зависимости электросопротивления исследованных образцов. В низкотемпературной ферромагнитной фазе зависимость  $\rho(T)$  аппроксимируется следующим выражением, включающим несколько механизмов рассеяния (штриховая линия на рис. 5):

$$\rho_{\text{FM}}(T) = \rho_0 + AT^2 + BT^{4.5}, \quad (1)$$

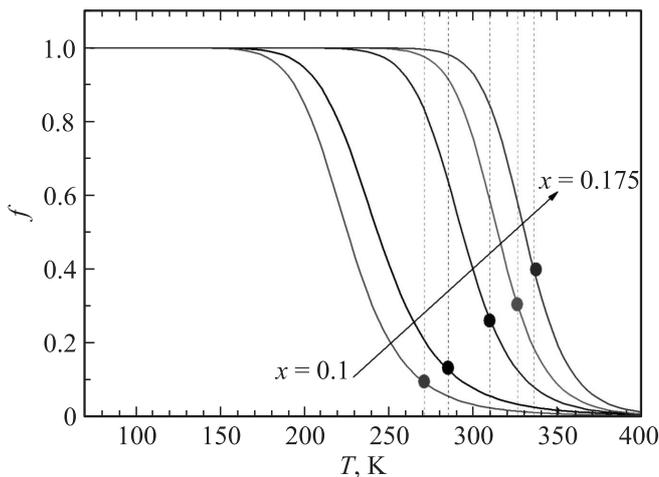
где  $\rho_0$  — остаточное сопротивление, член  $AT^2$  обычно приписывают взаимному рассеянию носителей заряда,



**Рис. 4.** Полевые зависимости сопротивления для  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  при температурах 78 (а) и 300 К (б).



**Рис. 5.** Температурная зависимость электросопротивления  $La_{0.9}K_{0.1}MnO_3$ . Штриховая линия — аппроксимация с помощью формулы (1), штрихпунктирная — аппроксимация с помощью формулы (2), сплошная линия соответствует формуле (3).  $\rho_0 = 0.0138 \Omega \cdot cm$ ,  $A = 6.98 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot cm \cdot K^{-2}$ ,  $B = 1.5 \cdot 10^{-14} \Omega \cdot cm \cdot K^{-4.5}$ ,  $\Delta U/k_B = 18\,500\text{ K}$ ,  $D = 3.26 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot cm \cdot K^{-1}$ ,  $E_p/k_B = 1360\text{ K}$ .



**Рис. 6.** Температурная зависимость объемной доли ферромагнитной фазы для образцов  $La_{1-x}K_xMnO_3$  ( $x = 0.1, 0.11, 0.13, 0.15, 0.175$ ). Точками на линиях  $f(T)$  отмечены значения температуры Кюри для соответствующих образцов.

а член  $BT^{4.5}$  обусловлен электрон-магнонными процессами рассеяния. Зависимость  $\rho(T)$  выше температуры перехода металл-диэлектрик достаточно хорошо аппроксимируется термоактивационным законом вида (штрихпунктирная линия на рис. 5)

$$\rho_{PM} = DT \exp(E_p/k_B T), \quad (2)$$

где  $E_p$  — энергия активации,  $D$  — коэффициент, не зависящий от  $T$ . Носителями заряда в этой области являются поляроны малого радиуса, которые осуществляют проводимость путем прыжков на ближайшие свободные

состояния. Подробная информация о коэффициентах аппроксимации ( $\rho_0, A, B, D, E_p$ ), входящих в формулы (1) и (2), приведена в работах [8,18].

Учитывая, что переход металл-диэлектрик имеет перколяционный характер, и предполагая, что важную роль в „формировании“ эффекта КМС в манганитах играет конкуренция между ферромагнитными (ФМ) и парамагнитными областями, полное выражение для электросопротивления можно представить в виде [18,19]

$$\rho(T) = \rho_{FM}f + \rho_{PM}(1 - f),$$

где  $f$  — объемная доля ФМ-фазы, а  $(1 - f)$  — объемная доля ПМ-фазы. Объемные доли ФМ- и ПМ-фаз удовлетворяют распределению Больцмана

$$f = \frac{1}{1 + \exp(\Delta U/k_B T)},$$

где  $\Delta U$  — разность энергий между ФМ- и ПМ-состояниями. Тогда полное выражение, описывающее зависимость электросопротивления как функцию от температуры, будет иметь следующий вид:

$$\rho(T) = (\rho_0 + AT^2 + BT^{4.5})f + DT \exp(E_p/k_B T)(1 - f). \quad (3)$$

Результаты, полученные путем аппроксимации экспериментальных данных с помощью выражений (1)–(3), показаны на рис. 5 на примере образца с  $x = 0.1$ . Как видно, выражение (3) достаточно полно описывает поведение  $\rho(T)$  в широкой области температур (сплошная линия на рис. 5).

