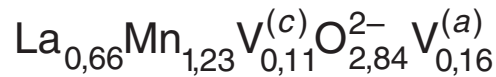


## Дефектность структуры, фазовые переходы и свойства магниторезистивной керамики и пленки



В.П. Пащенко<sup>1</sup>, Г. Kakazei<sup>2,3</sup>, А.А. Шемяков<sup>1</sup>, А.В. Пащенко<sup>1</sup>, Л.Т. Цымбал<sup>1</sup>, В.П. Дьяконов<sup>1,4</sup>, Н. Szymczak<sup>4</sup>, J.A.M. Santos<sup>2</sup>, J.B. Sousa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: pashchen@pashchen.fti.ac.donetsk.ua

<sup>2</sup>IFIMUP, Departamento de Fisica, Universidade do Porto  
Rua Do Campo Algre 687, 4169-007 Porto, Portugal

<sup>3</sup>Институт магнетизма НАН Украины, бульвар Вернадского, 36-б, г. Киев, 03142, Украина

<sup>4</sup>Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 32/46 Al. Lotnikow, 02-668 Warsaw, Poland

Статья поступила в редакцию 20 августа 2003 г.

В результате рентгеноструктурных, резистивных, ЯМР и магниторезистивных исследований керамических и тонкопленочных лазерных перовскитов  $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_3$  с «избыточным» марганцем установлено, что их реальная структура содержит разновалентные ионы марганца, катионные, анионные вакансии и кластеры, магнетизм и резистивность последних проявлялись вблизи 42 К. Широкие асимметричные спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  и  $^{139}\text{La}$  керамики свидетельствуют о высокочастотном электронно-дырочном обмене между разновалентными ионами марганца, о высокой дефектности и мезоскопической неоднородности нестехиометрических манганит-лантановых перовскитов. Различия температур фазовых переходов металл–полупроводник и энергии активации керамики и пленок объяснены различной кислородной нестехиометрией, дефектностью структуры и, соответственно, концентрацией носителей заряда и экситонов. Низкополевой магниторезистивный эффект керамики объяснен тунелированием на межзеренных границах. Сделано предположение, что уменьшение сопротивления в магнитном поле обусловлено увеличением концентрации носителей заряда за счет ослабления электронно-дырочного взаимодействия в экситонах. Обнаруженная аномалия сопротивления и магниторезистивного эффекта вблизи 42 К объяснена наличием кластеров.

В результаті рентгеноструктурних, резистивних, ЯМР та магніторезистивних досліджень керамічних і тонкоплівочних лазерних перовскитів  $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_3$  із «надлишковим» марганцем встановлено, що їхня реальна структура містить різновалентні іони марганцю, катіонні, аніонні вакансії й кластери, магнетизм та резистивність останніх проявилися поблизу 42 К. Широкі асиметричні спектри ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  та  $^{139}\text{La}$  кераміки свідчать про високочастотний електронно-дірковий обмін між різновалентними іонами марганцю, про високу дефектність і мезоскопічну неоднорідність нестехіометричних манганіт-лантанових перовскитів. Розходження температур фазових переходів метал–напівпровідник та енергії активації кераміки й плівок пояснено різною кисневою нестехіометрією, дефектністю структури та, відповідно, концентрацією носіїв заряду і екситонів. Низькопольовий магніторезистивний ефект кераміки пояснений тунелюванням на міжзеренних межах. Зроблено припущення, що зменшення опору в магнітному полі обумовлено збільшенням концентрації носіїв заряду за рахунок ослаблення електронно-діркової взаємодії у екситонах. Виявлена аномалія опору і магніторезистивного ефекту поблизу 42 К пояснена наявністю кластерів.

PACS: 72.20.Mu, 75.50.Pp, **76.60.-k**

## Введение

Неослабевающий интерес к манганит-лантановым перовскитам связан с колоссальным магниторезистивным (КМР) эффектом [1–5], наблюдаемым вблизи температуры фазовых переходов металл–полупроводник ( $T_{ms}$ ) и ферро–парамагнетик ( $T_c$ ), с дискуссионностью природы такой уникальной связи транспортных и магнитных свойств и перспективой практического применения этих материалов.

Большинство исследований выполнено на манганит-лантановых перовскитах, допированных в А-подрешетке [6–9]:  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3^{2-}$  ( $\text{A}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ ), при оптимальном составе  $x = 0,3$ , или в В-подрешетке [10–12]:  $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3^{2-}$ , где  $\text{B}_y$  — чаще ионы переходных металлов.

Менее исследованы самодопированные  $\text{LaMnO}_3$  [13,14] и, в частности, с нарушенным соотношением  $\text{La}/\text{Mn}$  в сторону дефицита  $\text{La}$  [15,16], т.е. «избытка» ионов марганца [16,17], ответственных за электрические и магнитные свойства. Как было показано в [18,19], увеличение содержания марганца в  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  и  $(\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  приводит к заметному росту магниторезистивного эффекта без понижения температуры фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_c$ . Неоднозначность представлений, в каком виде находится «избыточный» марганец (либо в виде отдельной фазы  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  или  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , либо растворяется в манганит-лантановой перовскитовой фазе с образованием кластеров, которые когерентно связаны с матричной структурой), вызывает дополнительный интерес к исследованиям таких материалов, причем как монокристаллических [20,21], поликристаллических — керамических [22,23], так и тонкопленочных магнетронного [24,25] или лазерного [26,27] напыления. Особый интерес представляют такие исследования в широком температурном интервале, в котором могут проявляться различные фазовые переходы, с выяснением роли кислородной нестехиометрии и дефектности структуры в формировании свойств манганит-лантановых перовскитов.

