

05;06;11;12

Структура и свойства магниторезистивной керамики, толстой и тонкой пленки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

© В.П. Пащенко,^{1,2} Ю.Ф. Ревенко,¹ А.В. Пащенко,¹ В.К. Прокопенко,¹ А.А. Шемяков,¹ В.А. Турченко,¹ Н.И. Носанов,¹ В.И. Волков,² В.М. Ищук,³ И.Н. Чуканова,³ А.И. Бажин,⁴ В.В. Пащенко⁴

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, 83114 Донецк, Украина

e-mail: pashchen@pashchen.fti.ac.donetsk.ua

² Донецкий научно-технологический центр „Реактивэлектрон“ НАН Украины, 83096 Донецк, Украина

³ Институт монокристаллов НАН Украины, 61042 Харьков, Украина

⁴ Донецкий национальный университет, 83055 Донецк, Украина

e-mail: bazhin@dongu.donetsk.ua

(Поступило в Редакцию 26 ноября 2004 г.)

Рентгеноструктурным, ядерно-магнитно-резонансным (ЯМР) ^{55}Mn , резистивным и магнитным методами исследованы магниторезистивные керамические, толсто- и тонкопленочные образцы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0$ и 0.04). Установлено, что ромбоэдрически искаженная ($R\bar{3}c$) перовскитовая структура содержит анионные, катионные вакансии и наноструктурные дефекты кластерного типа. Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn подтвердили высокочастотный электронно-дырочный обмен между Mn^{3+} и Mn^{4+} и неэквивалентность их окружения, обусловленную высокой дефектностью и неоднородностью структуры. Легирование железом и повышение температуры отжига приводит к уменьшению температур фазовых переходов металл–полупроводник, ферро–парамагнетик и увеличению магниторезистивного эффекта. Низкополевой магниторезистивный эффект в низкотемпературной области (~ 100 К) в керамике и толстой пленке объяснен туннелированием на межкристаллитных границах. Анализ влияния железа и температуры отжига на энергию активации подтвердил вывод о сложном характере дефектности перовскитовой структуры и наличии нескольких механизмов активационных процессов.

Введение

Среди многочисленных составов манганит-лантановых перовскитов $\text{La}_{1-x}^{\text{A}^{2+}}\text{Mn}_{1-x}^{\text{A}^{2+}}\text{Mn}_x^{\text{A}^{2+}}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{A}^{2+} — \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) [1–5] наиболее перспективными в научном и прикладном плане являются манганиты, допированные стронцием [6–8]. Для этих составов характерны максимальные значения температуры пика (T_p) магниторезистивного (MR) эффекта, наблюдаемого вблизи температуры фазовых переходов металл–полупроводник (T_{ms}) и ферро–парамагнетик (T_C). Дискуссионность природы уникальной взаимосвязи электрических и магнитных явлений в области этих фазовых переходов [9–11] и реальность практического применения манганит-лантан-стронциевых перовскитов в качестве датчиков и сенсоров обуславливают научную и практическую актуальность исследования этих материалов.

Большинство исследований выполнено на керамических [12,13] или тонкопленочных [14,15] манганитовых образцах стехиометрического состава. Как было нами ранее показано [16,17], наиболее перспективны составы с „избыточным“ сверхстехиометрическим марганцем по отношению к катионам А-подрешетки перовскитовой структуры. Поэтому сопоставительные исследования структуры и свойств керамических, толсто- и тонкопленочных нестехиометрических манганит-лантан-стронциевых перовскитов с „избыточным“ марганцем,

структурные резистивные и магнитные особенности которого тоже дискуссионны, являются актуальными.

Методы получения и исследования образцов

Исследуемые образцы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ получали из смеси порошков $\text{La}(\text{OH})_3$ ($C63/m$: $a = 537 \text{ \AA}$, $c = 3.865 \text{ \AA}$), SrCO_3 ($Pnma$: $a = 5.107 \text{ \AA}$, $b = 8.414 \text{ \AA}$, $c = 6.029 \text{ \AA}$) и марганецсодержащих оксидов марганца Mn_3O_4 ($I4_1/amd$: $a = 5.76 \text{ \AA}$, $c = 9.44 \text{ \AA}$) марок ЧДА, в одном случае бельгийского производства, в другом — Днепропетровского химзавода, который содержит примесь железа. В связи с наличием примеси железа состав второй партии манганит-лантан-стронциевых перовскитов соответствовал молярной формуле $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.06}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3\pm\delta}$. Выбор такого марганецсодержащего сырья обусловлен проверкой возможности использования менее дефицитного и более дешевого сырья при изготовлении магниторезистивных датчиков. Синтезирующий обжиг порошков обеих партий проводили в течение 22 h при 1000°C .

