

# Электросопротивление и магнитокалорический эффект в манганитах $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$ и $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$

А.Г. Гамзатов<sup>1</sup>, И.К. Камилов<sup>1</sup>, М.Н. Маркелова<sup>2</sup>, А.А. Мухучев<sup>1</sup>, А.Ш. Асваров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, г. Махачкала, 367003, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 119899, Россия

E-mail: gamzatov\_adler@mail.ru

Статья поступила в редакцию 18 апреля 2013 г.

Приведены результаты исследования структурных и теплофизических свойств лантан-дефицитных манганитов  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$ . В частности, приводятся результаты исследования электросопротивления, магнитосопротивления и магнитокалорического эффекта в интервале температур 80–350 К. Магнитокалорический эффект измерен прямым методом в магнитном поле 20 кЭ.

Приведено результати дослідження структурних та теплофізичних властивостей лантан-дефіцитних манганітів  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  та  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$ . Зокрема наводяться результати дослідження електроопору, магнітоопору та магнітокалоричного ефекту в інтервалі температур 80–350 К. Величину магнітокалоричного ефекту виміряно прямим методом в магнітному полі 20 кЕ.

PACS: 75.47.Lx Магнитные оксиды;

75.47.Gk Колоссальное магнитосопротивление;

75.30.Sg Магнитокалорический эффект, магнитное охлаждение.

Ключевые слова: манганиты, магнитосопротивление, магнитокалорический эффект.

## Введение

Манганиты — превосходный модельный объект для исследования фундаментальных физических свойств сильно коррелированных электронных систем. Огромный интерес манганиты представляют и с точки зрения прикладных аспектов. Так, наличие большой величины магнитокалорического эффекта (МКЭ) [1,2] делает их реальными кандидатами при создании альтернативных магнитных холодильников. По данным Web of Science, ежегодно публикуются более 700 работ, посвященных манганитам, большая часть из них посвящена именно исследованию магнитокалорических свойств [2–8]. Наиболее перспективными считаются манганиты, допированные одновалентными ионами Ag, K, Na [6–8], которые имеют ряд преимуществ: это высокая температура Кюри; небольшое изменение как величины МКЭ, так и температуры максимума эффекта при увеличении концентрации допирующего элемента.

Настоящая работа посвящена изучению структурных и теплофизических свойств лантан-дефицитных манганитов  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$ . В частности, приводятся результаты исследования рент-

геноструктурного анализа, электросопротивления, магнитосопротивления и магнитокалорического эффекта. Показано [6,8,9], что в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  наибольшие прикладные характеристики (МКЭ, КМС) имеют дефицитные по лантану образцы. Соединения типа  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ) отличаются от других систем, в которых легирующими элементами выступают ионы двухвалентных металлов, тем, что содержат, кроме  $y$ -двухзарядных акцепторов (ионы  $\text{Ag}^+$ ), также  $(x-y)$ -трехзарядные акцепторы — вакансии  $\text{La}^{3+}$ , формирующие высокопроводящее ферромагнитное состояние, индуцируя переход  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ .

Дефицитные по лантану составы ( $y < x$ ) представляет собой составы с частично заполненной  $A$ -подрешеткой, а остальные позиции в  $A$ -подрешетке представляют собой вакансии. Такие дефицитные по серебру составы могут быть получены с улучшенными транспортными характеристиками [10], так как позволяют использовать высокие температуры спекания без опасности выделения металлического серебра в силу своей большей термодинамической стабильности по сравнению с составами, более богатыми серебром. Вероятно, можно подобрать оптимальное соотношение

вакансий La и введенных ионов  $Ag^+$ , обеспечивающее наиболее высокие функциональные параметры полученной керамики [10].

Изучению влияния дефицита лантана на теплофизические свойства манганитов, допированных серебром, посвящены работы [8–10]. Настоящая работа выполнена в русле выполненных нами ранее исследований и является продолжением выбранного курса, связанного с поиском оптимальных условий синтеза и оптимальных концентраций допирующего элемента, обеспечивающих наиболее высокие функциональные параметры полученной керамики (большие величины МКЭ и КМС).

