

## Электрические свойства эрбиевых кобальтитов

Ю.Н. Цзян<sup>1</sup>, М.О. Дзюба<sup>1</sup>, В.Ф. Хирный<sup>2</sup>, О.Г. Шевченко<sup>1</sup>,  
А.А. Козловский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: chiang@ilt.kharkov.ua

<sup>2</sup>Институт монокристаллов НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины  
пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61072, Украина

Статья поступила в редакцию 14 мая 2009 г., после переработки 29 мая 2009 г.

Исследованы температурные и электрические, в том числе магнитопольевые, характеристики керамических образцов  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в области температур от комнатной до гелиевой и в магнитных полях до 4 кЭ, приложенных перпендикулярно направлению транспортного тока. В области малых токов обнаружены индуцированные током нелинейные особенности перколяционного транспорта, характерные для перехода металл–изолятор. Впервые наблюдали такие закономерности, как уменьшение поля пробоя при увеличении концентрации двухвалентного Sr и эффекты упорядочения при понижении температуры. Обнаружено аномальное возрастание проводимости и большой магниторезистивный эффект в узкой области концентраций Er и Sr, более узкой и более смещенной в сторону металлической фазы, чем в лантановых манганитах. Особенности поведения проводимости и магнитосопротивления, в том числе нелинейные эффекты, объяснены с единой точки зрения — магнитоструктурными фазовыми переходами, индуцированными соответствующей концентрацией допантов, температурой либо магнитным полем, а также наличием спинзависимого вклада в механизм корреляции электронов, связанной с двойным обменом делокализованными электронами между разновалентными ионами кобальта.

Досліджено температурні й електричні, у тому числі магнітопольові, характеристики керамічних зразків  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в області температур від кімнатної до гелієвої та у магнітних полях до 4 кЭ, які прикладені перпендикулярно напрямку транспортного струму. В області малих струмів виявлено індуковані струмом нелінійні особливості перколяційного транспорту, що характерні для переходу метал–ізолятор. Уперше спостерігали такі закономірності, як зменшення поля пробоя при збільшенні концентрації двовалентного Sr і ефекти впорядкування при зниженні температури. Виявлено аномальне зростання провідності й великий магніторезистивний ефект у вузькій області концентрацій Er і Sr, більш вузької й більш зміщеної убк металевої фази, ніж у лантанових манганітах. Особливості поведінки провідності й магнітоопору, у тому числі нелінійні ефекти, пояснено з єдиної точки зору — магнітоструктурними фазовими переходами, індукованими відповідною концентрацією допантів, температурою або магнітним полем, а також наявністю спинзалежного внеску в механізм кореляції електронів, пов'язаної з подвійним обміном делокалізованими електронами між різновалентними іонами кобальту.

PACS: **71.30.+h** Переходы металл–изолятор и другие электронные переходы;  
71.70.Gm Обменное взаимодействие;  
**72.20.-1** Явление проводимости в полупроводниках и изоляторах;  
**75.50.-y** Изучение конкретных магнитных материалов.

Ключевые слова: перовскитный компаунд, электрические свойства, магниторезистивный эффект.

### Введение

Широкие исследования ряда многокомпонентных перовскитных систем, синтезированных на базе эле-

ментов, обладающих заметным, часто сильным, магнетизмом, привели к выводу, что природа необычных электронных свойств этих систем, таких как высокотемпературная сверхпроводимость или колоссальное

магнитосопротивление, заключена в конкуренции электростатического и обменных, спин-спинового и спин-орбитального, взаимодействий, коррелирующих электронные состояния от локализованных до делокализованных [1–4]. По этой причине не снижается интерес к изучению свойств компаундов, содержащих элементы переходного и редкоземельного рядов Периодической таблицы с частично заполненными *d*- и *f*-оболочками — источниками магнитных моментов, способных упорядочиваться в те или иные магнитные структуры в зависимости от характера конкуренции обменных взаимодействий. Эксперименты показали, что тот характер взаимодействий, который приводит к радикальным изменениям, скажем, проводимости оксидов переходных металлов, реализуется только в определенном интервале концентраций магнитных допантов, обеспечивающих оптимальные условия корреляции (оптимальную величину и знак обменного интеграла) локальных ионных магнитных моментов и спинов делокализованных электронов проводимости [1–5]. Выяснено, в частности, что такая стабильная конфигурация локальных ионных спинов, как «ферромагнитное» упорядочение, всегда сопровождается повышенной проводимостью, что указывает на жизненно важную роль электронов проводимости в установлении такой магнитной структуры, в противоположность антиферромагнитному и парамагнитному распределению магнитных моментов, характеризующимся уменьшенной или почти отсутствующей проводимостью [6,7].

Перовскитные компаунды синтезируются в кристаллические структуры с двумя подрешетками, плоскости которых могут отличаться характером чередования ионных спинов как в пределах плоскостей, так и от плоскости к плоскости в ряду параллельных плоскостей, в зависимости от концентрации допантов и температуры. Рисунок 1 на примере перовскитной структуры с аллотропическими формами подрешеток типа простой кубической дает представление о двухрешеточной структуре перовскитов переходных металлов, одна из подрешеток которой образована легирующими ионами редкоземельного элемента и частично их замещающими щелочноземельными ионами.

Из всех перовскитных компаундов наименее изученными являются кобальтиты состава  $\text{Re}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Er}$  (далее сокращенно HSCO, ESCO) в качестве легирующих добавок. Использование Ho и Er в качестве допантов интересно тем, что позволяет проанализировать особенности электронной корреляции в системах со смешанной валентностью в условиях перемены знака магнитокристаллографической анизотропии и магнитострикции, наблюдаемой при переходе от Ho к Er. Последнее связано с тем, что легирование оксидов кобальта указанными *f*-магнетиками приводит к появлению вы-

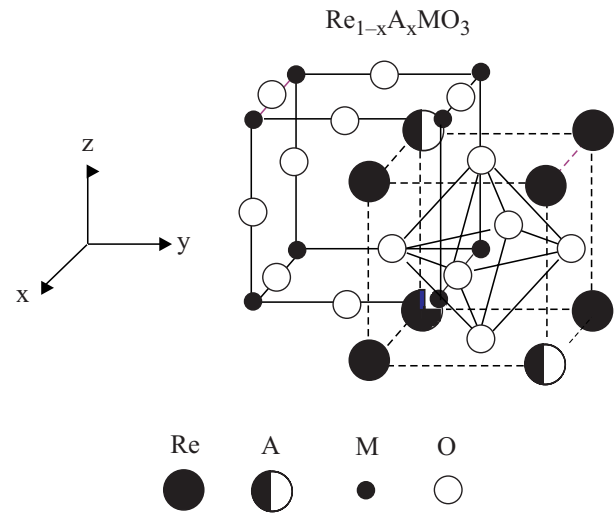


Рис. 1. Кристаллическая структура с двумя кубическими подрешетками некоторых перовскитных компаундов (R — *f*-магнетик, A — немагнитный щелочноземельный металл, M — *d*-магнетик, O — атомы кислорода).