Керамические (C) образцы ($d = 10 \text{ mm}$, $h = 3 \text{ mm}$), в том числе и мишени ($d = 25 \text{ mm}$, $h = 6 \text{ mm}$) для лазерного напыления, получали после спекания прессовок при температурах 1250°C (в течение 22 h), 1350°C

Таблица 1. Тип структуры и параметры кристаллической решетки, температуры магнитного упорядочения (T_C), фазового перехода металл–полупроводник (T_{ms}), пика магниторезистивного эффекта (T_p) и его величина MR в магнитном поле H для керамических (C), толстопленочных (F) и тонкопленочного (f) образцов $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$

Образец	x	Структурные данные			T_C , К	ΔT_C , К	T_{ms} , К	$T_p(H)$, К	$MR(T, H = 2 \text{ kOe})$, %	
		тип	a , Å	α					$T = 100 \text{ K}$	$T = T_p$
C 1250	0	$R\bar{3}c$	7.745	90.32°	343	269–362	366	357 (2 kOe)	8.1	1.3
C 1350	0	$R\bar{3}c$	7.744	90.31°	357	313–370	–	357 (2 kOe)	10.5	2.3
C 1500	0	$R\bar{3}c$	7.742	90.30°	355	342–370	348	352 (2 kOe)	9.5	1.0
F 1250	0	$R\bar{3}c$	7.749	90.29°	345	312–356	367	358 (2 kOe)	8.3	1.3
C 1250	0.04	$R\bar{3}c$	7.766	90.33°	320	257–352	250	330 (5 kOe)	8.5	1.2
F 1250	0.04	$R\bar{3}c$	7.751	90.30°	327	260–355	250	330 (5 kOe)	8.5	6.0
f	0.04	Pseudo cubic	3.870	–	–	–	245	175 (2 kOe) 209 (5 kOe)	4.5	6.2

(3.5 h) и 1500° (3 h). Толстые поликристаллические пленки (F) получали трафаретным методом путем нанесения пасты на алюмооксидную подложку, содержащую Al_2O_3 (94–95%), SiO_2 (2.5%), MnO (1.96%) и Cr_2O_3 (0.48%). Вжигание пасты осуществляли при $1250^\circ C$.

Монокристаллические тонкие (~ 2000 Å) пленки (f) $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.06}Fe_{0.4}O_{3\pm\delta}$ получали лазерным напылением из керамической мишени второй партии на монокристаллическую подложку $LaAlO_3$ псевдокубической структуры ($a = 3.787$ Å) с кристаллографической поверхностной ориентацией в плоскости (400).

Основными методами исследования являлись: 1) рентгеноструктурный на установке ДРОН-3 в Su излучении — для определения фазового состава (погрешность 3%), типа и параметров кристаллической решетки перовскитовой структуры (погрешность 0.1%); 2) резистивный четырехконтактный — для определения удельного (ρ) и относительного ($R = R_{T,H}/R_{273K,0}$) сопротивления (погрешность 0.5%) в широком интервале температур (77–450 K); 3) магнитный — для определения температурной зависимости относительной дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} (погрешность 3%); 4) ЯМР ^{55}Mn по методике „спин-эхо“ при температуре 77 K — для определения резонансной частоты спектра (погрешность 0.1%), магнитных и валентных состояний ионов марганца и неэквивалентности их окружения в керамических образцах; 5) магниторезистивный — для определения величины магниторезистивного эффекта $MR = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$, где ρ_0 — удельное (или относительное) сопротивление при $H = 0$, ρ_H — в магнитном поле $H = 2$ или 5 kOe.

Результаты и их обсуждение

Согласно рентгеноструктурным данным, исследованные образцы $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1-x}Fe_xO_{3\pm\delta}$ обоих составов ($x = 0$ и 0.04) в отличие от ранее исследованных нами $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2}O_{3\pm\delta}$ [18] были практически однофазными и содержали перовскитоподобную ромбоэдрическую искаженную ($R\bar{3}c$) структуру. В табл. 1

приведены значения параметров решетки a и α , температур фазовых переходов T_{ms} , T_C , T_p и магниторезистивного эффекта керамических и толстопленочного образцов первого ($La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3\pm\delta}$) и второго ($La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.06}Fe_{0.04}O_{3\pm\delta}$) составов. Различия параметров решетки и температур фазовых переходов между составами с $x = 0$ и 0.04 связаны с влиянием железа, ионный радиус которого больше, а между керамикой и пленкой — с различной кислородной нестехиометрией (δ) [19]. Низкие значения температур T_{ms} и T_p образцов железосодержащей серии связаны с находящимися в октапозициях ионами Fe, которые нарушают обменное взаимодействие между Mn^{3+} и Mn^{4+} , что согласуется с [20].

