

# Влияние магнитных взаимодействий на энергию активации полярной прыжковой проводимости в парамагнитной фазе монокристаллического манганита $\text{Eu}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$

Э.А. Нейфельд, В.Е. Архипов, Н.А. Угрюмова, А.В. Королев

*Институт физики металлов УРО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия*  
E-mail: neifeld@imp.uran.ru

Я.М. Муковский

*Московский институт стали и сплавов, Ленинский пр., 4, г. Москва, 119049, Россия*

Статья поступила в редакцию 22 сентября 2006 г.

Представлены результаты экспериментального исследования удельного электрического сопротивления, термоэдс, намагниченности и магнитной восприимчивости монокристаллического легированного манганита европия  $\text{Eu}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  в парамагнитной фазе. В интервале температур 80–400 К, в котором наблюдается монотонный рост удельного электрического сопротивления образца  $\rho(T)$  приблизительно на 6 порядков, проведен сравнительный анализ экспериментальной зависимости  $\rho(T)$  и теоретических моделей, используемых для описания активационной проводимости манганитов. Наиболее точно поведение  $\rho(T)$  описывается прыжковой полярной моделью, в которой прыжки адиабатических полярнов малого радиуса совершаются между ближайшими соседями, но энергия активации уменьшается при понижении температуры. Качественное объяснение обнаруженной температурной зависимости энергии активации основано на флуктуационной модели фазового расслоения с учетом магнитного вклада в энергию активации, предложенной Л.П. Горьковым с соавторами.

Представлено результати експериментального дослідження питомого електричного опору, термоерс, намагніченості й магнітної сприйнятливості монокристалічного легованого манганіту европія  $\text{Eu}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  у парамагнітній фазі. В інтервалі температур 80–400 К, у якому спостерігається монотонне зростання питомого електричного опору зразка  $\rho(T)$  приблизно на 6 порядків, проведено порівняльний аналіз експериментальної залежності  $\rho(T)$  і теоретичних моделей, які використовані для опису активаційної провідності манганітів. Найбільш точно поведінка  $\rho(T)$  описується стрибковою полярною моделлю, у якій стрибки адиабатичних полярнів малого радіуса відбуваються між найближчими сусідами, але енергія активації зменшується зі зниженням температури. Якісне пояснення температурної залежності енергії активації, яку виявлено, засновано на флуктуаційній моделі фазового розшарування з урахуванням магнітного внеску в енергію активації, запропонованої Л.П. Горьковим зі співавторами.

PACS: 72.80.Ga; Соединения переходных металлов;  
75.47.Lx; Манганиты.

Ключевые слова: полярная прыжковая проводимость, манганиты, удельное электрическое сопротивление, намагниченность, магнитная восприимчивость.

Манганиты редкоземельных металлов, легированные двухвалентными металлами, представляют интерес для исследований вследствие наблюдаемого в

них эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС). Эффект КМС связан с фазовым переходом из парамагнитного высокотемпературного состояния

с большим электрическим сопротивлением в ферромагнитную фазу с существенно меньшим сопротивлением. Магнитное поле, увеличивая температуру перехода, приводит к колоссальному отрицательному магнитосопротивлению. При не очень сильном легировании электрическая проводимость в парамагнитной фазе имеет активационный характер. Отчетливая корреляция в температурных зависимостях электрических и магнитных свойств обусловлена механизмом двойного обмена, который заключается в переходе электрона между ионами марганца различной валентности ( $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ ) с участием атома кислорода, и, таким образом, одновременно определяет и электрические, и магнитные свойства этих соединений. Очевидно, что в парамагнитной фазе, когда магнитные моменты ионов марганца ориентированы хаотично, перенос заряда будет иметь активационный характер. Однако энергия активации в манганитах определяется не только магнитными взаимодействиями, но и зависит от неоднородного распределения легирующей примеси и ян-теллеровских искажений решетки [1].