### Результаты и обсуждение

Образцы были получены методом химической гомогенизации [11] с последующим фазообразующим отжигом в течение 30 часов при температуре  $800^\circ\text{C}$  и давлении  $P(\text{O}_2) = 0,21$  атм. Все образцы охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku D/MAX–2500 (12 кВт генератор, вращающийся анод, излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). По данным РФА, образец состава  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{3+\delta}$  является однофазным со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ), а состав  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{3+\delta}$  имеет небольшую примесь  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (содержание  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  составляет менее 4%) (рис. 1).

По данным сканирующей электронной микроскопии (LEO SUPRA 50VP), полученные образцы состоят из зерен субмикрористаллических размеров (рис. 2), что характерно для низких температур синтеза в отсутствие легкоплавких добавок. Как видно, средний размер гранул для образца  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  составляет менее 100 нм (рис. 2(а)), а для образца  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$  средний размер гранул составляет примерно 200–250 нм (рис. 2(б)). По данным рентге-

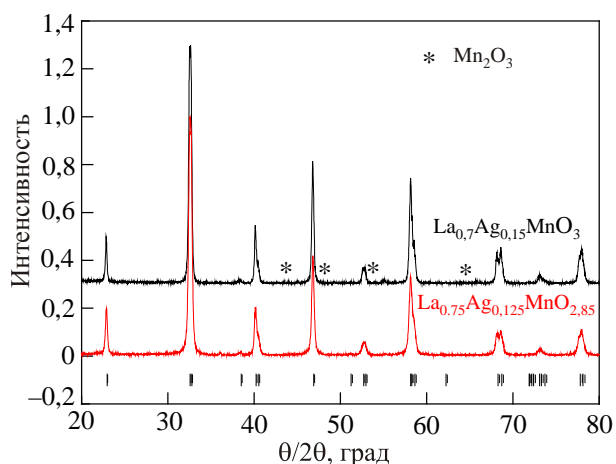


Рис. 1. Рентгеновская дифракция образцов  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$ . (\*) — рефлексы примеси  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

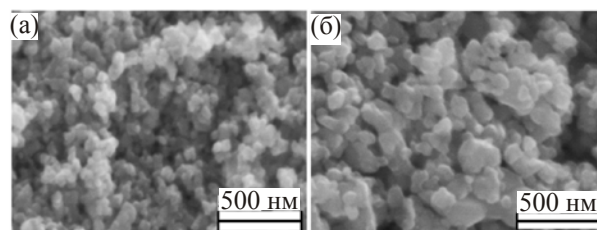


Рис. 2. Фотографии поверхности образцов, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа:  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  (а);  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$  (б).

носпектрального микроанализа на микроскопе JEOL JSM 840A (Япония), катионный состав соответствует составу, заложенному при синтезе.

Кислородная нестехиометрия была установлена методом йодометрического титрования с пространственным разделением процессов растворения образца и выделением йода, как описано в [12]. Следует отметить, что, согласно современным представлениям о структуре перовскитных манганитов, отрицательные значения  $\delta$  отвечают вакансиям в кислородной подрешетке, а положительные  $\delta$  реализуются как заполненная кислородная подрешетка с  $\delta/3$  катионных вакансий в каждой катионной подрешетке. Индекс  $\delta$  для однофазного образца  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{3+\delta}$  составил  $-0,15$ , что соответствует содержанию  $\text{Mn}^{4+}$  равному 32%.

Результаты исследования электросопротивления и магнитосопротивления приведены на рис. 3(а),(б). Как видно на рис. 3, зависимость  $\rho(T)$  исследованных образцов имеет характерный для большинства манганитов вид: металлический ход ниже  $T_{MI}$  ( $T_{MI}$  — температура перехода металл–изолятор), полупроводниковый — выше  $T_{MI}$ . Транспортные свойства образцов керамической природы определяются как размерами, так и границами зерен [13–15]. Выражение для сопротивления таких образцов имеет вид  $\rho = \rho_0 + (L_1/L_0)\rho_1$ , где  $\rho_0$  — сопротивление зерна со средним размером  $L_0$ ,  $\rho_1$  — сопротивление границы зерна со средней шириной  $L_1$ . Как правило,  $\rho_1 \gg \rho_0$ . В [15] показано, что при уменьшении размера гранул от 10 мкм до 20 нм сопротивление керамических образцов системы La–Sr–Mn–O растет более чем на пять порядков. Это означает, что основной вклад в измеряемую величину сопротивления вносят границы зерен. В таких образцах фазовый переход металл–диэлектрик размыт в широкий максимум и, как правило, температура этого максимума значительно отличается от  $T_C$ . Аналогичная картина наблюдается и для образцов  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$ : широкий максимум на зависимости  $\rho(T)$  при  $T_{MI} < T_C$  (см. табл. 1).