## Технология получения и методы исследования образцов

Поскольку было установлено, что для самодопированных [18] и допированных [19] составов максимальные значения КМР характерны для  $x = 0,3$ , наши исследования были выполнены на керамике и лазерной пленке формального состава  $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\delta}$  (без учета дефектности структуры). Керамические образцы, в том числе и мишень для лазерной пленки, были получены из соответствующей смеси порошков оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $Ia3$ ;  $a=11,498 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $I4_1/amd$ ;

$a = 5,77 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,38 \text{ \AA}$ ) после 20-часового синтезирующего обжига при  $900^\circ\text{C}$  с последующим спеканием прессонок при  $1150^\circ\text{C}$  (24 ч) в режиме медленного нагрева и охлаждения образцов в виде таблеток ( $\varnothing 8 \text{ мм}$ ,  $h = 3 \text{ мм}$ ) и мишеней ( $\varnothing 25 \text{ мм}$ ,  $h = 6 \text{ мм}$ ) для лазерного напыления.

Монокристаллические лазерные пленки  $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_3$  толщиной  $d \approx 1000 \text{ \AA}$  наносили на подложку  $\text{LaSrGaO}_4$  с параметрами  $a = 3,840 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,68 \text{ \AA}$ , ориентированную в плоскости (100). Исследовали как исходную лазерную пленку (f1), так и доокисленную (f2), которую дополнительно подвергали окислительному отжигу при  $780^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением на воздухе.

При исследованиях использовали следующие методы:

1) рентгеноструктурный в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении на установке ДРОН-3 — для определения фазового состава, параметров решетки и кристаллографической ориентации подложки и пленки;

2) ЯМР  $^{139}\text{La}$  и  $^{55}\text{Mn}$  по методу «спин-эхо» — для определения резонансной частоты, магнитных состояний и неэквивалентности окружения этих ядер при 77 К;

3) четырехзондовый резистивный — для исследования температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho$  и фазовых переходов  $T_{ms}$ ;

4) магниторезистивный (МР) метод — для определения температурной зависимости  $\Delta\rho/\rho_0$  (где  $\Delta\rho = \rho_0 - \rho_H$ ) в широком интервале температур при  $H = 0$  и 8 кЭ.

Погрешности измерений составляли: для фазового состава  $\sim 3\%$ , параметров решетки  $\sim 0,3\%$ , сопротивления  $\sim 0,2\%$ , магниторезистивности  $\sim 0,3\%$ , ЯМР  $^{55}\text{Mn} \sim 0,1\%$ , ЯМР  $^{139}\text{La} \sim 0,05\%$ .

## Результаты и их обсуждение

Согласно рентгеноструктурным данным, керамические и пленочные образцы были практически однофазными и содержали ромбически искаженную перовскитовую структуру ( $Pnma$ ). Параметры решетки керамики:  $a = 5,464 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,515 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,728 \text{ \AA}$ .

Спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  и  $^{139}\text{La}$  керамического образца приведены на рис. 1. Широкий асимметричный спектр  $^{55}\text{Mn}$  в интервале частот 330–430 МГц свидетельствует как о высокочастотном электронном обмене в В-позициях между  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  с усредненной их валентностью, так и неэквивалентности их окружения, обусловленной неоднородностью распределения  $\text{La}^{3+}$  и дефектов в А-позициях, а также более сложных дефектов кластерного типа. Компьютерное разложение этого спектра позволило выделить 3 компоненты. Основная компонента с

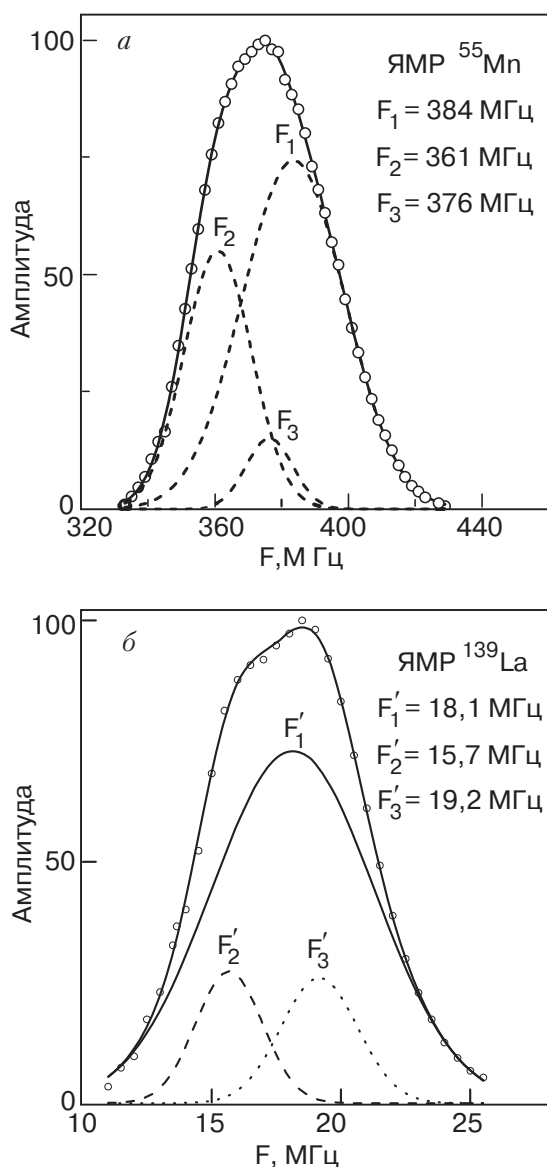
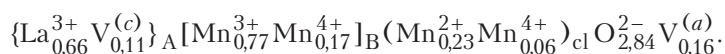