Исследования температурной зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho(T)$  в манганитах в диэлектрической парамагнитной фазе, проведенные несколькими группами исследователей, привели их к неоднозначным результатам. Некоторые исследователи пришли к заключению, что зависимость  $\rho(T)$  удовлетворяет простому активационному закону

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{\varepsilon_a}{k_B T}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_a$  — энергия запрещенной зоны или края подвижности,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Другая группа авторов считает, что проводимость осуществляется адиабатическими поляронами малого радиуса, прыжками между ближайшими соседними ионами марганца и  $\rho(T)$  хорошо описывается формулой

$$\rho = \rho_0 A T \exp \frac{\varepsilon_p}{k_B T}. \quad (2)$$

И, наконец, третья группа авторов находит, что существует прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка (VRH-проводимость) и  $\rho(T)$  соответствует закону Мотта:

$$\rho = \rho_0 T \exp \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^p \right], \quad (3)$$

где  $T_0$  зависит от радиуса локализованного состояния и плотности состояний на уровне Ферми, а  $p = 1/4$  для обычного закона Мотта [2] и  $p = 1/2$ ,

если в плотности состояний существует кулоновская щель [3]. Ссылки на соответствующие работы можно найти в обзорах [4–6] и статьях [7,8].

Различия в результатах анализа экспериментальных зависимостей  $\rho(T)$  в манганитах имеют, по нашему мнению, две основные причины. Во-первых, экспериментальные исследования выполнены на образцах, приготовленных по различным технологиям: пленки, керамика, монокристаллы. В пленках на зависимость  $\rho(T)$  влияет материал подложки и способ напыления. В поликристаллических пленках и керамических образцах  $\rho(T)$  зависит от свойств межкристаллитных слоев [7]. И, во-вторых, это связано с методикой обработки экспериментальных результатов. В большинстве работ выбор в пользу той или иной модели зависит от применимости линейной аппроксимации экспериментальной зависимости  $\rho(T)$ , построенной в координатах  $\ln \rho - T^{-1}$ ,  $\ln(\rho/T) - T^{-1}$ ,  $\ln \rho - T^{-1/4}$  или  $\ln \rho - T^{-1/2}$ . Точность такого анализа существенно зависит от величины температурного интервала, в котором наблюдается экспоненциальный рост сопротивления. Например, в работах [9,10] при исследовании манганита  $La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$  был сделан неверный, как мы теперь понимаем, вывод о VRH-проводимости в парамагнитной фазе. Ошибка обусловлена тем, что температура в исследуемом интервале изменяется всего лишь в 1,3–1,5 раза. Авторы работы [11], исследовавшие соединение  $La_{0,82}Ca_{0,18}MnO_3$ , отмечают, что линейная аппроксимация зависимости  $\rho(T)$  приемлема и в координатах  $\ln \rho - T^{-1/4}$  и  $\ln(\rho/T) - T^{-1}$ , что связано с малостью температурного интервала, то же самое отмечается и в работе [12] для  $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ .

Увеличив верхнюю границу температурного интервала до 500 К и исследовав температурную зависимость  $\rho$  для ферромагнитного монокристаллического  $La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$  и для антиферромагнитного монокристаллического  $CaMnO_{3-\delta}$  [13], мы показали, что зависимость  $\rho(T)$  хорошо описывается выражением (2), но с зависящей от температуры энергией активации

$$\varepsilon_p = \varepsilon_p^0 \pm \frac{a}{T}, \quad (4)$$

где знак минус соответствует ферромагнитному соединению, а знак плюс — антиферромагнитному. Однако для ферромагнитного образца температурный интервал, в котором наблюдалась такая зависимость, был невелик (365–500 К), так как ниже 365 К зависимость  $\rho(T)$  искажается структурным переходом. Поэтому нами проведены исследования  $\rho(T)$  для ферромагнитного образца  $Eu_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ , в котором в парамагнитной фазе нет структурных переходов в интервале температур 400–80 К.

### Экспериментальные результаты

Монокристаллический образец  $\text{Eu}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  был выращен методом плавающей зоны. Электрическое сопротивление измеряли четырехзондовым методом на установке PPMS фирмы Quantum Design. На ней же были измерены и магнитные характеристики. Термоэдс измеряли в вакууме с помощью медь-константановых термопар.

На рис. 1 показана температурная зависимость удельного электрического сопротивления исследуемого образца. Видно, что величина  $\rho(T)$  монотонно увеличивается приблизительно на 6 порядков при уменьшении температуры от 400 до 80 К. Ниже 80 К удельное электрическое сопротивление образца становится больше предельно допустимого для измерений на использованной экспериментальной установке. Температурные зависимости намагниченности  $M$  и магнитной восприимчивости  $\chi$ , измеренные в магнитных полях 5 и 20 кЭ, показаны на рис. 2. Выше 150 К температурная зависимость магнитной восприимчивости соответствует закону Кюри – Вейсса. Температура Кюри  $T_C$ , определенная по магнитолевой зависимости температуры максимума магнитной восприимчивости [14], равна 80,1 К. Температурная зависимость термоэдс  $S$  показана на рис. 3. Термоэдс, отрицательная при 400 К, при понижении температуры изменяет знак и возрастает приблизительно до 80 мкВ/К.