соких значений энергии магнитокристаллографической анизотропии и магнитострикции, связанных с большими орбитальными магнитными моментами в этих магнетиках по сравнению с меньшими на один–два порядка магнитными моментами спин-орбитальной природы в *d*-металле при замороженных орбитальных моментах [8]. Кроме того, в отличие от большинства перовскитов с кристаллической структурой близкой к кубической (ряд манганитов), кристаллическая структура кобальтитов с  $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Er}$  подвержена весьма заметным полиэдрическим искажениям.

Особенности магнитной анизотропии, связанной с Er и Ho, позволяли надеяться на появление у кобальтитов HSCO и ESCO нетипичных проводящих свойств, что стимулировало нас, в частности, в данной работе, в изучении транспортных свойств эрбиевых кобальтитов, фактически впервые проведенном на широком интервале концентраций допантов ( $0,99 > x > 0,25$ ) и в комплексе с температурными, магнитополевыми и электрическими характеристиками. Родственная керамика состава HSCO ранее нами изучалась в работе [9].

### Структура материала. Образцы и методика измерений

Керамический материал ESCO синтезировался по стандартной трехфазной технологии [10]. Проведенные нами рентгенографические исследования, как и проводившиеся ранее структурные исследования керамики состава HSCO [11], подтвердили наличие полиэдрических искажений кубической решетки, приводящих к образованию орторомбически искаженной перовскитной структуры типа *Pbnm* (прототип  $\text{GdFeO}_3$ , рис. 2). Основ-

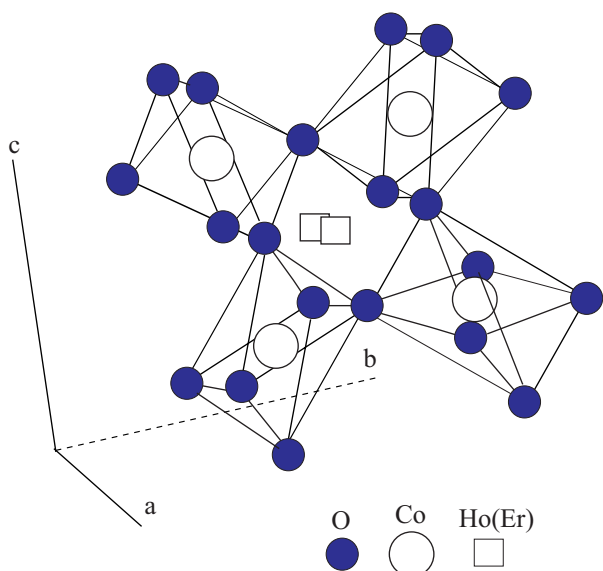


Рис. 2. Орторомбически искаженный полиэдр перовскита кобальта, легированного гольмием [11].

ная кристаллографическая единица — октаэдр  $\text{CoO}_6$  — повернута в плоскости  $ab$  и наклонена к оси  $c$ . При этом, в отличие, скажем, от  $\text{LaCoO}_3$ , присутствие в перовскитной структуре редкоземельных катионов Er и Ho с уменьшенным ионным радиусом имеет своим следствием большие отклонения структуры от недеформированного кубического перовскита, такие как изгиб связей  $\text{Co-O-Co}$  на угол до  $28^\circ$  и уменьшение длины связи  $\text{Co-O}$ , индуцированное уменьшенным химическим давлением [12]. В результате у кобальтитов с Er и Ho, согласно зонным расчетам в модели  $L(S)DA$  [13], значительно увеличена энергия расщепления кристаллического поля  $\Delta_{cf} = t_{2g} - e_g$  из-за предпочтительной гибридизации орбиталей  $\text{O-}2p$  и  $\text{Co-}3d$  и сужена зона  $e_g$ . Таким образом, можно было ожидать, что электрические и транспортные свойства четырехкомпонентных соединений на основе оксида кобальта с Er, как и с Ho, будут отличаться от известных свойств перовскитов с другими редкоземельными допантами, что даст новую информацию об особенностях корреляции электронов в смешанных системах.

Образцы вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов с размерами, близкими к  $0,25 \times 0,55 \times 2,5$  см. Контактные площадки под токовые и потенциальные зонды наносились методом ультразвуковой припайки сверхчистого индия. Измерения напряжения проводили четырехзондовым методом при постоянном стабилизированном токе. Температура измерялась платиновым термометром ТП 018–03, который ниже 13 К дополнительно калибровался при температуре сверхпроводящего перехода свинца и температуре жидкого гелия. Суммарная погрешность измерений при промежуточных температурах «жидкий гелий–жидкий азот» и «жидкий

азот–комнатная температура» определялась, в основном, качеством стабилизации температуры и во всех случаях не превышала 10%.

### Результаты и их обсуждение

#### Нелинейное электросопротивление в малых электрических полях

На рис. 3 приведено семейство кривых  $\rho(I)$  — нелинейных зависимостей удельного сопротивления образцов с различной концентрацией допантов от величины транспортного тока при комнатной температуре ( $T_r$ ), нормированного на значение  $\rho_{T_r}(1 \text{ мА})$ , обнаруживающих скачки сопротивления случайного, вообще говоря, направления.