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  (а) и  $^{139}\text{La}$  (б) керамического образца  $\text{La}_{0,66}\text{Mn}_{1,23}\text{V}_{0,11}^{(c)}\text{O}_{2,84}\text{V}_{0,16}^{(a)}$  при 77 К.

частотой  $F_1 = 384 \text{ МГц}$  обусловлена суперпозицией ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , находящихся в высокочастотном электронно-дырочном обмене. Вблизи этих ионов находится, преимущественно,  $\text{La}^{3+}$ . Наиболее низкочастотная компонента с  $F_2 = 361 \text{ МГц}$  (промежуточной интенсивности) связана, по-видимому, с неоднородностью, в которой соотношение числа ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  меньше и в окружении которых находятся катионные вакансии в А-позициях. Неоднородность промежуточной частоты ( $F_3 = 376 \text{ МГц}$ ) обусловлена, очевидно, промежуточным соотношением  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , вблизи которых находятся кластеры, связанные с избыточными разновалентными ионами марганца и теми ионами, вблизи которых локализованы электроны ( $\text{Mn}^{3+}$ ) и дырки ( $\text{Mn}^{4+}$ ), участвующие в образовании экситонов.

Менее широкий, но не менее асимметричный и даже раздвоенный наведенный спектр ЯМР  $^{139}\text{La}$  подтверждает высокую дефектность и неоднородность перовскитовой структуры. Этот спектр тоже раскладывается на 3 компоненты. Основная — с частотой  $F'_1 = 18 \text{ МГц}$ , соответствует  $\text{La}^{3+}$  с ближайшим окружением  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , находящихся в В-позициях основной матричной структуры ( $F_1 = 384 \text{ МГц}$ ). Более низкочастотная часть спектра  $^{139}\text{La}$  ( $F'_2 = 15,3 \text{ МГц}$ ) обусловлена, по нашему мнению, ионами  $\text{La}^{3+}$ , вблизи которых находятся ионы марганца с меньшим соотношением  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  ( $F_2 = 361 \text{ МГц}$ ). Наиболее высокочастотной составляющей спектра ( $F'_3 = 19 \text{ МГц}$ ) соответствуют, по-видимому, ионы  $\text{La}^{3+}$ , вблизи которых находятся ионы марганца матричной структуры и кластеры с суперпозицией  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ .

С учетом этих данных, механизма дефектообразования [18] и сопоставления рентгеновской и пикнометрической плотности молярную формулу реальной перовскитовой структуры можно представить в следующем виде:



Здесь  $\text{V}^{(c)}$  и  $\text{V}^{(a)}$  — катионные и анионные вакансии, в круглых скобках — ионы марганца кластера. Анализируя такую модель дефектности кристаллической решетки, которая близка к модели [28], но в отличие от последней содержит не только катионные, но и анионные вакансии, а также кластеры, необходимо отметить следующее. Несмотря на высокую концентрацию дефектов, причем как в катионной, так и анионной подрешетках с близким к стехиометрическому их соотношением (0,75), концентрация вакансий составляет 5,5%, т.е. не превышает эмпирического числа (15%), связанного с предельной растворимостью.

Резонансные частоты экспериментальных значений ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  и рассчитанных из этой формулы для ионов марганца в В-позициях ( $F = 384 \text{ МГц}$ ) основной матричной структуры хорошо согласуются, если  $\text{Mn}^{3+}$  соответствует частота  $F = 403 \text{ МГц}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  —  $F = 300 \text{ МГц}$ . ЯМР исследования пленки из-за недостаточной ее массы провести не удалось. По сравнению с керамикой доокисленная пленка содержит больше кислорода, что может проявиться либо в уменьшении концентрации анионных вакансий, либо в дополнительном образовании катионных вакансий. Однако разница кислородной нестехиометрии ( $\Delta\delta$ ) с учетом различия температур  $T_{ms}$  ( $\Delta T_{ms} = 25$  и  $35 \text{ К}$  — соответственно для исходной и доокисленной пленок по сравнению с керамикой) составляет всего 0,01. Эти различия кислородной нестехиометрии керамики и

пленки малы. Поэтому можно полагать, что реальные перовскитовые структуры керамики и даже доокисленной пленки близки.