### Анализ и обсуждение результатов

На рис. 4, 5 показаны измеренные зависимости  $\rho(T)$  в перечисленных выше координатах. Видно, что в любом варианте линейная аппроксимация этих зависимостей будет достаточно грубым приближением. Следовательно, ни один из указанных выше механизмов переноса заряда ((1), (2) и (3)) в чистом виде не реализуется. Однако зависимость  $\ln(\rho/T)$  от  $T^{-1}$ , как и в работе [13], хорошо аппроксимируется

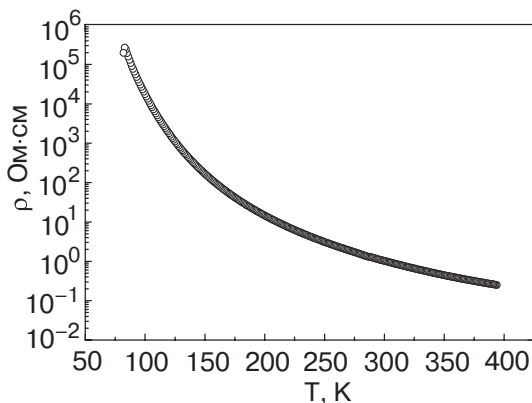


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления  $\text{Eu}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ .

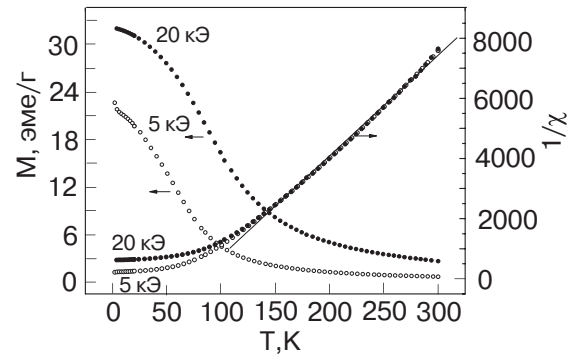


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости  $\text{Eu}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ , измеренные в различных магнитных полях.

квадратичным полиномом. Это означает, что локальная энергия активации

$$\varepsilon_\rho(T) = \frac{d\left(\ln \frac{\rho}{T}\right)}{d(T^{-1})}$$

для данного образца будет иметь вид  $\varepsilon_\rho(T) = (\varepsilon_\rho^0 - 5319/T(\text{K}))$  мэВ.

Графически эта зависимость представлена на рис. 6. Там же пунктиром указано значение  $\varepsilon_\rho = 139$  мэВ, полученное при линейной аппроксимации того же участка зависимости  $\ln(\rho/T)$  от  $T^{-1}$ . Таким образом, поведение  $\rho(T)$  позволяет предположить, что перенос заряда осуществляется адиабатическими поляронами малого радиуса прыжками по ближайшим соседям, а их энергия активации зависит от температуры.

При активационном механизме переноса заряда термоэдс  $S$  следует зависимости

$$S = \frac{k_B}{e} \left( \frac{\varepsilon_S}{kT} + B \right), \quad (5)$$

где  $B$  – некоторая постоянная величина,  $\varepsilon_S$  – энергия активации. В случае поляронной прыжко-

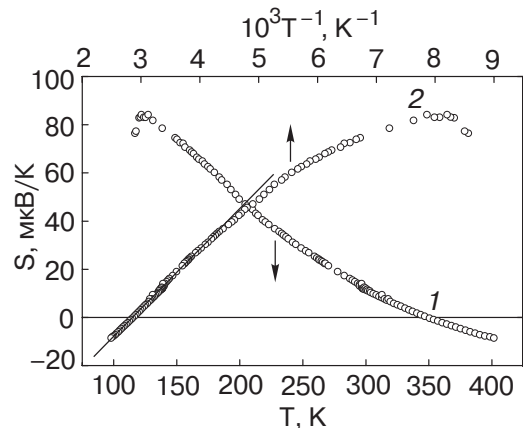


Рис. 3. Зависимость термоэдс  $\text{Eu}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  от температуры (1) и от обратной температуры (2).