В низкотемпературной ферромагнитной фазе зависимость  $\rho(T)$  аппроксимируется выражением (пунктирная линия на рис. 3):  $\rho_{FM}(T) = \rho_0 + AT^2$ , где  $\rho_0$  — остаточное сопротивление, член  $AT^2$  обычно приписывают взаимному рассеянию носителей заряда. Зави-

Таблица 1. Параметры аппроксимации исследуемых образцов

Образец	$T_M$ , К	$T_C$ , К	$H$ , кЭ	$\rho_0$ , Ом·см	$A$ , Ом·см/К <sup>2</sup>	$D$ , Ом·см/К	$E_P/k_B$ , К
$\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$	273	315	0	0,36	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,91 \cdot 10^{-5}$	1633
			11	0,27	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$	1630
$\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$	250	310	0	0,94	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$0,86 \cdot 10^{-5}$	2030
			11	0,68	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$0,90 \cdot 10^{-5}$	2005

симось  $\rho(T)$  выше температуры перехода металл–диэлектрик достаточно хорошо аппроксимируется термоактивационным законом вида (пунктирная линия на рис. 3):  $\rho = DT \exp(E_P/k_B T)$ , где  $E_P$  — энергия активации поляронного прыжка,  $D$  — коэффициент, не зависящий от  $T$ . Значения параметров аппроксимации  $\rho_0$ ,  $A$ ,  $D$ ,  $E_P/k_B$  приведены в табл. 1.

На рис. 3(а),(б) также приведены температурные зависимости эффекта колоссального магнитосопротивления в магнитном поле 11 кЭ. Температурная зависимость магнитосопротивления имеет характерную для манганитов керамической природы с мелкозернистой структурой зависимость: небольшой излом (для  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$ ) или же слабый пик (для  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$ ) в области температуры Кюри и плавный рост величины магнитосопротивления при понижении температуры без признаков насыщения вплоть

до азотных/гелиевых температур [14,15]. Такое поведение магнитосопротивления при понижении температуры можно объяснить, если предположить, что магниторезистивный эффект в исследуемых образцах определяется двумя независимыми механизмами, разнесенными по температуре: механизмом двойного обмена, имеющего место вблизи  $T_C$  и межгранульного спинполяризованного туннелирования носителей тока ниже  $T_C$ , вклад которого возрастает при понижении температуры [15]. Кроме того, чем меньше размеры гранул, тем выше туннельный вклад в общее магнитосопротивление. Для образца  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  средний размер гранул меньше, чем для  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$ , поэтому вблизи  $T_C$  наблюдается небольшой излом, тогда как для  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$  наблюдается явный пик.

Магнитокалорические свойства серебросодержащих манганитов в зависимости от условий синтеза и концентрации серебра подробно исследованы нами в работах [6,8]. В отличие от образцов в [6,8], исследуемые в данной работе образцы имеют мелкозернистую структуру. Как правило, размеры зерен оказывают существенное влияние не только на резистивные, но и на магнитокалорические свойства [17]. Так, в работе [17] показано, что в системе  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  при уменьшении размера гранул от 2000 до 100 нм состояние с зарядовым упорядочением полностью подавляется и система ведет себя как «чистый» ферромагнетик. Размеры гранул в исследуемых в данной работе образцах колеблются в пределах 80–200 нм (рис. 2). Чаще всего МКЭ рассчитывается из косвенных измерений: по данным магнитопольевых измерений намагниченности и теплоемкости [2], а в манганитах МКЭ определяют также из данных электрических измерений [18]. Все эти методы, естественно, имеют недостатки, присущие любым косвенным расчетам. В данной работе МКЭ в образцах  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$  измерен прямым методом. Суть данного метода заключается в том, что регистрируется непосредственное изменение температуры при изменении внешнего магнитного поля. Результаты измерения прямым методом представляются более достоверными, хотя измерения косвенными методами также дают много полезной информации, показывая теоретический предел величины МКЭ в магнитных материалах. Измерения проводили в полях до 20 кЭ, поле создавалось электромагнитом. Результаты измерения температурной зависимости магнитокалори-