Хорошее согласование экспериментальных и расчетных значений резонансных частот подтверждает правильность наших представлений о дефектности структуры манганит-лантановых перовскитов, решетка которых в В-позициях содержит разновалентные ионы марганца  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , находящиеся в высокочастотном электронном обмене с усредненной валентностью, анионные  $V^{(a)}$  и катионные  $V^{(c)}$  вакансии, причем последние находятся преимущественно в А-позициях, и кластеризованные дефекты, образованные «избыточным» марганцем в виде  $Mn_3O_4$  или  $Mn_2O_3$  с суперпозицией ионов  $Mn^{3+}$ – $Mn^{4+}$  и, возможно, частично  $Mn^{3+}$  с «canting» магнитной структурой, которую приписывают и матричной манганит-лантановой перовскитовой структуре [29]. Однако методом ЯМР ионы  $Mn^{2+}$  при 77 К нами не обнаружены, поскольку при этой температуре их магнетизм не проявляется, а провести низкотемпературные ЯМР-исследования мы не смогли. ЯМР-спектр  $Mn^{2+}$  в манганит-лантановых перовскитах наблюдали при более низких температурах 1,8–4,2 К [30,31]. Следует отметить, что докомплектность А-подрешетки основной перовскитовой структуры обеспечивают катионные вакансии и  $Mn^{2+}$  с нарушенным координационным числом ( $Z = 8$ ) вследствие анионных вакансий. Комплектность В-подрешетки обеспечивают ионы  $Mn^{4+}$  кластера, вблизи которых расположены катионные вакансии.

Молярную формулу кластера, аналогичного дефектному  $Mn_3O_4 \rightarrow Mn_{1,78}^{3+} Mn_{0,89}^{2+} V_{0,33}^{(c)} ] O_{3,56}^{2-} V_{0,44}^{(a)}$  с учетом катионного распределения по неэквивалентным позициям тетрагональной решетки, можно записать  $\langle Mn_{0,89}^{2+} V_{0,11}^{(c)} \rangle [ Mn_{1,78}^{3+} V_{0,22}^{(c)} ] O_{3,56}^{2-} V_{0,44}^{(a)}$ . Молярную формулу дефектного, более окисленного  $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_{1,70}^{3+} V_{0,30}^{(c)} ] O_{2,55}^{2-} V_{0,45}^{(a)}$  с учетом катионного распределения можно представить в виде  $\langle Mn_{0,70}^{2+} V_{0,30}^{(c)} \rangle [ Mn_{1,70}^{3+} Mn_{0,70}^{4+} ]_B O_{2,55}^{2-} V_{0,45}^{(a)}$ . Следует отметить, что ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в обоих случаях находятся в окта(В)-позициях, а  $Mn^{2+}$  — в тетрапозициях или с координационным числом 8. В зависимости от степени окисленности в манганит-лантановых перовскитах кластеры могут находиться в виде одного из этих или промежуточного между ними состава, соответствующего их концентрации в образце. Выяснение кристаллохимической, магнитной и резистивной природы таких кластеров требует проведения низкотемпературных исследований. Исследования по выяснению магнитной природы аналогичных кластеров были проведены в [32], где

предпочтение отдается скошенной «canting» магнитной структуре.

Поскольку манганит-лантановые перовскиты представляют первостепенный интерес как объекты с колоссальным магниторезистивным эффектом, на рис. 2 представлены температурные зависимости удельного сопротивления керамики исходной f1 и доокисленной f2 лазерных пленок при  $H = 0$  и 8 кЭ. При этом для пленки, не подвергнутой дополнительному низкотемпературному окислительному отжигу, измерения были проведены в более широком температурном интервале, включая и интересующую нас область 42–45 К. Более высокие значения удельного сопротивления керамики связаны, по-видимому, с их пористостью. Для керамического образца, в отличие от пленки, характерно наличие двух пиков на температурной зависимости  $\rho$ . Это обусловлено специфической неоднородностью керамических поликристаллических образцов, содержащих кристаллиты и межкристаллитные зоны. Тогда менее размытый пик, температура которого  ${}^c T_{ms} = 255$  К сопоставима с  ${}^{f1} T_{ms} = 260$  К пленки f1, обусловлен, очевидно, кристаллитами (зернами). Более размытый пик при  ${}^{f2} T_{ms} = 200$  К связан, по-видимому, с вкладом межкристаллитных (межзеренных) зон.

Различие температуры фазового перехода металл – полупроводник керамики ( ${}^c T_{ms}$ ) и, в особенности, доокисленной пленки ( ${}^{f2} T_{ms}$ ) мы объясняем различной их кислородной нестехиометрией, чувствительность к которой  $T_{ms}$  в манганитовых перовскитах чрезвычайно высокая и определяется соотношением  $\Delta\delta/\Delta T = 6 \cdot 10^{-4} K^{-1}$  [33].

Заслуживает особого внимания для исходной пленки f1 аномалия в виде размытого минимума (рис. 2) вблизи  $T = 42$  К на зависимости  $\rho(T)$  в низкотемпературной области (15–75 К). Эту температурную анома-

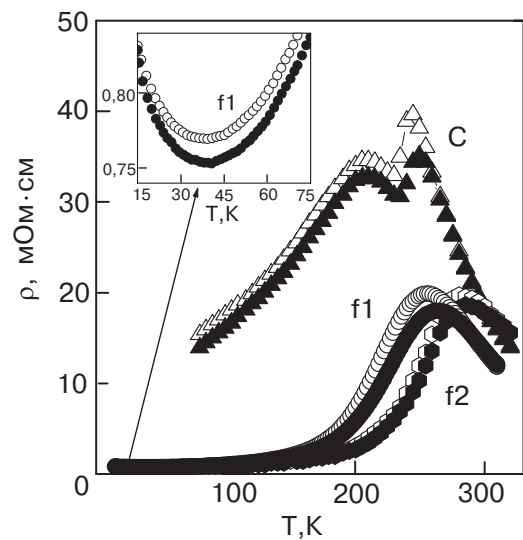


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления керамики (С), исходной (f1) и доокисленной (f2) лазерных пленок.



