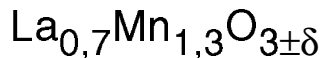


Влияние давления, температуры и магнитного поля на сопротивление и магниторезистивный эффект манганит-лантановой керамики и пленки



С. С. Кучеренко, В. П. Пащенко, П. И. Поляков,
В. А. Штаба, А. А. Шемяков

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: poljakov@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 16 февраля 2001 г.

В широком температурном интервале $T = 77\text{--}350$ К исследовали влияние напряженности магнитного поля $H = 0\text{--}8$ кЭ и высоких гидростатических давлений $P = 0\text{--}2,2$ ГПа на удельное сопротивление ρ , магниторезистивный эффект (МРЭ) $\Delta R/R_0$, температуру фазового перехода металл–полупроводник T_{ms} и пика МРЭ T_p керамической мишени и лазерной пленки одинакового катионного состава $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\delta}$. Рост H и P приводит к уменьшению сопротивления. Обнаруженное различие ρ , T_{ms} и T_p керамики и пленки объяснено различной их кислородной нестехиометрией. Увеличение H приводит к увеличению, а P — к уменьшению МРЭ. С увеличением P увеличиваются T_{ms} и T_p керамики и пленки, причем более существенно пленки. Два фазовых перехода (основной с $T_{ms} = 250$ К и дополнительный с $T'_{ms} = 210$ К), наблюдаемые в керамике, объяснены ее мезоскопической неоднородностью кластерного типа.

В широкому температурному інтервалі $T = 77\text{--}350$ К досліджено вплив напруження магнітного поля $H = 0\text{--}8$ кЭ та високого гідростатичного тиску $P = 0\text{--}2,2$ ГПа на питомий опір ρ , магниторезистивний ефект (МРЕ) $\Delta R/R_0$, температуру фазового переходу метал–напівпровідник T_{ms} та піка МРЕ T_p керамічної мішені й лазерної плівки однакового катіонного складу $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\delta}$. Зростання H та P призводить до зменшення опору. Виявлену відмінність ρ , T_{ms} та T_p кераміки та плівки пояснено неоднаковою їх кисневою нестехіометрією. Зростання H призводить до збільшення, а P — до зменшення МРЕ. Зі зростанням P збільшуються T_{ms} та T_p кераміки та плівки, причому більш суттєво плівки. Два фазових переходу (основний з $T_{ms} = 250$ К та додатковий з $T'_{ms} = 210$ К), які спостерігаються в кераміці, пояснено її мезоскопічною неоднорідністю кластерного типу.

PACS: 72.10.Di, 72.15.Gd, 62.50.+p

Введение

Повышенный интерес к редкоземельным манганитам обусловлен колоссальным магниторезистивным (КМР) эффектом [1–3], проявляющимся в этих перовскитоподобных металлооксидах при допировании их двухвалентными ионами: $\text{R}_{1-x}\text{Me}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$ ($\text{R} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$). Несмотря на большое количество публикаций, в том числе обзорных [4–6], природа необычной связи электрических и магнитных свойств в этих материалах остается дискуссионной.

Выяснение природы КМР эффекта и разработка новых магниторезистивных материалов на основе редкоземельных манганитов относятся к актуальной научно-технической проблеме. Решению этой задачи способствуют исследования влияния температуры, магнитного поля и, в особенности, высоких гидростатических давлений (ВД), сведения о которых малочисленны [7,8].

Среди магниторезистивных редкоземельных манганитов наиболее перспективны манганит-лантановые оксиды со структурой перовскита [9–11]. В отличие от традиционных редкоземельных манганитов, легированных Me^{2+} , нами исследованы

самодопированные манганит-лантановые перовскиты с избыточным сверхстехиометрическим марганцем [12,13]. Особый интерес представляют сравнительные исследования керамических (поликристаллических) образцов, используемых в качестве мишеней, и тонких монокристаллических пленок, полученных из этих мишеней магнетронным [14,15] или лазерным [16,17] напылением. О целесообразности таких исследований свидетельствуют существенные различия магнитного и полупроводникового состояний порошковых [18] и тонкопленочных [19] образцов $\text{Sm}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, изученные различными методами. Настоящая работа посвящена комплексным исследованиям влияния широкого диапазона температур, магнитных полей и высоких гидростатических давлений на сопротивление и магниторезистивный эффект керамической мишени и монокристаллической лазерной пленки одинакового катионного состава $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\delta}$.