Кривые построены по данным измерений вольт-амперных характеристик  $U-I$  для двух направлений тока  $I$ :

$$\rho(I) / \rho(1 \text{ мА}) \equiv [U/I](I) / [U/I](1 \text{ мА}) .$$

На рис. 4 отложены зависимости  $\rho(I) / \rho_{\text{max}}$  (левая ось) вместе с кривыми  $E(I)$  (правая ось) для обоих измеренных направлений тока для двух образцов ( $x = 0,35$  и  $0,65$ ). Рисунок 5 на примере образца с  $x = 0,35$  иллюстрирует изменение направления скачка сопротивления на зависимости  $\rho(I) / \rho_{\text{max}}$  при изменении места установки потенциальных зондов на одном и том же образце.

На рис. 6 представлены усредненные по двум направлениям тока зависимости ненормированного удельного сопротивления образцов с разным  $x$  от тока, измеренные при температуре жидкого азота ( $T_N$ ), которые обна-

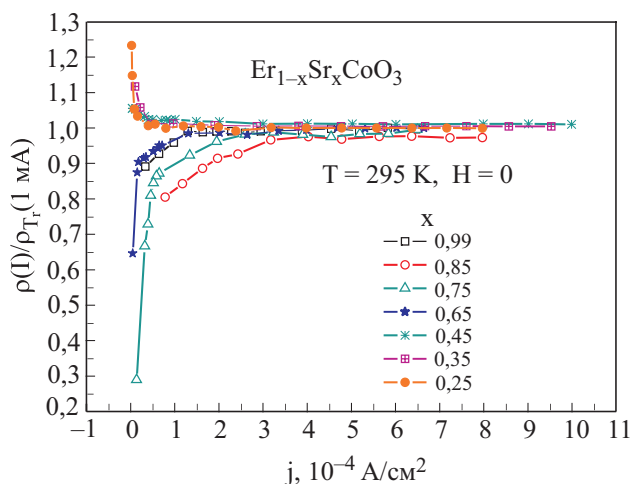


Рис. 3. Индуцированные током скачки сопротивления на пороге перколяционной проводимости в образцах ESCO различного уровня допирования при комнатной температуре (по оси  $x$  отложены полусуммы значений токов двух направлений).

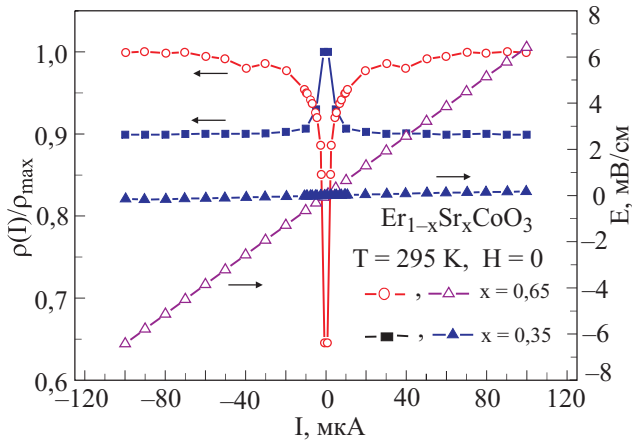


Рис. 4. Индуцированные током скачки сопротивления на пороге перколяционной проводимости двух образцов в обоих направлениях тока вместе с кривыми ток/напряжение.

руживают универсальное (упорядоченное) направление скачков сопротивления. Кривые для обоих направлений тока симметричны и по форме аналогичны усредненным кривым, как и в случае кривых на рис. 3 ( ср. рис. 4, 5) для комнатной температуры. При этом пик (т.е. направление скачка сопротивления) на кривой, измеренной в положении потенциальных зондов  $L_1$  при  $T_r$  (рис. 5), при  $T_N$  меняет знак (кривая для  $x = 0,35$  на рис. 6 измерена на тех же зондах  $L_1$ ).

При четырехконтактных измерениях характеристики контактов «зонд–образец» не входят в результат измерения напряжения, в противоположность случаю двухконтактных измерений, где появление наблюдаемых нелинейных скачков сопротивления могло бы быть связано, например, с барьерами Шоттки. Кроме того, мы изучали нелинейные особенности на образцах таких размеров и в таком интервале токов, кото-

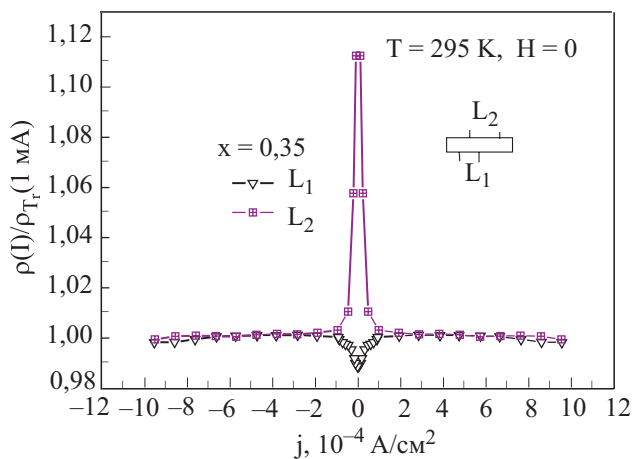


Рис. 5. Скачки сопротивления разного знака на пороге перколяционной проводимости в разных местах одного и того же образца. На вставке — положение потенциальных зондов  $L_1 \neq L_2$ .

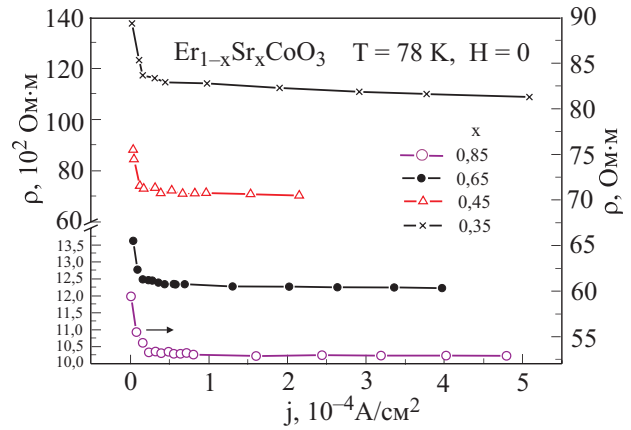


Рис. 6. Индуцированные током скачки сопротивления на пороге перколяционной проводимости при температуре  $T_N$  для разных образцов.