Аппроксимация экспериментальных данных  $\rho(T)$  с помощью формулы (3) позволяет получить температурную зависимость объемной доли ферромагнитной фазы  $f(T)$ , которая в первом приближении соответствует приведенной намагниченности  $f(T) = M/M_S$  [18,20,21]. Температурная зависимость  $f(T)$  для всех образцов приведена на рис. 6. Как видно из рисунка, с ростом концентрации калия объемная доля ферромагнитной фазы растет и для всех образцов переход металл-диэлектрик имеет достаточно размытый по температуре характер, что наглядно демонстрирует рис. 2. Отметим также, что скорость увеличения ферромагнитной фазы при понижении температуры возрастает с ростом уровня допирования.

#### 4. Заключение

Таким образом, исследованы температурные, магнитопольевые и концентрированные зависимости электросопротивления керамических образцов  $La_{1-x}K_xMnO_3$ . На зависимости  $\rho(T)$  обнаружены аномалии, связанные с тем, что свойства гранул приповерхностного слоя несколько отличаются от свойств сердцевинки. Установлены механизмы рассеяния носителей тока в ферро- и

парамагнитных фазах и характер изменения объема ферромагнитной фазы с температурой. Рост магнитосопротивления ниже  $T_C$  связывается со спин-поляризованным туннелированием носителей тока через границы зерен.

Авторы выражают благодарность Е. Розенбергу за внимание к работе и полезные замечания.

## Список литературы

- [1] S. Das, T.K. Dey. *Solid State Commun.* **134**, 837 (2005).
- [2] S. Das, T.K. Dey. *Physica B* **381**, 280 (2006).
- [3] W. Zhong, W. Chen, W.P. Ding, N. Zhang, A. Hu, Y.W. Du, Q.J. Yan. *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, 112 (1999).
- [4] А.М. Алиев, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков. *ЖЭТФ* **139**, 529 (2011).
- [5] L. Pi, M. Hervieu, A. Maigan, C. Martin, B. Raveau. *Solid State Commun.* **126**, 229 (2003).
- [6] M. Battabyal, T.K. Dey. *Physica B* **367**, 40 (2005).
- [7] J. Yang, B.C. Zhao, R.L. Zhang, Y.Q. Ma, Z.G. Sheng, W.H. Song, Y.P. Sun. *Solid State Commun.* **132**, 83 (2004).
- [8] И.К. Камиров, А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, Ш.Б. Абдулвагидов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. *ЖЭТФ* **132**, 835 (2007).
- [9] J. Klein, C. Hofener, S. Uhlenbruck, L. Alff, B. Buchner, R. Gross. *Europhys. Lett.* **47**, 371 (1999).
- [10] B.I. Belevtsev, D.G. Neugle, K.D.D. Rathnayaka, A. Parasitis, J. Fink-Finowicki. *Physica B* **355**, 341 (2005).
- [11] S.L. Ye, W.H. Song, J.M. Dai, K.Y. Wang, S.G. Wang, C.L. Zhang, J.J. Du, Y.P. Sun, J. Fang. *J. Magn. Magn. Mater.* **248**, 26 (2002).
- [12] E. Rozenberg. *J. Magn. Magn. Mater.* **270**, 237 (2004).
- [13] S.L. Ye, W.H. Song, J.M. Dai, K.Y. Wang, S.G. Wang, C.L. Zhang, J.J. Du, Y.P. Sun, J. Fang. *J. Magn. Magn. Mater.* **270**, 244 (2004).
- [14] A.K. Kar, A. Dhar, S.K. Ray, B.K. Mathur, D. Bhattacharya, K.L. Chopra. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 10795 (1998).
- [15] Н.Г. Бебенин. *ФММ* **11**, 242 (2011).
- [16] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [17] А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко. *ФНТ* **35**, 290 (2009).
- [18] А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.Р. Кауль, О.В. Мельников. *ФТТ* **53**, 170 (2011).
- [19] G. Li, H.-D. Zhou, S.J. Feng, X.-J. Fan, X.-G. Li, Z.D. Wang. *J. Appl. Phys.* **92**, 1406 (2002).
- [20] M. Jaime, P. Lin, S.H. Chun, M.B. Salamon, P. Dorsey, M. Rubinstein. *Phys. Rev. B* **60**, 1028 (1999).
- [21] A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov. *Phase Trans.* **83**, 343 (2010).