Методы получения и исследования образцов

Керамические образцы — мишени манганит-лантановых оксидов из серии $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ [12] с $x = 0,3$ — получены после синтезирующего обжига смеси порошков La_2O_3 ($Ia3$, $a = 11,498 \text{ \AA}$) и Mn_2O_3 ($I4_1/amd$, $a = 5,77 \text{ \AA}$, $c = 9,38 \text{ \AA}$) марки ЧДА при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (20 ч) и спекания прессовок при $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч с последующим медленным охлаждением.

Монокристаллические пленки наносили лазерным напылением при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ на монокристаллическую подложку LaSrGaO_4 . Для насыщения кислородом пленку подвергали дополнительному отжигу при $780 \text{ }^\circ\text{C}$.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки определяли рентгеноструктурным методом в Си-излучении на установке ДРОН-2.

Сопротивление R и величину магниторезистивного эффекта $\Delta R/R_0 = (R_0 - R_H)/R_0$ определяли четырехзондовым методом в широком температурном интервале $77\text{--}350 \text{ K}$ при различных значениях магнитного поля ($H = 0, 2, 4, 6$ и 8 кЭ). Высокие гидростатические давления P были получены в специальной двухслойной камере [20], изготовленной из немагнитной облагороженной стали 40ХНЮ, диаметр канала $6,5 \text{ мм}$, внешний диаметр 31 мм . Давление фиксировалось по нагружению на прессе и контролировалось по изменению сопротивления манганинового датчика давления [21]. Погрешности измерений перечисленных величин находились в пределах: для фазового состава — 3%; параметров кристаллической решетки — 1%; сопротивления — 0,7%;

температуры — 0,1%; напряженности магнитного поля — 1,5%; гидростатического давления — 3%.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно рентгеноструктурным данным, керамические мишени содержали манганит-лантановую ромбически искаженную ($Pnma$) перовскитовую структуру с параметрами $a = 5,464 \text{ \AA}$; $b = 5,515 \text{ \AA}$; $c = 7,728 \text{ \AA}$. Температура Кюри мишени $T_C = 255 \text{ K}$.

Спектр ЯМР ^{55}Mn — широкий с амплитудной максимальной частотой $F = 377 \text{ МГц}$. С учетом частот для Mn^{3+} ($F = 420 \text{ МГц}$ [22,23]) и Mn^{4+} ($F = 320 \text{ МГц}$ [24]) это свидетельствует о высокочастотном электронном обмене между Mn^{3+} и Mn^{4+} , находящимися в B -позициях с усредненной валентностью $\bar{\omega} = 3,5$ [25].

Одинакового базового состава $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\delta}$ керамическая мишень (k) и пленки магнетронного (m) и лазерного (l) напыления характеризуются следующими свойствами: удельное сопротивление (при $H = 0, P = 0$) в максимуме его значений $^k\rho_m = 0,04 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $^m\rho_m = 0,25 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $^l\rho_m = 0,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}$; температуры максимума сопротивления $^kT_{ms} = 240 \text{ K}$, $^mT_{ms} = 220 \text{ K}$, $^lT_{ms} = 260 \text{ K}$, отвечающего переходу металл — полу-

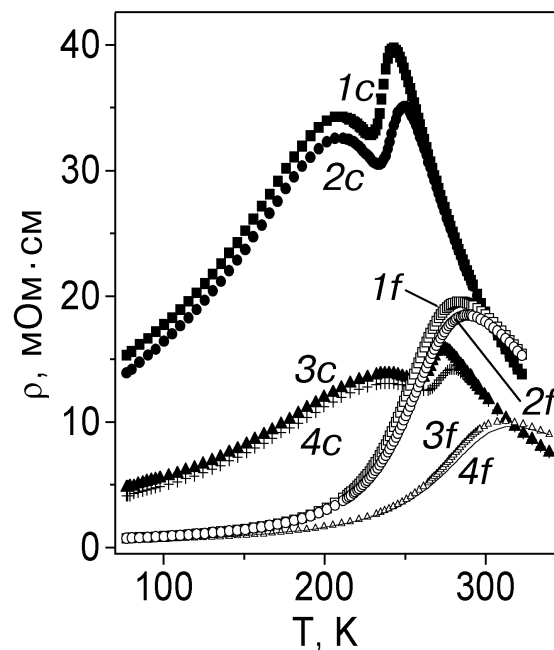


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления керамической мишени (c) и монокристаллической пленки (f) $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\delta}$ при различных давлениях и напряженностях магнитного поля: $1c, 1f$ — $P = 0, H = 0$; $2c, 2f$ — $P = 0, H = 8 \text{ кЭ}$; $3c, 3f$ — $P = 1,8 \text{ ГПа}, H = 0$; $4c, 4f$ — $P = 1,8 \text{ ГПа}, H = 8 \text{ кЭ}$.