рые исключали Джоулев разогрев, затрудняющий отделение собственных нелинейных эффектов от побочных: при увеличении тока нелинейные особенности не усугубляются, а исчезают, и в дальнейшем в разумном интервале токов наблюдается линейный закон Ома.

Таким образом, симметричные относительно противоположных направлений тока нелинейные скачки сопротивления на кривых, представленных на рис. 3–6, являются внутренними характеристиками изученных материалов и выражаются в проявлении кроссовера между режимами неомической при малых токах и омической при токах, превышающих некоторое пороговое значение, проводимости. Это значение тока соответствует некоторому, зависящему от  $x$ , пороговому значению напряженности электростатического поля (в дальнейшем «полю пробоя»). Наличие порога напряжений для начала проводимости с очевидностью свидетельствует, во-первых, о перколяционном характере транспорта в керамических образцах, обладающих кластерной структурой, и, во-вторых, о том, что омический режим реализуется за порогом перколяции, т.е. при электрических полях, значительно превышающих поле пробоя, обусловленное высотой туннельного барьера на границах между кластерами.

Само собой разумеется, что переход от предпорогового «изолирующего» состояния к состоянию проводимости любого типа, включая перколяционный, всегда должен сопровождаться скачком проводимости универсального направления (от меньшей к большей) в случае гомогенных образцов либо кластерных образцов с однотипным (однофазным) характером проводимости. Поэтому наблюдаемая перемена знака скачка сопротивления у разных образцов при  $T_r$  (рис. 3–5) и при переходе от  $T_r$  к  $T_N$  у некоторых образцов (рис. 3, 5) неопровержимо свидетельствует о



том, что при перколяционной проводимости наших образцов кластеры не монофазны по электронным характеристикам. Наиболее красноречивым свидетельством последнего являются данные на рис. 5 и 6. Наблюдаемое реверсирование направления скачка при смене места измерения (разные пары потенциальных зондов) у одного и того же образца (рис. 5) и при измерениях на одной и той же паре зондов того же образца при  $T_r \rightarrow T_N$  (рис. 6) в условиях перколяционной проводимости возможно лишь при наличии нескольких фаз с различными механизмами проводимости, т.е. при смешанной проводимости даже при наличии однотипных кластеров.

Заметим, что нелинейные особенности проводимости подобного и других типов, индуцированные величиной измерительного тока, наблюдались и в других перовскитных материалах [9, 14–17]. В связи с этим изучение подобных нелинейных эффектов получило широкое распространение, поскольку стало понятно, что проводимость физически неоднородных систем целиком определяется конкуренцией активационных и обменных механизмов при перколяционном характере электронного транспорта в условиях сильной корреляции поведения электронов, так что подобные эффекты могут нести важную информацию о природе таких механизмов.

Возвращаясь к концепции смешанной проводимости, воспользуемся, например, известными представлениями о двух физически обоснованных фазах системы  $(\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x^{2+})(\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{Co}_x^{4+})\text{O}_3$ . Одна из них — матрица ЕСО с прыжковым механизмом проводимости (например, моттовским [18]),  $\sigma_s$ , а другая — подрешетка SCO, проводимость которой,  $\sigma_F$ , обусловлена механизмом двойного обмена [1]. Тогда полную проводимость системы  $\sigma_\Sigma$  можно записать в виде

$$\sigma_\Sigma = \sigma_s + \sigma_F = \sigma_s \left( 1 + \frac{\sigma_F}{\sigma_s} \right);$$

$$\sigma_s \sim \sigma_F \text{ при } T \sim T_r. \quad (1)$$

Разумно предполагать, что последовательное изменение содержания допанта  $x$  в системах с двойным обменом должно приводить, в общем, к монотонному изменению соотношения  $\sigma_F/\sigma_s$ . Тогда случайное изменение в наших образцах направления скачка сопротивления, вычисленного из среднего по образцу напряжения и ассоциируемого с электрическим пробоем или переходом изолятор–металл, может быть связано только с перколяционным характером транспорта на пороге перколяции. Действительно, выражение (1) показывает, что измеренным сопротивлением образца за порогом перколяции должна быть величина

$$R_\Sigma = R_F \left[ 1 + \frac{R_s}{R_F} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где  $R_i = \sigma_i^{-1}(x)K$ ; индекс  $i = \Sigma, F$  либо  $s$ ;  $K$  — средний геометрический параметр «длина/сечение» части образца между потенциальными зондами (для  $i = \Sigma$ ) либо геометрический параметр путей перколяции в остальных случаях. Скачки сопротивления на рис. 3–6 — это величины  $\Delta R = R_0 - R_\Sigma$ , где  $R_0$  — сопротивление, измеренное перед порогом перколяции на нижнем краю интервала токов и вместе с  $R_\Sigma$  находящееся в интервале значений  $[R_F, R_s]$ .

Из (2) видно, что в этом случае знак  $\Delta R$  при переходе от образца к образцу с разными концентрациями допантов и случайными геометрическими параметрами перколяционных путей может быть самым разным, как и наблюдается в эксперименте (рис. 3–5). В таких системах, как ESCO, которые при комнатных температурах являются парамагнитными и зарядово-неупорядоченными (большинство дырочно-допированных узкозонных перовскитов), условия для наблюдения подобных нелинейных эффектов должны быть весьма благоприятными.

Совершенно иная ситуация должна иметь место при низких температурах, где  $\sigma_{ECO}$  всегда много меньше  $\sigma_{SCO}$ , так что  $R_\Sigma \approx R_F$  на большей части интервала  $0 < x < 1$  и, видимо, для широкого интервала значений  $K$ , хотя характер проводимости и остается смешанным (см. ниже). В этом случае скачок полного сопротивления образца из состояния изолятора к проводящему (омическому) значению всегда будет иметь универсальный знак,  $\Delta R = R_0 - R_\Sigma > 0$ , как и наблюдается при  $T_N$  для образцов составов, указанных на рис. 6.