Для выяснения роли железа в формировании структуры и свойств керамических образцов $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1-x}Fe_xO_{3\pm\delta}$ ($x = 0$ и 0.04) были проведены исследования ЯМР ^{55}Mn . Рис. 1 иллюстрирует спектры

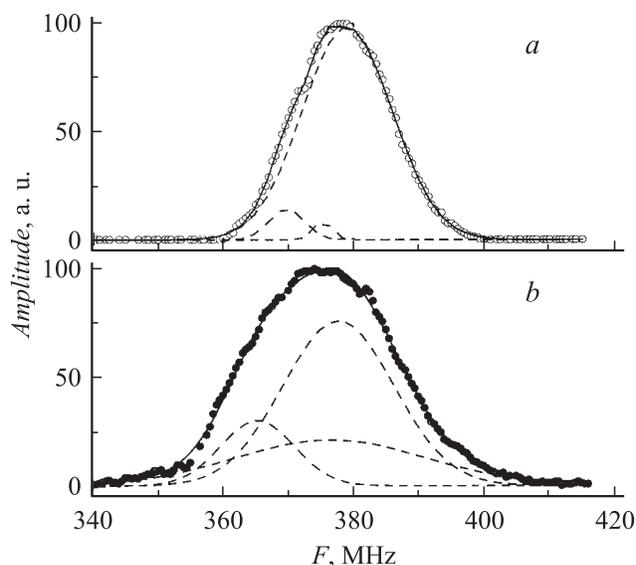


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{55}Mn керамических образцов $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1-x}Fe_xO_3$ с $x = 0$ (a) и 0.04 (b), спеченных при $1250^\circ C$.

Таблица 2. Молярные формулы дефектной структуры и энергии активации (E_a) керамических (C), толстопленочных (F) и тонкопленочных (f) манганит-лантановых перовскитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0, 0.04$)

Образец	x	E_a, meV	Молярные формулы кластеризованной перовскитовой структуры
C 1250	0	64	$\{\text{La}_{0.57}^{3+}\text{Sr}_{0.29}^{2+}\text{V}_{0.10}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.67}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}]_B(\text{Mn}_{0.04}^{2+}\text{Mn}_{0.04}^{4+})_c\text{O}_{2.85}^{2-}\text{V}_{0.15}^{(a)}$
C 1350	0	6	
C 1500	0	108	
F 1250	0	61	
C 1250	0.04	146	$\{\text{La}_{0.57}^{3+}\text{Sr}_{0.29}^{2+}\text{V}_{0.10}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.63}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}\text{Fe}_{0.04}^{3+}]_B(\text{Mn}_{0.04}^{2+}\text{Mn}_{0.04}^{4+})_c\text{O}_{2.85}^{2-}\text{V}_{0.15}^{(a)}$
F 1250	0.04	142	
f	0.04	106	

ЯМР ^{55}Mn керамических образцов с $x = 0$ и 0.04 . Сопоставительный анализ этих спектров с учетом механизма дефектообразования [16], валентных состояний и их распределения позволил определить молярные формулы, которые для этих двух составов приведены в табл. 2. Компьютерное разложение и анализ приведенного на рис. 1 спектра ЯМР ^{55}Mn керамического образца показал, что усредненная частота для $x = 0$ $\bar{F}_1 = 378.3 \pm 0.3$ МГц и для $x = 0.04$ $\bar{F}_2 = 375.2 \pm 0.3$ МГц. Меньшее значение резонансной частоты при более широком спектре для образца, легированного железом, свидетельствует о его более высокой наноструктурной неоднородности.

Заслуживает внимания влияние температуры отжига керамических образцов на относительную дифференциальную магнитную восприимчивость χ_{ac} и определенную из этих данных температуру T_C (рис. 2). Ход температурных зависимостей $\chi_{ac}(T)$ на рис. 2 свидетельствует о ферромагнитном характере упорядочения образцов ниже температуры Кюри (T_C). Температуру T_C определяли по точке перегиба на кривой $\chi_{ac}(T)$ в области ферромагнитного упорядочения, т. е.

$$\left| \frac{\partial \chi_{ac}(T)}{\partial T} \right|_{T=T_C} = \max,$$

что соответствует наибольшей скорости упорядочения магнитного момента под действием измерительного поля $h = 0.1$ Ое с модуляционной частотой 600 Нз. Ширина магнитного фазового перехода (ΔT_C) соответствует температурному интервалу от максимального значения магнитной восприимчивости на зависимостях $\chi_{ac}(T)$ до температуры перехода образцов в парамагнитное состояние ($\chi_{ac} \approx 0$). Согласно данным табл. 1, повышение температуры спекания керамики от 1250 до 1350 и 1500°С приводит к увеличению T_C и уменьшению T_{ms} . Это, по нашему мнению, связано с различным влиянием кислородной нестехиометрии и дефектности на магнитные и резистивные свойства. Влиянием анионных вакансий на снижение T_{ms} можно объяснить наиболее низкие $T_{ms} = 245$ К для недоокисленной тонкой лазерной пленки, кристаллическая решетка которой вследствие высокой концентрации анионных вакансий стала псевдокубической (табл. 1). Уменьшение

ΔT_C при повышении температуры спекания (табл. 1) связано с уменьшением неоднородности, обусловленной кластеризацией избыточного марганца, который, как было показано в [16], существенно увеличивает магниторезистивный эффект в самодопированных $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ и в допированных манганитах, ближайших к нашему составу — $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ [18] и $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ [21]. Нейтроннографические исследования последней серии с $x = 0.1$ [22] подтвердили однофазность последних образцов. Перовскитовая структура в этом случае при избытке „сверхстехиометрического“ марганца содержит мезоскопические наноструктурные дефекты кластерного типа [16,23,24].