проводник для керамики, магнетронной и лазерной пленок соответственно. Различие этих температур, по нашему мнению, обусловлено различным содержанием кислорода и нестехиометрией керамических и пленочных образцов. Сравнивая параметры кристаллической решетки, температуры Кюри и перехода металл—полупроводник с приведенными в работах [26,27], в которых было установлено влияние нестехиометрии на перечисленные свойства манганит-лантановых перовскитов $\text{La}_{1-y}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3\pm\delta}$, следует отметить сопоставимость значений a , b , c и более высокие значения T_{ms} исследованных нами образцов. Причиной этого, по-видимому, является не только различная нестехиометрия, но и мезоскопическая неоднородность, обусловленная избыточным содержанием марганца, который в реальной перовскитовой структуре $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\delta}$ находится преимущественно в виде плоскостных кластеров $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [12], точнее, связана с разновалентными ионами марганца $\text{Mn}_{0,5}^{2+}\text{Mn}_{1,0}^{3+}\text{Mn}_{0,5}^{4+}\text{O}_3$. Магнетизм таких кластеров проявляется при температурах ниже 45 К как в керамике [28], так и в магнетронных пленках при спин-волновом резонансе [29].

Температурные зависимости удельного сопротивления керамики и пленки лазерного напыления при значениях $H = 0$ и 8 кЭ, $P = 0$ и 1,8 ГПа показаны на рис. 1. Заметны существенные различия не только величины ρ , но и характера его температурной зависимости для керамики и пленки. Большие значения удельного сопротивления керамических образцов, возможно, обусловлены их пористостью и различной степенью нестехиометрии.

Для керамической мишени, в отличие от пленки, в интервале температур ниже основного пика резистивности ($T_{ms} = 250$ К) наблюдается еще один размытый меньший пик ($T'_{ms} = 210$ К), который, как и основной, заметно уменьшается с ростом давления, т.е. для керамики характерны два перехода металл—полупроводник. Основной переход в зависимости от магнитного поля и давления находится в интервале от $T_{ms} = 235$ К ($H = 0$; $P = 0$) до $T_{ms} = 275$ К ($H = 8$ кЭ; $P = 1,8$ ГПа). Второй — от $T'_{ms} = 200$ К ($H = 0$; $P = 0$) до $T'_{ms} = 235$ К ($H = 8$ кЭ; $P = 1,8$ ГПа). Два резистивных перехода в керамической мишени связаны, по-видимому, с межкристаллитными зонами [12], с мезоскопической структурной [30] и магнитной [31] неоднородностями, природа которых дискуссионна и в настоящее время выясняется. Заслуживает внимания то, что температура основного пика резистивности для керамики

($T_{ms} = 235\text{--}275$ К) существенно ниже, чем для пленки ($T_{ms} = 275\text{--}300$ К). Это, возможно, обусловлено различным содержанием кислорода и нестехиометрией керамических и пленочных образцов, либо различием характерных размеров кристаллитов ($D \approx 10$ мкм) керамики и толщины монокристаллической пленки ($d \approx 0,1$ мкм), а также влиянием подложки. Перечисленные факторы могут быть причиной различного влияния ВГД ($P = 1,8$ ГПа) на сопротивление и величину магниторезистивного эффекта в керамике и пленке.