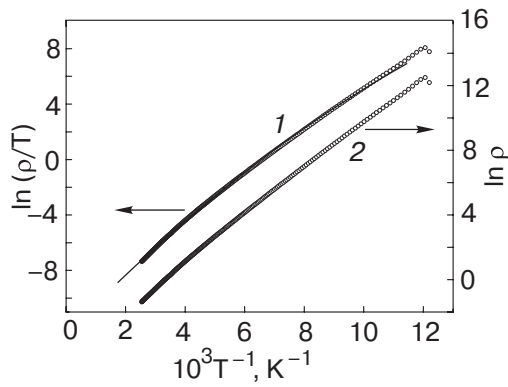


Рис. 4. Зависимость  $\ln(\rho/T)$  (1) и  $\ln \rho$  (2) от обратной температуры.

вой проводимости  $\epsilon_S$  должна быть меньше  $\epsilon_\rho$  на величину энергии формирования полярона [2]. В исследуемом образце термоэдс в интервале температур 400–130 К линейно зависит от обратной температуры (кривая 2 на рис. 3) в соответствии с формулой (5). Величина  $\epsilon_S$ , определенная по наклону этой зависимости, равна 23,4 мэВ. Таким образом, неравенство  $\epsilon_S < \epsilon_\rho$  выполняется и подтверждает предположение о поляронном прыжковом механизме проводимости.

Качественно объяснить наблюдаемую зависимость  $\epsilon_S(T)$  в манганитах можно в рамках модели, предложенной Л.П. Горьковым с соавторами [15], в которой фазовое расслоение представляется как динамическое состояние и предполагается, что дырка, порожденная примесным ионом, не локализуется на каком-то одном ионе Mn, а коллективизируется на всех восьми ионах Mn, окружающих этот примесный ион. Ферромагнитно и антиферромагнитно коррелированные флуктуации могут сосуществовать в такой среде в виде «туманного» состояния, их размеры определяются условием электронейтральности. Электрическая проводимость возникает в ферромагнитно

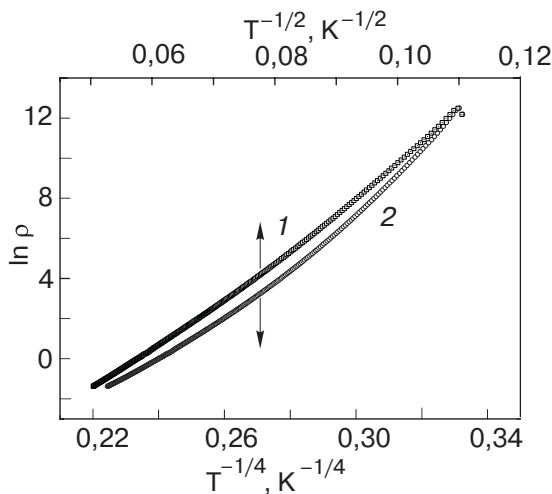


Рис. 5. Зависимость  $\ln \rho$  от  $T^{-1/2}$  (1) и от  $T^{-1/4}$  (2).

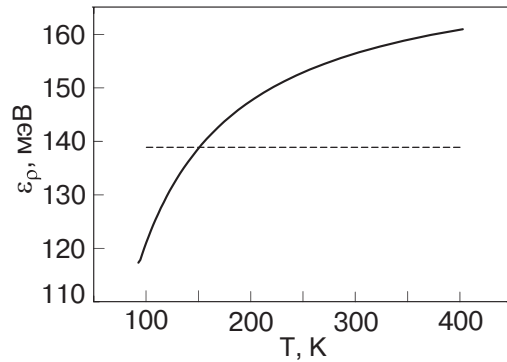


Рис. 6. Температурная зависимость локальной энергии активации. Пунктиром показано значение  $\epsilon_\rho$ , полученное при линейной аппроксимации той же зависимости  $\ln(\rho/T)$  от  $T^{-1}$ .

коррелированных флуктуациях в результате двойного обмена. Степень магнитного упорядочения во флуктуациях, а значит, и магнитная составляющая энергии активации прыжковой проводимости зависят от отношения энергии взаимодействия магнитных моментов ионов Mn и тепловой энергии  $k_B T$ . Этим объясняется аналогия в температурных зависимостях энергии активации прыжковой проводимости и магнитной восприимчивости, величина которой определяется отношением энергии взаимодействия магнитных моментов со слабым внешним магнитным полем и тепловой энергией. Величина  $\epsilon_\rho^0$  в (4) — это энергия активации при высокой температуре, когда тепловая энергия  $k_B T$  становится много больше энергии магнитного взаимодействия и магнитно-коррелированные флуктуации исчезают.