Влияние температуры спекания на удельное сопротивление и фазовый переход металл–полупроводник (T_{ms}) керамики и толстой пленки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ иллюстрирует рис. 3. Повышение температуры спекания

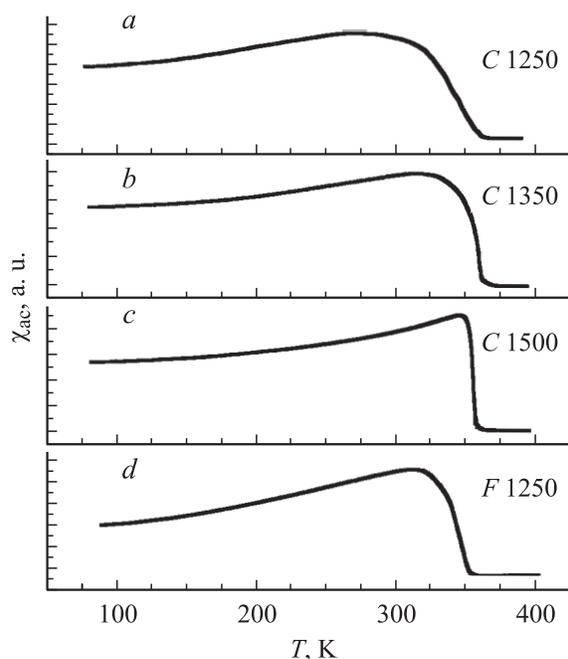


Рис. 2. Температурная зависимость относительной дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} керамических образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$, спеченных при 1250 (a), 1350 (b), 1500°С (c), и толстой пленки (d), отожженной при $t = 1250^\circ\text{C}$.

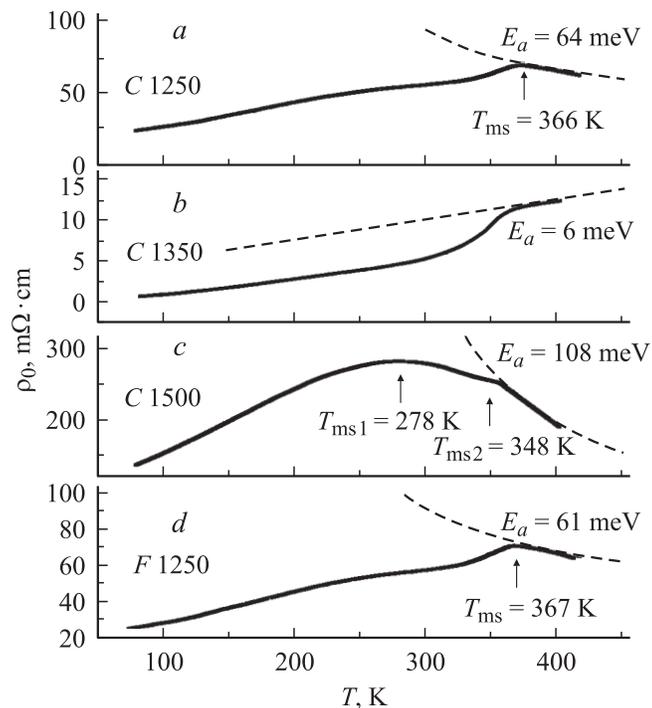


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ_0 керамических образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$, спеченных при 1250 (a), 1350 (b), 1500°C (c), и толстой пленки (d), отожженной при $t = 1250^\circ\text{C}$. Штриховая линия — зависимость $\rho(T)$ с соответствующим значением E_a .

в этом случае приводит к уменьшению T_{ms} , причем к более существенному по сравнению с T_C (табл. 1). Из сопоставления температур фазовых переходов T_{ms} , T_p , T_C следует интересный вывод: температура пика магниторезистивного эффекта (T_p) находится между T_{ms} и T_C . Температуры T_{ms} керамики (366 К) и толстой пленки (367 К), полученных при 1250°C, практически совпали (рис. 3). Более низкое значение T_{ms} для керамики, отожженной при более высокой температуре (1500°C), обусловлено большей кислородной нестехиометрией, т.е. более высокой концентрацией анионных вакансий.

Температурную зависимость магниторезистивного эффекта для керамических образцов, отожженных при различных температурах, и толстой пленки иллюстрирует рис. 4. Из этого рисунка видно, что величины MR -эффекта в области фазовых переходов T_{ms} и T_p для керамики и толстой пленки близки и сравнительно слабо зависят от температуры спекания.