Дополнительные аргументы в пользу сказанного выше предоставляют зависимости напряженности электрического поля пробоя на пороге перколяции от концентрации, приведенные на рис. 7. При последовательном изменении концентрационного параметра  $x$  значения поля пробоя при  $T_r$  меняются немонотонно, а их величина для одних и тех же образцов на несколько порядков меньше, чем при  $T_N$ . При азотной температуре поле пробоя плавно зависит от  $x$ . Общей особенностью поведения обеих кривых является уменьшение поля пробоя при увеличении концентрации двухвалентного стронция. Эта закономерность, обнаруженная впервые, свидетельствует, по-видимому, о том, что по мере увеличения концентрации Sr уменьшается энергия, необходимая для реализации механизмов двойного обмена и зарядового упорядочения, повышающих проводимость до омической.

Мы полагаем, что рассмотренные аномальные эффекты типа перехода металл–изолятор на пороге перколяции, проявляющиеся при малых токах смещения,

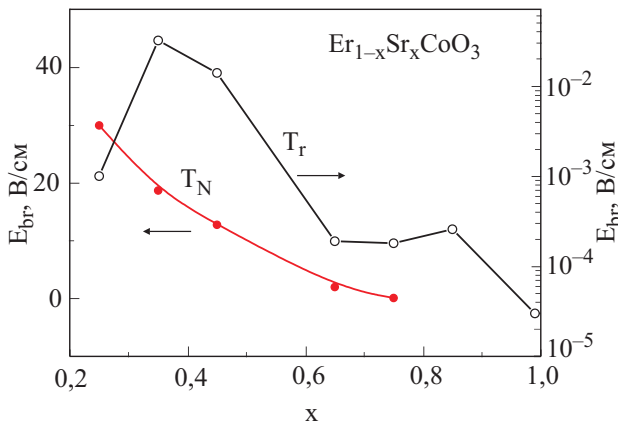


Рис. 7. Напряженность электрического поля пробоя на пороге перколяции в зависимости от уровня допирования системы ESCO при двух температурах.

могут быть использованы для идентификации зарядо-упорядоченного состояния образцов керамической структуры.

### Омическая проводимость за порогом перколяции

На рис. 8 в логарифмическом масштабе представлено семейство зависимостей удельного сопротивления образцов компаунда ESCO от обратной температуры в широкой области значений концентрационного параметра  $x$ .

Измерения проводились в области омической проводимости, т.е. при токах не менее 1 мА и не более тех, при которых проводимость становится нелинейной за счет Джоулева разогрева ( $> 30\text{--}50$  мА). Поскольку на линейной шкале обратных температур интервал низких температур занимает большую часть оси  $X$ , вид кривых в выбранном масштабе ( $T < 50$  К) дает представление о низкотемпературном поведении омичес-

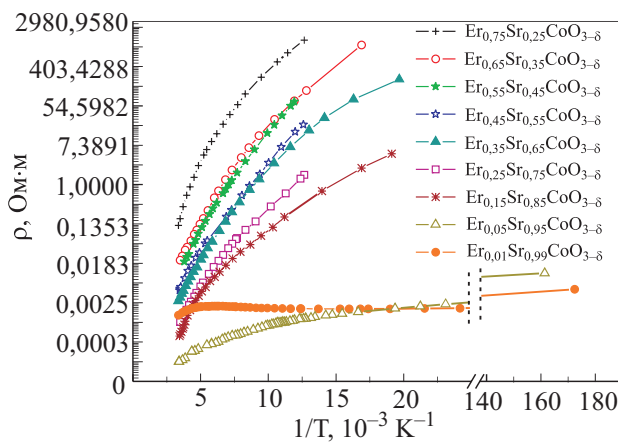


Рис. 8. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов ESCO в широком интервале концентраций Er и Sr.

кой проводимости. Как видно, оно существенно нелинейно и тесно связано с концентрацией двухвалентного Sr. Как и в других кобальтатах [9], поведение проводимости наших образцов не соответствует поведению проводимости однофазной системы и, в частности, не описывается функцией Аррениуса для чисто полупроводниковой системы.

К такому же выводу мы приходим, анализируя поведение тех же кривых в области температур, близких к комнатной ( $T_r$ ). Кривые в этой области представлены на рис. 9 в координатах функции  $\rho_0 \exp(AT^{-1/4})$ , описывающей активационную «моттовскую» проводимость [18]. Видно, что и здесь температурное поведение проводимости сильно, причем также немонотонно, зависит от концентрации легирующих катионов. Как и в случае низких температур, проводимость не может быть описана одной универсальной функцией, например только функцией активационного (прыжкового) типа, что также свидетельствует о гетерофазности системы и явной конкуренции нескольких видов обменной связи, одна из которых — непрямая ферромагнитная связь через электроны проводимости, известная как двойной обмен.

Из кривых на рис. 8 и 9 следует, что оптимальные условия проявления связи этого типа реализуются в интервале концентраций  $0,85 < x < 0,99$ , в котором монотонное изменение проводимости с изменением  $x$  прерывается и достигается минимум удельного сопротивления (при  $x = 0,95$  при выбранном шаге изменения  $x$ ). В этом интервале концентраций проводимость настолько далека от полупроводниковой, что это позволяет измерять ее в широком температурном интервале вплоть до предгелиевых температур (до 6 К), в то время как для остальных концентраций — не ниже 50 К. Из рис. 10, где представлены соответствующие кривые, видно, что на верхнем краю указанного интервала концентраций температурная зависимость

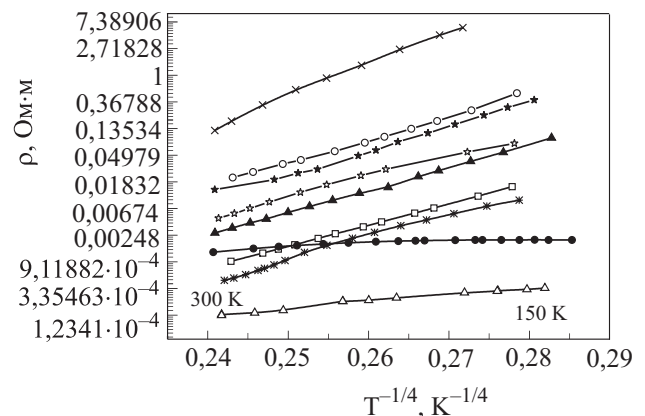


Рис. 9. Высокотемпературное ( $T_r$ ) поведение кривых, показанных на рис. 8, в координатах термоактивированной проводимости Мотта. Символы, отвечающие значениям  $x$ , сохранены такими же, как на рис. 8.