лию удельного сопротивления, впервые наблюдаемую нами при  ${}^{f1}T'_{ms} \approx 42$  К в манганит-лантановых перовскитах, мы связываем с проявлением кластера. Как видно на вставке к рис. 2, характер изменения зависимости  $\rho(T)$  при  $H = 0$  и 8 кЭ для кластера противоположный наблюдаемому при  $T_{ms}$  основной матричной структуры.

Влияние межкристаллитных зон на магниторезистивный эффект при  $H = 8$  кЭ проявилось в дополнительном увеличении КМР в низкотемпературной области (рис. 3), чего не наблюдается в монокристаллических пленках, в которых отсутствуют межкристаллитные зоны. В последнее время такой низкополевой магниторезистивности, обусловленной туннельным эффектом на межзеренных границах [23,34,35], уделяется повышенное внимание в связи с ее более высокой чувствительностью к магнитному полю.

Возвращаясь к природе неоднородностей манганит-лантановых перовскитов, особенно содержащих «избыточный» марганец, магнетизм кластеров которых проявляется в интервале температур 42–45 К, следует отметить, что в отличие от индивидуальной фазы  $Mn_3O_4$  в слабых магнитных полях с понижением температуры наблюдали уменьшение намагниченности и своеобразный температурный гистерезис [17,36].

Малочисленны данные о резистивном поведении манганитов [37] и практически отсутствуют сведения о магниторезистивном эффекте в этом интервале температур. Поэтому проведенные нами дополнительные исследования удельного сопротивления

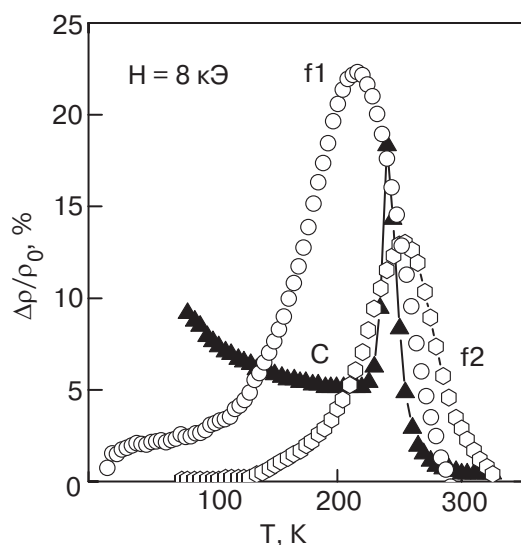


Рис. 3. Температурная зависимость магниторезистивного эффекта при  $H = 8$  кЭ керамики (С), исходной (f1) и доокисленной (f2) лазерных пленок.

и магниторезистивного эффекта исходной (f1) лазерной пленки в широком температурном интервале, включая низкотемпературные (в области 42–45 К), представляют особый интерес. В наших дальнейших исследованиях планируется уделять этому вопросу повышенное внимание.

Одной из важных характеристик в физике полупроводников является энергия активации ( $E_a$ ). На основе анализа температурных зависимостей удельного сопротивления керамического образца (рис. 2) в области температур, соответствующей полупроводниковому характеру проводимости, т.е. при  $T > T_{ms}$ , нами рассчитана энергия активации в поле  $H = 0$  и 8 кЭ, которая близка и равна 107,8 и 108,6 мэВ соответственно. Температурный интервал  $T = 275$ –320 К, в котором должен выполняться экспоненциальный ход зависимости  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$ , был выбран так, чтобы отклонение массива экспериментальных значений  $\rho$  от линейной зависимости  $\ln \rho = \ln \rho_0 + E_a/(kT)$  не превышало погрешности эксперимента (т.е. 0,2%). При этом среднеквадратичное отклонение  $\sigma(E_a) \leq 0,16$  мэВ.

Исходя из зонной теории полупроводников [38] наблюдаемое изменение энергии активации  $\Delta E_a = 0,8$  мэВ обусловлено сдвигом потолка валентной зоны вниз и дна зоны проводимости вверх в магнитном поле с индукцией  $B$ , параллельного электрическому полю, используемому при проведении измерения удельного сопротивления четырехзондовым методом. При этом  $\Delta E_a$  связано с величиной  $B$  соотношением  $\Delta E_a = e\hbar B/2m^*$ , где  $m^*$  — эффективная масса. Численная оценка последнего равенства с учетом данных эксперимента и приближением, что в парамагнитной области  $B \approx 0,8$  Тл при  $H = 8$  кЭ, сделанным на основе данных экспериментальной работы [17] по поведению намагниченности образцов данного состава в магнитном поле, позволила определить  $m^* = 0,06 m_e$ , где  $m_e$  — масса электрона. Такое низкое значение эффективной массы дает основание предположить возможность существования экситона с приведенной эффективной массой  $m^* = m_n^* m_p^* / (m_n^* + m_p^*)$ , где  $m_n^*$  и  $m_p^*$  — эффективные массы электронов и дырок, находящиеся у дна зоны проводимости и потолка зоны валентности соответственно.