Заслуживает внимания то, что MR -эффект при 77–100 К как для керамики, так и для толстой пленки значительно (в несколько раз) выше, чем при T_p (табл. 1). Поскольку природу магниторезистивного эффекта в низкотемпературной области связывают с туннельным эффектом на межкристаллитных (межзеренных) границах, его величина $\Delta\rho/\rho_0$ должна зависеть от размера кристаллитов, которые в свою очередь связаны

с температурой и продолжительностью спекания. Планируемые нами исследования по определению размера кристаллитов и их влиянию на MR -эффект в низкотемпературной области должны способствовать выяснению природы этого явления, которое, как правило, не наблюдается на монокристаллах [25,26], в том числе и тонкопленочных [27,28].

Нами были получены и исследованы тонкопленочные лазерные образцы только для второй системы, содержащей примесь железа. Температурные зависимости относительного сопротивления и MR -эффекта легированных железом керамических (C), толстопленочных (F) образцов, полученных при 1250°C, и тонких лазерных пленок (f) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.06}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{3\pm\delta}$ иллюстрирует рис. 5. Видно, что по сравнению с первой системой примесь Fe уменьшает T_{ms} керамических и толстопленочных образцов, причем более существенно — последних. Низкие значения температуры фазового перехода T_{ms} лазерной пленки связаны как с влиянием Fe, так и с большей кислородной нестехиометрией, т.е. с повышенной концентрацией анионных вакансий в решетке недоокисленной лазерной пленки. Примечательно то, что легирование Fe привело к существенному уменьшению T_{ms} и T_p . Для толстопленочных и тонкопленочных образцов с примесью Fe характерны более высокие значения магниторезистивного эффекта по сравнению с беспримесными образцами $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$. Низкотемпературный магниторезистивный эффект в легированных железом керамических и толстопленочных образцах $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.06}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{3\pm\delta}$ слегка подавлен по сравнению с первой системой (рис. 4, 6).

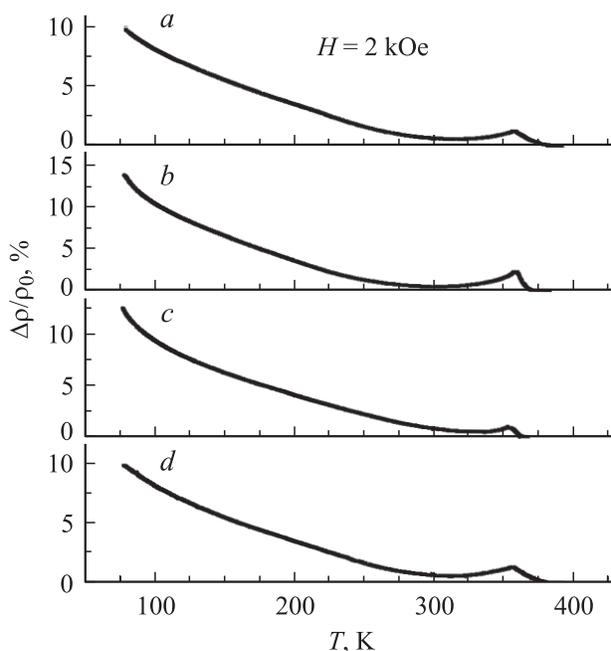


Рис. 4. Температурная зависимость величины магниторезистивного эффекта керамических образцов, спеченных при 1250 (a), 1350 (b), 1500°C (c), и отожженной при 1250°C толстой пленки (d) состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$.

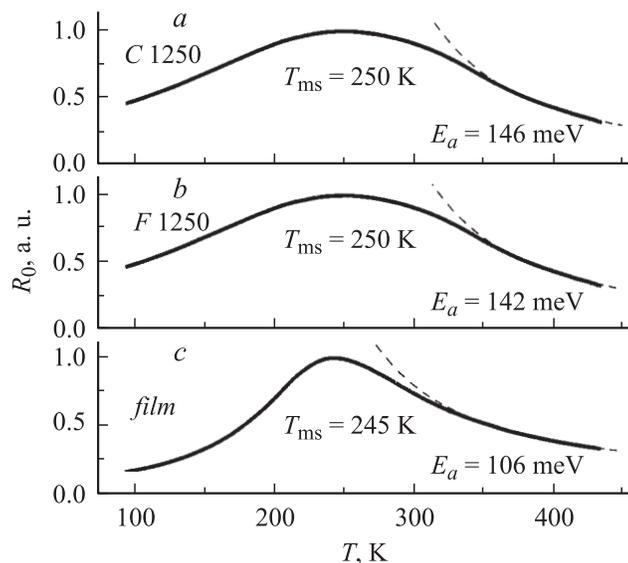


Рис. 5. Температурные зависимости относительно сопротивления (R_0) керамического (a), толстопленочного (b) и тонкопленочного (c) образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.06}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ в нулевом магнитном поле. Штриховая линия — диффузионный процесс с соответствующим значением E_a .