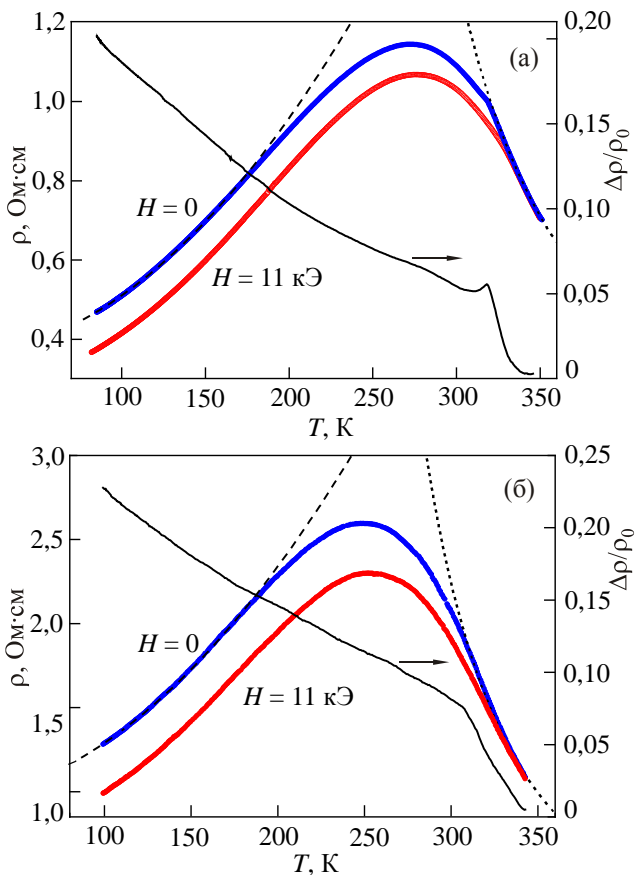


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления для  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$  (а), для  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  (б).

ческого эффекта  $\Delta T$  в поле 20 кЭ для образцов  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$  приведены на рис. 4.

Как видно на рис. 4, МКЭ для исследованных составов достигает значительных величин, сопоставимых с данными, полученными в [6,8], а температуры максимумов находятся вблизи комнатных температур. Максимальный эффект наблюдается для состава  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$ , достигая значений  $\Delta T = 1,2$  К в поле 20 кЭ,  $T_{\text{max}} \approx 317$  К. Для образца  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  величина МКЭ несколько меньше и равна  $\Delta T = 0,85$  К в поле 20 кЭ,  $T_{\text{max}} \approx 310$  К. Возможно, такая разница в величинах МКЭ связана и с размером гранул, так как образец  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  имеет более мелкозернистую структуру. Как показано в работах [17,19–20], уменьшение размера гранул также приводит к уменьшению величины МКЭ в области ферромагнитного фазового перехода.

### Заключение

Исследованы структура, электрические и магнитокалорические свойства лантан-дефицитных образцов  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$ . Показано, что общая картина зависимости исследуемых параметров от температуры является характерной, как и для большинства манганитов. Температурный ход магнито-сопротивления в основном определяется туннельным вкладом, основанным на межгранульном туннелировании носителей заряда. Магнитокалорический эффект для образцов  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$  достигает значительных величин, максимумы которых приходятся на комнатные температуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 12-02-31171-мол\_а, 12-02-96506-р-юг-а и при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации

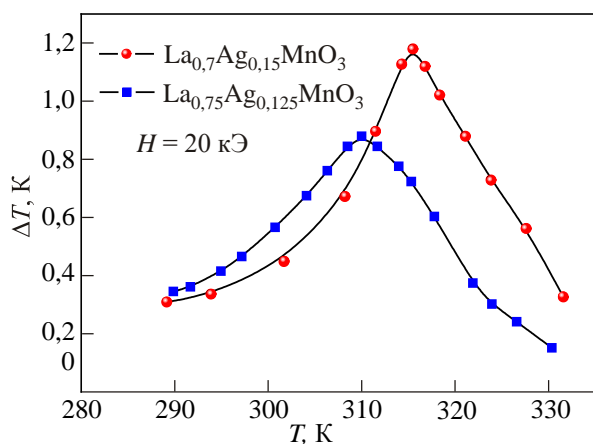


Рис. 4. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта для  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,125}\text{MnO}_{2,85}$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{2,80}$  в поле 20 кЭ.