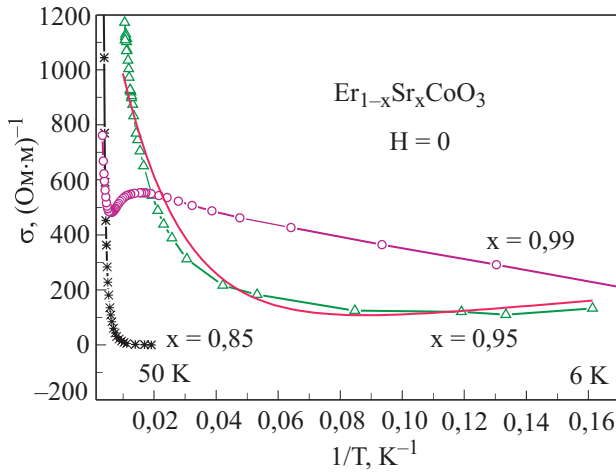


Рис. 10. Температурное поведение проводимости системы ESCO в интервале концентраций  $0,99 \geq x \geq 0,85$ .

проводимости  $\sigma(1/T)$  приобретает немонотонный вид: по мере понижения температуры при  $T \approx 150$  К проводимость проходит через минимум, а при  $T \approx 50$  К — через максимум. В связи с этим можно предположить, что в обсуждаемом интервале  $x$ , во всяком случае при низких температурах ( $T < 50$  К) при низкоспиновом состоянии ионов Co, такое аномальное поведение проводимости, указывающее на наличие перехода металл–диэлектрик, должно быть связано с весьма высокой ролью механизма двойного обмена, конкурирующего с прямой антиферромагнитной обменной связью между магнитными моментами  $d$ -орбиталей ионов кобальта.

Если это так, то смешанная проводимость  $\sigma_{\Sigma}$  системы как проводимость двухфазной структуры  $(Er_{1-x}Sr_x^{2+})(Co_{1-x}^{3+}Co_x^{4+})O_3$ , представленная, как и в предыдущем разделе, в виде суммы активационной проводимости полупроводниковой матрицы (зонного полупроводника),  $\sigma_s$ , и ферромагнитной компоненты  $\sigma_F$ , обусловленной двойным обменом между разновалентными ионами Co электронами проводимости, выстраивающими спины ионов параллельно, может иметь вид

$$\sigma_{\Sigma} = \sigma_s + \sigma_F = \sigma(T_r) \exp(-\Delta/T) + (\alpha e^2/ah)(T_C/T), \quad (3)$$

где  $\alpha = |Co^{4+}|/|Co^{3+}|$  — доля ионов  $Co^{4+}$ ,  $T_C$  — температура Кюри,  $a$  — параметр решетки,  $h$  — постоянная Планка. Данное выражение неплохо описывает температурную зависимость проводимости при температурах ниже 50 К для тех концентраций, где двойной обмен наиболее существен и имеет место переход металл–изолятор (рис. 8, 10).

На рис. 10 показаны экспериментальные значения проводимости в функции обратной температуры для

концентраций в интервале  $0,85 \leq x \leq 0,99$  вместе со сплошными кривыми, описывающими экспериментальные данные в соответствии с выражением (3). Постоянная решетки  $a = 5,142 \text{ \AA}$  [11]; значения подгоночных параметров следующие:  $T_C \approx 160$  К (см. ниже);  $\Delta \approx 100$  К (при  $x = 0,99$ ) и  $\approx 50$  К ( $x = 0,95$ );  $\sigma(T_r) \approx 675 (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$  ( $x = 0,99$ ) и  $1600 (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$  ( $x = 0,95$ );  $(\alpha e^2/ah) T_C \approx 100 \text{ К}/(\text{Ом}\cdot\text{м})$  ( $x = 0,99$ ) и  $\approx 1000 \text{ К}/(\text{Ом}\cdot\text{м})$  ( $x = 0,95$ ). Отсюда следует, что доля ионов  $Co^{4+}$ , участвующих в двойном обмене делокализованными электронами с ионами  $Co^{3+}$ , по порядку величины составляет  $\alpha \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ . Сравнив отношение  $\sigma_s/\sigma_F$  на краях температурного интервала для рассматриваемых кривых, убеждаемся, что в упомянутом интервале значений  $x$  реализуется фазовый переход металл–изолятор:

$$\left. \frac{\sigma_s}{\sigma_F} \right|_{x=0,99} \approx \begin{cases} 45 (50 \text{ К}) > 1 \\ 10^{-6} (6 \text{ К}) < 1 \end{cases};$$

$$\left. \frac{\sigma_s}{\sigma_F} \right|_{x=0,95} \approx \begin{cases} 30 (50 \text{ К}) > 1 \\ 12 \cdot 10^{-3} (6 \text{ К}) < 1 \end{cases}.$$

Полученные соотношения явно свидетельствуют в пользу одновременного присутствия в данной системе, как и в других перовскитах, антиферромагнитной (АФМ) и ферромагнитной (ФМ) фаз при всех концентрациях допантов, причем металлизация как отражение возрастающего вклада ФМ фазы, понижающего энергию системы, есть результат самосогласованной, индуцированной свободными носителями перестройки соответствующих спиновых конфигураций АФМ  $\rightarrow$  ФМ.