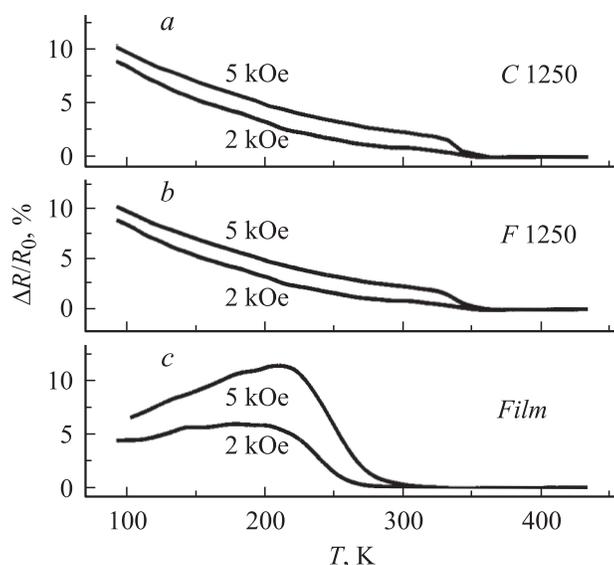


Рис. 6. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта ($\Delta R/R_0$) керамического (a), толстопленочного (b) и тонкопленочного (c) образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.06}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ в магнитных полях 2 и 5 kOe.

Наиболее распространенной моделью, используемой для описания кинетических свойств редкоземельных манганитов и других магнитных полупроводников, обладающих колоссальным магниторезистивным эффектом, является модель фазового расслоения [9,10]. Наличие фазового расслоения на микроскопическом уровне связано с образованием локализованных зарядовых состояний (поляронов, магнитных поляронов, ферронов)

вследствие сильного влияния электрон-фононного взаимодействия, высокой степени поляризации кристалла и высокой степени дефектности кристаллической решетки из-за наличия точечных дефектов (анионных и катионных вакансий) и кластеров. В данном случае физическую основу гальваномагнитных явлений составляет кинетическая теория полупроводников с малой подвижностью [29,30]. Наличие крупномасштабного фазового расслоения связано с образованием проводящих ферромагнитных областей (капель) внутри диэлектрической матрицы. Такое крупномасштабное фазовое расслоение спин-системы в монокристалле слабодопированного манганита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.07$), связанное с наличием *FM*-областей с размером ~ 200 Å и расстоянием между ними ~ 420 Å, наблюдали методом упругого рассеяния нейтронов [31]. Появление проводящих областей, разделенных диэлектриком, приводит к существенной роли туннельных эффектов. При увеличении размера *FM*-капель и уменьшении расстояния между ними основную роль начинают играть перколяционные процессы, связанные с переносом заряда не посредством туннелирования или диффузии магнитных поляронов по кристаллу, а путем преодоления электронами проводимости энергетического барьера на границе *FM*-капель. Этот механизм начинает работать, когда расстояние между *FM*-каплями становится меньше длины туннелирования. Для случая мелкомасштабного фазового расслоения последней механизм начинает работать, когда размер магнитного полярона (феррона) сопоставим с параметром элементарной ячейки. Характерно то, что температурная зависимость удельного сопротивления имеет одинаковый вид для всех трех процессов с той разницей, что при туннелировании и в перколяционной модели энергия активации имеет кулоновскую природу взаимодействия и равна половине высоты энергетического барьера, преодоление которого необходимо для переноса заряда из одной фазо-разделенной области в другую [32].

Поэтому ценную информацию для выяснения влияния дефектности кристаллической решетки как точечного, так и кластерного типов на электрические и магниторезистивные свойства полупроводниковых материалов [33] имеют данные об энергии активации (E_a). В классической теории магнитных полупроводников [34] существует три основных механизма активационного процесса: 1) энергия активации, обусловленная флуктуациями локального потенциала за счет наличия дефектности (примесей, вакансий); 2) энергия активации, обусловленная электрон-фононным взаимодействием; 3) энергия активации, обусловленная *p-f*- и (или) *p-d*-обменом. Для составления более полной физической картины процессов, протекающих в редкоземельных манганитах, необходимо к трем указанным выше механизмам добавить еще эффект туннелирования на межкристаллитных зонах в керамических образцах и эффект туннелирования, связанный с переносом спина из одной ферромагнитной капли в другую при крупномасштабном фазовом расслоении.

Как известно, температурные зависимости удельного сопротивления в манганит-лантановых перовскитах [35] в парамагнитной области $T > T_C$ с хорошей точностью можно описать активационным процессом диффузионного типа [33,34]

$$\rho = \frac{kT}{n \cdot e^2 \cdot D} \cdot \exp\left[\frac{E_a}{kT}\right], \quad (1)$$

где $D = a^2 \cdot \nu$ — коэффициент диффузии, e и n — заряд и его концентрация соответственно.

При этом перенос заряда происходит за счет прыжка между локализованными состояниями, находящимися на расстоянии a , с частотой μ .