по ГК N 16.552.11.7092 и по ГК N 16.523.11.3008, а также при финансовой поддержке программы ОФН РАН «Сильно коррелированные электроны в твердых телах и структурах». Авторы выражают благодарность Л.Н Ханову за помощь в проведении экспериментов.

1. V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, and A. Conde, *Ann. Rev. Mater. Res.* **42**, 305 (2012).
2. M.-H. Phan and S.-C. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 325 (2007).
3. X. Moya, L.E. Hueso, F. Maccherozzi, A.I. Tovstolytkin, D.I. Podyalovskii, C. Ducati, L.C. Phillips, M. Ghidini, O. Hovorka, A. Berger, M.E. Vickers, E. Defay, S.S. Dhesi, and N.D. Mathur, *Nature Mater.* **12**, 52 (2013).
4. A.N. Ulyanov, J.S. Kim, G.M. Shin, Y.M. Kang, and S.I. Yoo, *J. Phys. D* **40**, 123 (2007).
5. A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, K.I. Kamilov, A.R. Kaul, and N.A. Babushkina, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 172401 (2012).
6. I.K. Kamilov, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.B. Batdalov, A.A. Aliverdiev, Sh.B. Abdulvagidov, O.V. Melnikov, O.Y. Gorbenko, and A.R. Kaul, *J. Phys. D* **40**, 4413 (2007).
7. A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, A.S. Mankevich, and I.E. Korsakov, *Physica B* **406**, 885 (2011).
8. A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, I.K. Kamilov, A.R. Kaul, and N.A. Babushkina, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 032404 (2013).
9. И.К. Камилов, А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, Ш.Б. Абдулвагидов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, *ФНТ* **33**, 1091 (2007) [*Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 829 (2007)].
10. И.К. Камилов, А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, Ш.Б. Абдулвагидов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, *ЖЭТФ* **132**, 885 (2007).
11. O.Yu. Gorbenko, O.V. Melnikov, A.R. Kaul, A.M. Balagurov, S.N. Bushmeleva, L.I. Koroleva, and R.V. Demin, *Mater. Sci. Eng. B* **116**, 64 (2005).
12. A.A. Bosak, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, I.E. Graboy, C. Dubourdieu, J.P. Senateur, and H.W. Zandbergen, *J. Magn. Magn. Mater.* **211**, 61 (2000).
13. A.G. Gamzatov and I.K. Kamilov, *J. Alloys Compounds* **513**, 334 (2012).
14. А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, Л.Н. Ханов, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков, А.Р. Кауль, *ФТТ* **54**, 576 (2012).
15. L.I. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martínez, and X. Obradors, *Phys. Rev. B* **58**, R14697 (1998).
16. А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко, *ФНТ* **35**, 290 (2009) [*Low Temp. Phys.* **33**, 219 (2009)].
17. А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.М. Алиев, P. Amirzadeh, P. Kameli, H. Ahmadvand, H. Salamati, *ФТТ* **55**, 455 (2013).
18. A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, and I.K. Kamilov, *Physica B* **406**, 2231 (2011).
19. M. Pekała and V. Drozd, *J. Non-Crystal. Solids* **354**, 5308 (2008).
20. W. Tang, W.J. Lu, X. Luo, B.S. Wang, X.B. Zhu, W.H. Song, Z.R. Yang, and Y.P. Sun, *Physica B* **405**, 2733 (2010).

The resistivity and magnetocaloric effect  
in manganites  $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.125}\text{MnO}_{2.85}$   
and  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_{2.80}$

A.G. Gamzatov, I.K. Kamilov, M.N. Markelova,  
A.A. Mukhuchev, and A.Sh. Asvarov

Structural and thermophysical properties of La-deficit manganites  $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.125}\text{MnO}_{2.85}$  and  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_{2.80}$  are researched. In particular, the experimental results of the electrical resistance, magnetoresistance, and magnetocaloric effect in tem-

perature interval from 80 K to 350 K are reported. The magnetocaloric effect is measured by the direct method in a magnetic field of 20 kOe.

PACS: 75.47.Lx Magnetic oxides;  
75.47.Gk Colossal magnetoresistance;  
75.30.Sg Magnetocaloric effect, magnetic cooling.

Keywords: manganites, magnetoresistance, magnetocaloric effect.