Некоторым подтверждением предложенной модели являются результаты исследования спектров рассеяния нейтронов для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Аномально большая диффузионная составляющая спектров объясняется авторами диффузионным движением электрона (спина) между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , в результате которого возникают магнитно-коррелированные флуктуации, наблюдаемые, по крайней мере, до  $T = 1,25 T_C$  и слабо зависящие от температуры выше  $T_C$ .

Таким образом, температурная зависимость магнитной составляющей энергии активации прыжковой проводимости (2) в парамагнитной фазе манганитов определяется конкуренцией ферромагнитного и антиферромагнитного обменных взаимодействий. В ферромагнитных манганитах при понижении температуры энергия активации уменьшается вследствие увеличения степени ферромагнитной корреляции флуктуаций, иначе говоря, уменьшения угла между магнитными моментами ионов Mn, участвующих в переносе заряда, независимо от того, является ли соединение диэлектриком или металлом при  $T < T_C$ . В антиферромагнитных манганитах антиферромагнит-

ные флуктуации, препятствующие образованию ферромагнитных флуктуаций, доминируют, и при понижении температуры энергия активации возрастает. Такой процесс наблюдается при понижении температуры ферромагнитных образцов до тех пор, пока не появляются области спонтанной намагниченности, приводящие к более резкому уменьшению энергии активации.

1. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
2. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1974); N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Process in Noncrystalline Materials*, Clarendon Press. Oxford (1971).
3. Б.И. Шкловский, А.А. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
4. J.M.D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
5. M.D. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
6. A.P. Ramirez, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
7. M. Ziese and C. Srinitharawong, *Phys. Rev.* **B58**, 17 (1998).
8. R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lahderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, M.A. Shakhov, M.O. Safontchik, V.S. Stanov, M.V. Shubnikov, and V.S. Zakhvalinskii, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 8043 (2002).
9. Э.А. Нейфельд, В.Е. Архипов, Н.А. Тумалевич, Я.М. Муковский, *Письма в ЖЭТФ* **74**, 630 (2001).
10. N.G. Bebenin, R.I. Zainullina, V.V. Mashkautsan, V.V. Ustinov, and Ya.M. Mukovskii, *Phys. Rev.* **B69**, 104434 (2004).
11. Y. Yuzhelevski, V. Markovich, V. Dikovskiy, E. Rozenberg, G. Godetsky, G. Jung, D.A. Shulyatev, and Ya.M. Mukovskii, *Phys. Rev.* **B64**, 224428 (2001).
12. M. Jaime, M.B. Salamon, D.B. Pettit, M. Rubinstein, R.E. Tresse, J.S. Horwitz, and D.B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1576 (1996).
13. E.A. Neifeld, V.E. Arkhipov, N.A. Ugryumova, A.V. Korolyov, and Ya.M. Mukovsky, *cond-mat/0510362* (2005).
14. А. В. Королев, М.И. Куркин, Е.В. Розенфельд, *ФТТ* **45**, 1414 (2003).

15. Л.П. Горьков, *УФН* **168**, 665 (1998); L.P. Gor'kov and V.Z. Kresin, *Pis'ma ZhETF* **67**, 934 (1998); Л.П. Горьков, А.В. Сокол, *Письма в ЖЭТФ* **46**, 333 (1987).

The effect of magnetic interactions on activation energy of polaron hopping conductivity of monocystal manganite  $\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  in a paramagnetic phase

E.A. Neifeld, V.E. Arkhipov, N.A. Ugryumova, A.V. Korolyov, and Ya.M. Mukovsky

The experimental data on electric resistance, thermopower, magnetization, and magnetic susceptibility a doped monocystal manganite  $\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  in a paramagnetic phase are presented. The comparative analysis of the experimental dependence  $\rho(T)$  and the theoretical models used to described activation conductivity of manganites is carried out in a wide temperature range (80–400 K), in which a monotonous growth of the sample electric resistivity (approximately by six orders of magnitude) is observed. The  $\rho(T)$  behavior is most precisely described by the nearest neighbor hopping conductivity model of small radius adiabatic polarons, with activation energy decreasing with temperature. The qualitative explanation of the temperature dependence of activation energy is based on the fluctuation model of phase stratification with allowance made for magnetic contribution to activation energy offered by L.P. Gor'kov et al.

PASC: 72.80. Ga Transition-metal compound;  
75.47.Lx Manganite.

Keywords: polaron hopping conductivity, manganite, specific electric resistance, magnetization, magnetic susceptibility.