В табл. 2 приведены значения E_a , определенные по температурным зависимостям удельного (для $x = 0$) или относительного (для $x = 0.04$) сопротивления. Расчетные кривые зависимости (I) для каждого образца приведены на рис. 3 и 5 в виде штриховых линий. Как видно из табл. 2, допирование железом приводит к увеличению E_a во всем температурном интервале парамагнитного состояния. Здесь основным вкладом в энергию активации является первый механизм. Энергия активации керамических ($C 1250$) и толстопленочных ($F 1250$) образцов с одинаковым содержанием железа имеет практически одинаковое значение. Более низкое значение E_a для тонкопленочного образца (f) с $x = 0.04$ можно объяснить отсутствием вклада в энергию активации туннельных эффектов на межкристаллитных зонах. Заслуживает особого внимания немонотонный характер зависимости E_a от температуры отжига для керамических образцов с $x = 0$. Низкое значение $E_a = 6$ meV для $C 1350$ с $x = 0$ (табл. 2), металлический ход зависимости $\rho_0(T)$ (рис. 3) и на порядок меньшие значения удельного сопротивления (по сравнению с $C 1250$ и $C 1500$) свидетельствуют об оптимальной дефектности структуры, более равномерном распределении дефектов и оптимальном размере кристаллитов, приводящем к уменьшению доли межкристаллитных зон образцов, отожженных при 1350°C . Заслуживает внимание и то, что для этого образца характерны максимальные значения MR -эффекта как в высокотемпературной области (при T_p), так и при $T = 100$ К (табл. 1).

Увеличение энергии активации при легировании железом свидетельствует о нарушении (ослаблении) электронно-дырочного обмена марганец-кислородных (обменных) и марганец-марганец-(сверхобменных) связей вследствие большей степени локализации электронов вблизи трехвалентных ионов железа. При этом особую роль в проявлении MR должны играть туннельные эффекты [32], о чем свидетельствует характер изображенных на рис. 6 зависимостей $MR \sim H^2/T^5$ (отсутствие пика вблизи T_p при $H = 2$ кОе) для образцов $C 1250$ и $F 1250$ с $x = 0.04$. Магнитное поле ~ 1 кОе для данного класса манганитов является близким к магнитному полю насыщения, при котором магнитные моменты доменов пленочных образцов и магнитные моменты кристаллитов керамических образцов выстраиваются вдоль направления внешнего поля. Из рис. 6

видно, что для керамических образцов основным механизмом, обуславливающим появление MR -эффекта при $H \sim 2$ кОе, являются эффекты туннелирования на межзеренных границах, а для тонкопленочного образца наличие пика на $MR(T)$ свидетельствует о преобладающей роли влияния спиновых флуктуаций вблизи T_C на механизм рассеивания носителей заряда, вклад которых уменьшается при наложении магнитного поля.

Таким образом, в отличие от классических магнитных полупроводников с гигантским магниторезистивным эффектом [36] в редкоземельных манганитах необходимо учитывать все виды взаимодействий, имеющих магнитный, решеточный, туннельный характер, вклад которых изменяется в зависимости от состава, температуры отжига, геометрических размеров и типа образца.

Выводы

Комплексными исследованиями, выполненными на керамических, толсто- и тонкопленочных образцах манганит-лантан-стронциевых перовскитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.04$) с помощью рентгеноструктурного, резистивного, магнитного, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивного методов установлено следующее.

1. Все исследуемые образцы содержали ромбоэдрически искаженную перовскитовую структуру, параметры решетки которой зависели от состава, температуры спекания, кислородной нестехиометрии и соответственно концентрации анионных вакансий и соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

2. Уменьшение температуры фазового перехода металл-полупроводник (T_{ms}), увеличение температуры Кюри (T_C) и уменьшение температурного интервала перехода в магнитоупорядоченное состояние (ΔT_C) при повышении температуры отжига керамических образцов также объяснено изменением кислородной нестехиометрии, соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и различным влиянием дефектов на магнитные и резистивные свойства.

3. Для образцов, содержащих примесь железа, характерны более низкие температуры фазовых переходов T_{ms} , T_C и более высокие значения магниторезистивного эффекта.

4. Сравнительно высокие значения низкополевого магниторезистивного эффекта керамических и толсто-пленочных образцов при $T = 77-100$ К объяснены явлением туннелирования на межзеренных (межкристаллических) границах.

5. Анализ спектров ЯМР ^{55}Mn керамических образцов с $x = 0$ и 0.04 подтвердил высокочастотный электронно-дырочный обмен между $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ и вывод о высокой дефектности кристаллической решетки, содержащей анионные и катионные вакансии и наноструктурные дефекты кластерного типа.

6. Максимальный магниторезистивный эффект характерен для пленочных образцов, легированных железом.