Данный подход к определению  $m^*$  в лазерной пленке оказался неприемлемым, поскольку экспоненциальный ход зависимости  $\rho(T)$  в высокотемпературной области выполнялся только в нулевом поле. При этом энергии активации  ${}^{f1}E_a(H = 0) = 106,4$  мэВ и  ${}^{f2}E_a(H = 0) = 69,7$  мэВ. Для пленки отклонение от линейного хода зависимости  $\ln \rho = \ln \rho_0 + E_a/(kT)$  в магнитном поле наблюдается во всем температурном интервале от  $T_{ms}$  до 320 К.

Такое поведение  $\rho(T)$  в высокотемпературной области возможно, если нарушается установившееся термодинамическое равновесие между количеством термоактивированных электронов и числом рекомбинаций дырок за счет других механизмов. В данном случае для лазерной пленки таким механизмом, приводящим к увеличению концентрации носителей заряда, может быть магнитное поле, которое сообщает экситону вращательное движение с циклотронной частотой  $\omega_c = eB/m^*$ .

Интересно оценить скорость и время жизни экситона. Возникающую в магнитном поле перпендикулярную составляющую скорости экситона  $v_B$ , находящуюся в нормальной плоскости по отношению к направлению движения заряда, можно определить при помощи выражения  $p^2/2m^* = \hbar\omega_c/2$ : в поле 0,8 Тл  $v_B \approx 7 \cdot 10^4$  м/с. Время жизни экситона можно оценить из анализа спектров ЯМР и ядерной магнитной релаксации  $^{55}\text{Mn}$  с использованием методики спинового эха. Из работы [39] времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации в перовскитах  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-\delta}\text{MnO}_3$  для  $x = 0$  равны  $\tau_0 \approx 20$  мкс и  $\tau_1 \approx 1$  мс соответственно.

Возвращаясь к анализу нашего спектра ЯМР на  $^{55}\text{Mn}$  (рис. 1,а), мы предлагаем модель, в которой комплекс разновалентных ионов марганца, находящийся в матричной структуре, т.е.  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ , можно рассматривать как возможный источник образования связанного состояния электрон — дырка, т.е. экситона. А именно: при переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости на месте  $\text{Mn}^{3+}$  образуется  $\text{Mn}^{4+}$  с дыркой в зоне валентности. Между электроном и дыркой устанавливается связь, приводящая к образованию экситона, время жизни которого соответствует времени спин-спиновой релаксации  $\tau_0 \approx 20$  мкс. Времени пребывания электрона в зоне проводимости до рекомбинации с дыркой, находящейся в валентной зоне, соответствует время спин-решеточной релаксации, т.е.  $\tau_1 \approx 1$  мс.

Такая модель объясняет составляющую  $F_3$  спектра ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  (рис. 1,а), которая связана с образованием экситонов при высокочастотном электронно-дырочном обмене между электронной подсистемой ионов марганца матричной структуры. Кроме того, большое отличие амплитуды составляющей  $F_3$  в ЯМР-спектре от  $F_1$  и  $F_2$  можно объяснить малым временем жизни экситона  $\tau_0$  по сравнению с  $\tau_1$  ( $\tau_0 \approx 0,02\tau_1$ ).

Что касается отклонения от экспоненциального хода зависимости  $\rho(T)$  лазерной пленки f1 в магнитном поле  $H = 8$  кЭ в температурном интервале 275–320 К, то нетрудно найти толщину приграничного слоя пленки  $d$ , в котором за счет появления циклотронной частоты экситоны будут рассеиваться на границе пленки. Принимая во внимание получен-

ную численную оценку  $m^*$ ,  $\omega_c$ ,  $v_B$  и используя уравнение для радиуса циклотронной орбиты  $r = v_B/\omega_c$ , получаем, что  $r \approx 300$  Å в поле  $B = 0,8$  Тл. Данный результат может оказаться одним из первостепенных для наших пленок, поскольку большая часть даже тех экситонов, которые движутся в плоскости пленки, в магнитном поле будут рассеиваться на границе пленки за счет появления циклотронной составляющей  $v_B$ . При этом среднее время жизни экситона будет определяться временем, затраченным на прохождение расстояния до границы пленки по круговой орбите радиусом  $r$  со скоростью  $v_B$ . В нашем случае для пленки толщиной  $\approx 1000$  Å продолжительность жизни экситона уменьшится до  $\tau' \approx 10^{-7} \tau_0$ .

По нашему мнению, такой механизм разрушения экситонов, а следовательно, увеличения концентрации носителей заряда, можно наблюдать не только на границе лазерной пленки, но и на границах зерен в керамических образцах, а также на доменных стенках, если размеры кристаллитов или доменов при магнитном упорядочении будут соизмеримы с длиной свободного пробега или в случае экситонов Френкеля — с радиусом циклотронной орбиты. Последние, в отличие от экситонов Ванье, могут быть локализованы только в пределах узла решетки и, соответственно, имеют размеры, соизмеримые с параметром решетки. Размеры экситона Ванье определяются зонной структурой и силами кулоновского притяжения между разноименно заряженными частицами, которые экранируются за счет диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) кристалла.