### Магниторезистивный эффект

В отличие, например, от таких узкозонных, допированных дырками четырехкомпонентных перовскитных структур, как лантановые манганиты, изученная нами система ESCO с меньшей шириной  $e_g$ -мультиплета  $d$ -зоны [13,19] оставляла мало надежды на проявление выдающегося магниторезистивного эффекта (MR). Однако, как и в случае системы HSCO [9], этот эффект, хотя и не «колоссальный», все же в отдельных случаях способен достигать десятков процентов, как видно из данных, представленных на рис. 11. Из этого рисунка, прежде всего, следует, что имеются две характерные области концентраций, где магниторезистивный эффект существен. Это область вблизи  $x \approx 0,5$ , которая в литературе именуется областью «половинного металла», и область  $x > 0,8$ , где, как мы видели выше (рис. 10), отмечаются наиболее радикальные изменения температурного поведения проводимости образцов в отсутствие магнитного поля. Следующей важной особенностью концентрационных зависимостей MR,

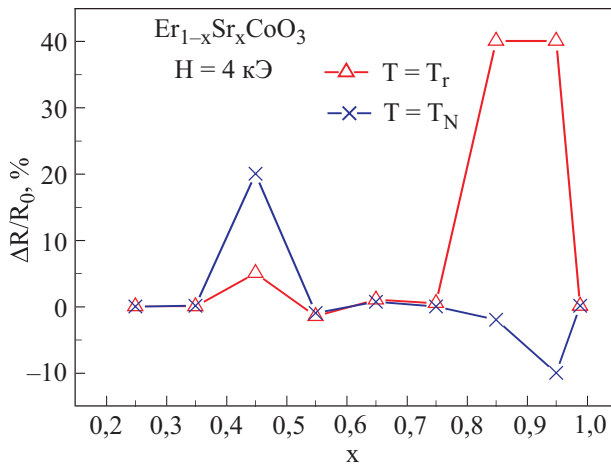


Рис. 11. Зависимость магнитосопротивления  $\Delta R/R_0 = [(R_H/R_0) - 1]$  от концентрации немагнитного Sr в интервале концентраций  $0,99 \geq x \geq 0,25$  в магнитном поле 4 кЭ при двух температурах.

представленных на рис. 11, является изменение знака MR при переходе от одной характерной области  $x$  к другой и при переходе от интервала температур  $T_r$  к интервалу  $T_N$  в области  $x > 0,8$ . Поскольку в «грязных» оксидах, к которым принадлежат и наши образцы, динамические свойства носителей практически не проявляются, наблюдаемые в перовскитах MR-эффекты должны отражать явления, непосредственно связанные с корреляцией электронных состояний в результате легирования, изменения температуры либо наложения магнитного поля, задающих ту или иную конфигурацию магнитных моментов ионов (общепризнанными являются четыре основных типа магнитного упорядочения в базисных плоскостях решетки, впервые рассмотренных Гуденафом [20]).

На основании полученных нами данных разумно полагать, что MR в ESCO становится заметным ( $> 5\%$ )

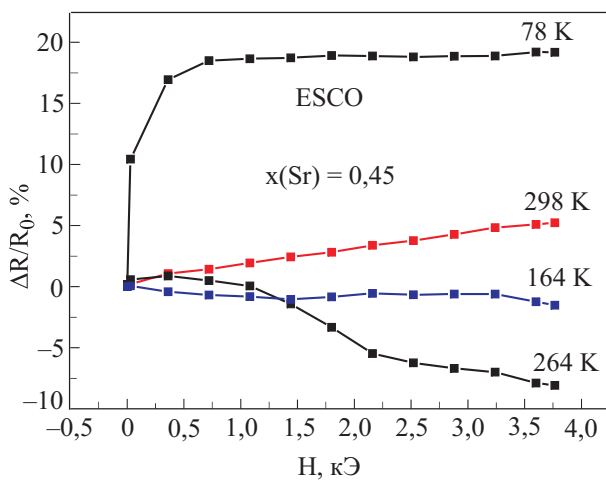


Рис. 12. Зависимость магнитосопротивления образца ESCO с концентрацией немагнитного Sr  $x = 0,45$  от магнитного поля.

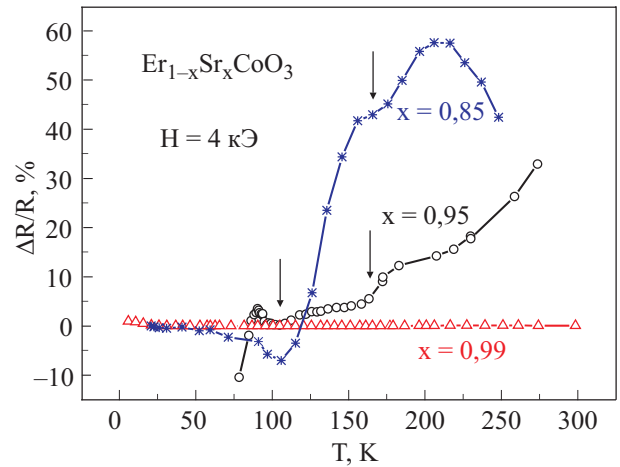


Рис. 13. Зависимость магнитосопротивления  $\Delta R/R_0 = [(R_H/R_0) - 1]$  от температуры в интервале концентраций немагнитного Sr  $0,99 \geq x \geq 0,85$  в магнитном поле 4 кЭ.

в тех областях концентраций, где магнитный порядок претерпевает критические изменения и его характер становится весьма чувствительным к внешним факторам, в частности, к наложению магнитных полей незначительной величины (на это обстоятельство мы обратили внимание еще в работе [9] при изучении системы HSCO). Это хорошо иллюстрирует рис. 12, на котором приведены зависимости MR от магнитного поля не выше 4 кЭ для «половинного металла» ( $x = 0,45$ ). Сравнивая поведение MR в двух температурных интервалах,  $T_r$  (нижние кривые) и  $T_N$  (верхняя кривая), видим, что при  $T_N$  зависимость от магнитного поля для состава с указанным  $x$  носит практически «переключающий» характер: при наложении поля около 1 кЭ проводимость падает почти на 17% и далее остается таковой по крайней мере до 4 кЭ, а в области  $T_r$  она плавно зависит от  $H$  в пределах 5–7 % с различным знаком. Ясно, что такое отличие в поведении магниторезистивного эффекта возможно при радикальном отличии характера магнитного упорядочения структур в областях  $T_r$  и  $T_N$ . Такой же вывод следует и из концентрационной зависимости MR на рис. 11.