7. Анализ влияния температуры спекания керамических образцов и примеси железа на энергию активации, ход температурных зависимостей сопротивления и магниторезистивного эффекта показали, что в магниторезистивных манганит-лантановых перовскитах сосуществуют магнитный, решеточный и туннельный характеры взаимодействий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта УНТЦ UZB-136J.

Список литературы

- [1] *Troyanchuk I.O., Trukhanov S.V., Szymczak H.* et al. // JETP. 2001. Vol. 120. N 1 (7). P.183–190.
- [2] *Khartsev S.I., Johnsson P., Grishin A.M.* // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. N 5. P. 2394–2399.
- [3] *Mandal P., Ghosh B.* // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 014 422.
- [4] *Волков Н.В., Петраковский Г.А., Васильев В.Н.* и др. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 7. С. 1290–1294.
- [5] *De Marzi G., Popovic Z.V., Cantarero A.* et al. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 064 302.
- [6] *Akimoto T., Maruyama Y., Moritomo Y.* et al. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. P. R5594–R5597.
- [7] *Young Suk Cho, Jion Seok Hwang-Bo, Yeon Hee Kin* et al. // JMMM. 2001. Vol. 226–230. P. 754–756.
- [8] *Товстолыткин А.И., Погорелый А.Н., Лемненко И.В.* и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 10. С. 1857–1861.
- [9] *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С.833–858.
- [10] *Каган М.Ю., Кугель К.И.* // УФН. 2001. Т. 171. № 6. С. 577–596.
- [11] *Sancher M.C., Subias G., Garsia G.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90. P. 045 503-1–045 503-4.
- [12] *Marques R.F.C., Jafellicci J.Z., Paiva-Santos C.O.* et al. // JMMM. 2001. Vol. 226–230. P. 812–814.
- [13] *Guo-meng Zhao, Condez K., Keller H.* et al. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. P.11 914–11 917.
- [14] *Vincent H., Audiez M., Pignard S.* et al. // JMMM. 2001. Vol. 226–230. P. 768–790.
- [15] *Кучеренко С.С., Пащенко В.П., Поляков П.И.* и др. // ФНТ. 2001. Т. 27. № 7. С. 761–766.
- [16] *Пащенко В.П., Харцев С.И., Черенков О.П.* и др. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 12. С. 1509–1516.
- [17] *Дьяконов В.П., Пащенко В.П., Zubov Э.Е.* и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 5. С. 870–876.
- [18] *Довгий В.Т., Линник А.И., Пащенко В.П.* и др. // Письма ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 14. С. 81–86.
- [19] *Пащенко В.П., Кучеренко С.С., Поляков П.И.* и др. // ФНТ. 2001. Т. 77. № 12. С. 1010–1013.
- [20] *Medvedeva I.V., Bärner K., Rao G.H.* et al. // Physica B. 2000. Vol. 292. P. 250–256.
- [21] *Пащенко В.П., Прокопенко В.К., Шемяков А.А.* и др. // Металлофиз., новейшие технол. 2000. Т. 22. № 12. С. 18–25.
- [22] *Bazela W., Dyakonov V., Pashchenko V.* et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2003. Vol. 236. P. 458–461.
- [23] *Zubov E., Dyakonov V.P., Szymczak H.* // JETP. 2002. Vol. 95. N 6. P. 1044–1055.
- [24] *Пащенко В.П., Kakazei G., Шемяков А.А.* и др. // ФНТ. 2004. Т. 30. № 3–4. С. 403–410.
- [25] *Волков Н.В., Петраковский Г.А., Васильев В.Н.* и др. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 7. С. 1290–1294.
- [26] *Попов Ю.Ф., Кадомцева А.М., Воробьев Г.П.* и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 7. С. 1214–1216.
- [27] *Chen G.J., Chang Y.H., Hsu H.W.* // JMMM. 2000. Vol. 219. P. 317–324.
- [28] *Prokhorov V.G., Kaminsky G.G., Komashko V.A.* et al. // Fizika Nazkikh Temperatur. 2003. Vol. 29. N 8. P. 885–888.
- [29] *Ланг И.Г., Фирсов Ю.А.* // ЖЭТФ. 1962. Т. 43. Вып. 5 (11). С. 1843–1860.
- [30] *Фирсов Ю.А.* // ФТТ. 1963. Т. 5. Вып. 8. С. 2149–2169.
- [31] *Дубинин С.Ф., Архипов В.Е., Теплоухов С.Г.* и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 12. С. 2192–2197.
- [32] *Кугель К.И., Рахманов А.Л., Сбойчаков А.О.* и др. // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. Вып. 3. С. 648–658.
- [33] *Mott N.F.* // Advances in Physics. 2001. Vol. 50. N 7. P. 865–945.
- [34] *Метфессель З., Маммис Д.* Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972. 405 с.
- [35] *Coeu J.M.D., Virets M., von Molnar S.* // Advances in Physics. 1999. Vol. 48. N 2. P. 167–293.
- [36] *Von Molnar S., Methfessel S.* // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38. N 3. P. 959–964.