Численная оценка размеров экситона ( $l$ ), проведенная нами на основе выражения  $l = \epsilon(m/m^*)a_0$  (где  $a_0$  — боровский радиус) [40], в манганит-лантановых перовскитах дает  $l \sim 90-450$  Å при  $\epsilon = 10-50$ . Данный размер свидетельствует о том, что связанные состояния между электронами и дырками могут быть локализованы не только в пределах одной элементарной ячейки ( $\sim 10$  Å), не только в пределах одного кристаллита ( $\sim 200$  Å) [41], но и благодаря туннельному эффекту могут охватывать достаточно большие пространственные области, включая межкристаллитные зоны и кластеры. Это в свою очередь свидетельствует о том, что для определения спин-спиновой взаимодействия необходимо учитывать не только влияние первой координационной сферы, но и изменение мезоскопической неоднородности наноструктурной масштабности.

## Выводы

В результате комплексных исследований керамических и лазерных пленок манганит-лантановых перовскитов, выполненных рентгеноструктурным,

ЯМР на  $^{55}\text{Mn}$  и  $^{139}\text{La}$ , резистивным и магниторезистивным методами, установлено следующее.

1. Реальная структура перовскитов  $\{\text{La}_{0,66}\text{V}_{0,11}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,77}^{3+}\text{Mn}_{0,17}^{4+}]_B(\text{Mn}_{0,23}^{2+}\text{Mn}_{0,06}^{4+})_C\text{O}_{2,84}\text{V}_{0,16}^{(a)}$  содержит разновалентные ионы марганца, катионные, анионные вакансии и более сложные дефекты кластерного типа.

2. Анализ широких асимметричных спектров ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  и  $^{139}\text{La}$  свидетельствует не только о высокочастотном электронном обмене между разновалентными ионами марганца в В-позициях основной матричной структуры, но и подтверждает высокую дефектность и неоднородность манганит-лантановых перовскитов.

3. Наличие двух пиков на температурной зависимости удельного сопротивления керамики объяснены вкладом кристаллитов и межкристаллитных зон поликристаллических образцов.

4. Различия температур фазового перехода металл—полупроводник ( $T_{ms}$ ) керамики и, в особенности, лазерной пленки связаны с различной стехиометрией их перовскитовой структуры.

5. Низкополевая область магниторезистивного эффекта керамики обусловлена явлением туннелирования на межкристаллитных (межзеренных) границах.

6. Более сильное размытие фазового перехода  $T_{ms}$  и магниторезистивного эффекта лазерной пленки объяснены микронапряжениями, обусловленными кристаллографическими различиями подложки и пленки.

7. Сделано предположение, что уменьшение сопротивления в магнитном поле обусловлено ослаблением электронно-дырочного взаимодействия в экситонах.

8. Впервые обнаружена связанная с кластерами ионов Mn аномалия сопротивления и магниторезистивного эффекта вблизи температуры 42 К.

9. Различные величины энергии активации керамики и лазерных пленок объяснены различиями дефектности их структуры и, соответственно, концентраций носителей заряда.

В заключение выражаем благодарность М.М. Савосте за исследования ЯМР на  $^{139}\text{La}$  и А.В. Климову за напыление лазерной пленки.

Работа частично поддержана грантом правительства Польши (KBN) No. 1 РОЗВ 025 26.

1. H.Y. Hwang, S.W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
2. Э.Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996).
3. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
4. В.Е. Архипов, В.С. Гавико, К.М. Демчук, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 169 (2000).
5. Myron B. Salamon, *Rev. Modern Phys.* **73**, 583 (2001).

6. P.G. Radaelli, M. Marezio, H.Y. Hwang, and S.-W. Choong, *J. Solid State Chem.* **122**, 1444 (1996).
7. H.L. Ju and H. Sohn, *J. Magn. Magn. Mater.* **167**, 2000 (1997).
8. F. Rivadulla, L.E. Hueso, C. Jazdon, C. Vazquez-Vazquez, M.A. Lopez-Quintela, J. Rivas, M.T. Causa, C.A. Ramos, and R.D. Sanches, *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 470 (1999).
9. I.O. Troyanchuk, S.V. Trukhanov, D.D. Khalyavin, and H. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mater.* **208**, 217 (2000).
10. F. Damay, C. Martin, A. Maignan, and B. Raveau, *J. Magn. Magn. Mater.* **183**, 143 (1998).
11. G. Turilli and F. Licci, *Phys. Rev.* **B54**, 13052 (1996).
12. A.I. Tovstolytkin, A.N. Pogorilyi, A.G. Belous, and O.Z. Yanchevski, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 500 (2001).
13. A. Anane, C. Dupas, K. Le Dung, J.P. Renard, P. Veillet, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1160 (1996).
14. A. Chakraborty, D. Bhattacharya, and H.S. Maiti, *Phys. Rev.* **B56**, 8828 (1997).
15. S. De Brion, G. Chouteau, P. Lejay, R. Calemczuk, C. Chaillont, and P. Radaelli, *Proc. of the 21st Intern. Conf. on Low Temperatures Physics*, Prague, part S4-LT (1996).
16. V.S. Abramov, V.P. Pashchenko, S.I. Khartsev, and O.P. Cherenkov, *Funct. Mater.* **6**, 64 (1999).
17. В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберск, Г. Шимчак, *ФТТ* **45**, 870 (2003).
18. В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Камнев, *Неорган. материалы* **35**, 1509 (1999).
19. В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.Н. Варюхин, В.Н. Деркаченко, А.Д. Лойко, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак, А. Гладчук, *Металлофизика и новейшие технологии* **32**, 18 (2000).
20. Л.И. Королева, Р.В. Демин, А.М. Балбашов, *Письма в ЖЭТФ* **65**, 449 (1997).
21. V. Markovich, I. Fita, A.I. Shames, R. Puzniak, E. Rozenberg, Ya. Yuzhelevski, D. Mogilyansky, A. Wisniewski, Ya.M. Mukovski, and Gorodetsky, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1 (2003).
22. С.С. Кучеренко, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, В.А. Штаба, А.А. Шемяков, *ФНТ* **27**, 761 (2001).
23. В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.П. Пащенко, В.Н. Деркаченко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, Н.В. Давыдейко, В.Я. Сычева, В.П. Дьяконов, А.В. Климов, Г. Шимчак, *ФНТ* **29**, 380 (2003).
24. В.Н. Криворучко, С.И. Харцев, В.П. Пащенко, *ФНТ* **23**, 840 (1997).
25. V.N. Krivoruchko, V.P. Pashchenko, Yu.V. Medvedev, S.I. Khartsev, A.A. Shemyakov, *Phys. Lett.* **A245**, 163 (1998).
26. G.J. Chen, Y.H. Chang, and H.W. Hsu, *J. Magn. Magn. Mater.* **219**, 317 (2000).