Наиболее правдоподобно предположение о наличии в системе ионов  $Co^{3+}/Co^{4+}$  в интервале  $T_r - T_N$  фазового перехода типа парамагнетик  $\leftrightarrow$  зарядовоупорядоченный антиферромагнетик  $\leftrightarrow$  ферромагнетик с температурой упорядочения  $T_{co} \approx T_C \approx 160$  К, оцененной по положению верхнего излома на кривых MR( $T$ ) для других  $x$  (рис. 13). Такое предположение подтверждает и тот факт, что наибольшее значение MR ( $\approx 60\%$ ) из полученных в нашем эксперименте при  $H = 4$  кЭ достигается как раз у образцов с  $x = 0,85$  из того интервала концентраций допантов, где в отсутствие магнитного поля при переходе от  $x = 0,85$  к  $x = 0,99$  характер поведения проводимости меняется радикальным образом в сторону ее увеличения при



температурах ниже 100 К (см. рис. 10). Таким образом, можно полагать, что последний эффект связан с фазовым переходом типа АФМ $\leftrightarrow$ ФМ (на рис. 13 ориентировочно указан левой нижней стрелкой).

### Заключение

Исследованы температурные и концентрационные зависимости электрического сопротивления и магнитосопротивления керамических образцов  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в области температур от комнатной до гелиевой, в интервале концентраций эрбия  $0,01 < 1-x < 0,75$  и в магнитных полях до 4 кЭ, приложенных перпендикулярно направлению транспортного тока.

В области малых токов в отсутствие магнитного поля обнаружены индуцированные током нелинейные особенности перколяционного транспорта (ER), характерные для перехода металл–изолятор. Впервые наблюдали такие закономерности в их проявлении, как уменьшение поля пробоя при увеличении концентрации двухвалентного стронция и эффекты зарядового упорядочения при понижении температуры. Высказано предположение, что увеличение концентрации Sr повышает вероятность туннелирования носителей в рамках механизма двойного обмена между разновалентными ионами кобальта, что приводит к достижению омических значений проводимости.

Наблюдалось аномальное возрастание проводимости и большой магниторезистивный эффект в узкой области концентраций Er и Sr, более узкой и более смещенной в сторону металлической фазы, чем в лантановых манганитах. Анализ данных свидетельствует о наличии в ESCO весьма узкой гибридизированной  $3d/e_g$ -зоны, обусловленной, как предполагается, полиэдрическими искажениями решетки типа орторомбических из-за химического давления при малом ионном радиусе эрбия. Особенности поведения проводимости и MR, так же как и нелинейные ER-эффекты, объяснены с единой точки зрения — магнитоструктурными фазовыми переходами, индуцированными соответствующей концентрацией допантов, температурой и магнитным полем, а также наличием спинзависимого вклада в механизм корреляции электронов, связанного с двойным обменом делокализованными электронами. Оценена величина этого вклада в проводимость системы в области ниже 50 К.

1. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
2. S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, P.A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
3. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M.J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
4. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 171 (2000)].

5. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин, *УФН* **171**, 121 (2001).
6. M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
7. Ю.Н. Цзян, О.Г. Шевченко, Р.Н. Коленов, *ФНТ* **31**, 1117 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 852 (2005)].
8. Ю.П. Ирхин, *УФН* **154**, 321 (1988).
9. Ю.Н. Цзян, В.Ф. Хирный, О.Г. Шевченко, А.А. Козловский, А.В. Семенов, В.М. Пузиков, Т.Г. Дейнека, *ФНТ* **34**, 1197 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 947 (2008)].
10. А.А. Козловский, В.П. Хирный, Т.Г. Дейнека, О.В. Семенов, В.М. Пузиков, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* **5**, 609 (2007).
11. X. Liu and C.T. Prewitt, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 441 (1991).
12. P.G. Radaelli and S.-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B66**, 094408 (2002).
13. I.A. Nekrasov, S.V. Streltsov, M.A. Korotin, and V.I. Anisimov, *Phys. Rev.* **B68**, 235113 (2003).
14. A. Guha, A.K. Raychaudhuri, A.R. Raju, and C.N.R. Rao, *Phys. Rev.* **B62**, 5320 (2000).
15. Y. Yuzhelevskii, V. Markovich, V. Dikovskiy, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, G. Jung, D.A. Shulyatev, and Y.M. Mukovskii, *Phys. Rev.* **B64**, 224428 (2001).
16. N. Biskup, A. de Andres, I.M. Ochoa, and M.T. Casais, *Phys. Rev.* **B73**, 184404 (2006).
17. K. Bajaj, J. Jesudasan, V. Bagwe, D.C. Kothari, and P. Raychaudhuri, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 382202 (2007).
18. N.F. Mott, *Metal–Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London (1990).
19. A. Abraham and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metals*, Clarendon Press, Oxford (1970).

### Electrical properties of Er-cobaltites

Yu.N. Chiang, M.O. Dzyuba, V.Ph. Khirnyi, O.G. Shevchenko, and A.A. Kozlovskii

Temperature and electrical (including magnetofield) characteristics of ceramic  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  samples were measured at temperatures ranged from room to helium ones in magnetic fields up to 4 kOe, applied perpendicularly to transport dc current. For low values of current current-induced nonlinear features of percolation transport, typical of metal–insulator transition were detected. It is for the first time that such behaviors as reduction of breakdown field with increasing concentration of bivalent Sr and effects of ordering with decreasing temperature are observed. An abnormal increase of conductivity and a high magnetoresistance were revealed in a narrow region of Er and Sr concentration that was narrower and more shifted towards a metal phase than in La manganites. The behaviors of conductivity and magnetoresistance, including the nonlinear effects, are explained from the united point of view: by magnetostucture phase transitions, induced by corre-

sponding dopant concentration, temperature or magnetic field, and the existence of spin-dependent contribution to the mechanism of electron correlation, connected with a double exchange of delocalization electrons between cobalt ions of different valence.

PACS: **71.30.+h** Metal–insulator transitions and other electronic transitions;  
**71.70.Gm** Exchange interactions;  
**72.20.–1** Conductivity phenomena in semiconductors and insulators;  
**75.50.–y** Studies of specific magnetic materials.

Keywords: perovskite compound, electrical properties, magnetoresistive effect.