27. V. Dyakonov, A. Prohorov, V. Shapovalov, V. Krivoruchko, V. Pashchenko, E. Zubov, V. Mihailov, P. Aleshkevich, M. Berkowski, S. Piechota, and H. Szymczak, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 4049 (2001).
28. J.A.M. Van-Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, and R.V. Helmholtz, *J. Solid State Chem.* **110**, 100 (1994).
29. Н.Н. Лошкарева, А.В. Королев, Т.И. Арбузова, Н.И. Солин, Н.А. Виглин, И.Б. Смоляк, Н.Г. Бебеннин, Ю.П. Сухоруков, С.В. Наумов, Н.В. Костромитина, А.М. Балбашов, *ФТТ* **44**, 1827 (2002).
30. G.J. Tomka, P.C. Riedi, Gr. Kapusta, G. Balakrishnan, D.Mck. Paul, M.R. Lees, and J. Barrutt, *J. Appl. Phys.* **83**, 7151 (1998).
31. Gr. Kapusta and P.C. Riedi, *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 446 (1999).
32. Э.Е. Зубов, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак, *ЖЭТФ* **122**, 1212 (2002).
33. В.П. Пащенко, С.С. Кучеренко, П.И. Поляков, А.А. Шемяков, В.П. Дьяконов, *ФНТ* **27**, 1370 (2001).
34. А.П. Носов, В.Г. Васильев, В.В. Устинов, Е.В. Владимирова, *ФММ* **93**, 27 (2002).
35. В.П. Пащенко, А. Ульянов, А.А. Шемяков, С.И. Харцев, Н.И. Мезин, Ю.В. Медведев, Г.В. Гусаков, В.А. Турченко, *Неорганические материалы* **38**, 378 (2002).
36. G. Dezanneau, A. Sin, H. Roussel, H. Vincent, and M. Audier, *Solid State Commun.* **121**, 133 (2002).
37. З.А. Самойленко, В.Д. Окунев, Е.И. Пушенко, Т.А. Дьяченко, А. Черенков, P. Gierlowski, S.J. Lewandowski, A. Abal'oshev, A. Klimov, and A. Szewczyk, *ЖТФ* **73**, 118 (2003).
38. К.В. Шалимова, *Физика полупроводников*, Энергия, Москва (1976).
39. M.M. Savosta, V.I. Kamenev, V.A. Borodin, P. Novak, M. Marisko, J. Neutmanek, K. Dorr, and M. Sahana, *Phys. Rev.* **B67**, 094403 (2003).
40. Н. Ашкрофт, Н. Мерлин, *Физика твердого тела*, Мир, Москва (1979).

Structure imperfection, phase transitions and properties of the magnetoresistive ceramics and films  $\text{La}_{0,66}\text{Mn}_{1,23}\text{V}_{0,11}^{(c)}\text{O}_{2,84}^{2-}\text{V}_{0,16}^{(a)}$

V.P. Pashchenko, G. Kakazei, A.A. Shemyakov, A.V. Pashchenko, L.T. Tsymbal, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, J.A.M. Santos, and J.B. Sousa

The x-ray, resistive, NMR and magnetoresistive investigations have established that the real structure of ceramic and laser thin-film perovskites  $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_3$  with «excess» manganese contains the manganese ions of different valency, cation and anion vacancies and clusters, the magnetism and resistance of the latter developing near 42 K. The broad asymmetric  $^{55}\text{Mn}$  and  $^{139}\text{La}$  NMR spectra of the ceramics are indicative of a high-frequency electron-hole exchange between the ions of manganese with different valencies, of a high content of defects and a mesoscopic inhomogeneity of the nonstoichiometric  $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_3$  perovskites. The differences in the «metal-semiconductor» phase transition temperatures and activation energies of the ceramic and film samples are explained by the differences in the oxygen nonstoichiometry, the structure defects and, hence, charge carrier and exciton concentration. The low-field magnetoresistance effect of the ceramics is accounted for by the tunneling at the intergrain boundaries. It is assumed that the reduction of resistance in magnetic field is due to the increase in charge carrier concentration at the expense of the weakening of the electron-hole interaction in the excitons. The observed anomaly of the resistance and magnetoresistance effect near 42 K is attributed to the presence of clusters.