Температурная зависимость магниторезистивного эффекта $\Delta R/R_0$ при $P = 0$ и различных значениях напряженности магнитного поля ($H = 2, 4, 6$ и 8 кЭ) для керамического и пленочного образцов приведена на рис. 2. Прежде всего заслуживают внимания большие значения магниторезистивного эффекта в керамике и менее размытый ее пик $\Delta R/R_0$ по сравнению с пленкой. При этом температура пика магниторезистивного эффекта для керамики ($T_p = 237$ К) ниже, чем для пленки ($T_p = 257$ К). С увеличением магнитного

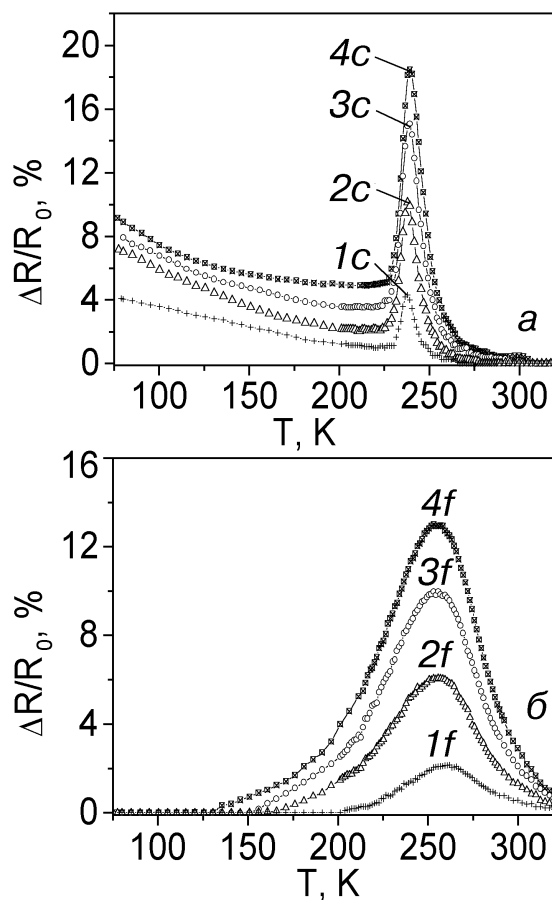


Рис. 2. Температурная зависимость магниторезистивного эффекта при $P = 0$ и различных напряженностях магнитного поля для керамики (а) и пленки (б): 1с, 1f — $H = 2$ кЭ; 2с, 2f — $H = 4$ кЭ; 3с, 3f — $H = 6$ кЭ; 4с, 4f — $H = 8$ кЭ.

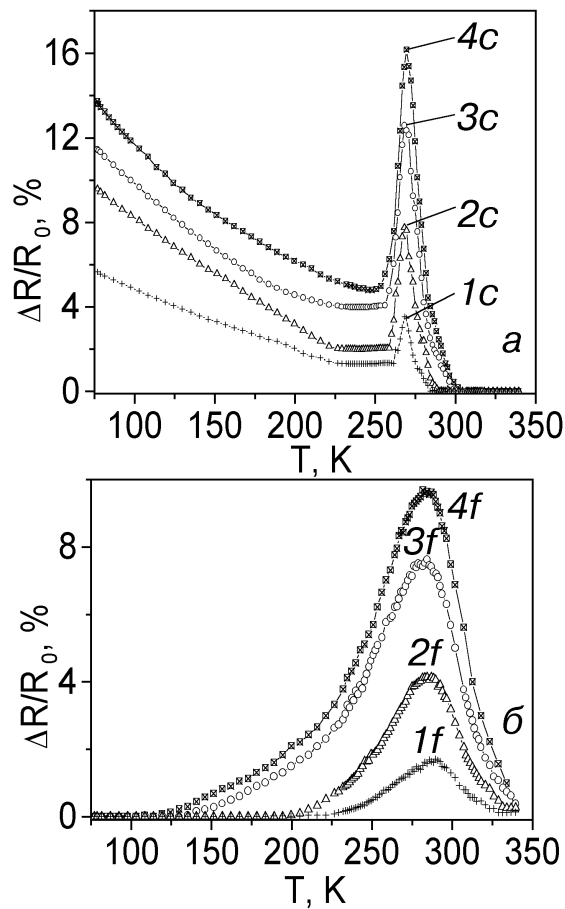


Рис. 3. Температурная зависимость магниторезистивного эффекта при $P = 1,8$ ГПа и различных напряженностях магнитного поля для керамики (а) и пленки (б): 1с, 1f — $H = 2$ кЭ; 2с, 2f — $H = 4$ кЭ; 3с, 3f — $H = 6$ кЭ; 4с, 4f — $H = 8$ кЭ.

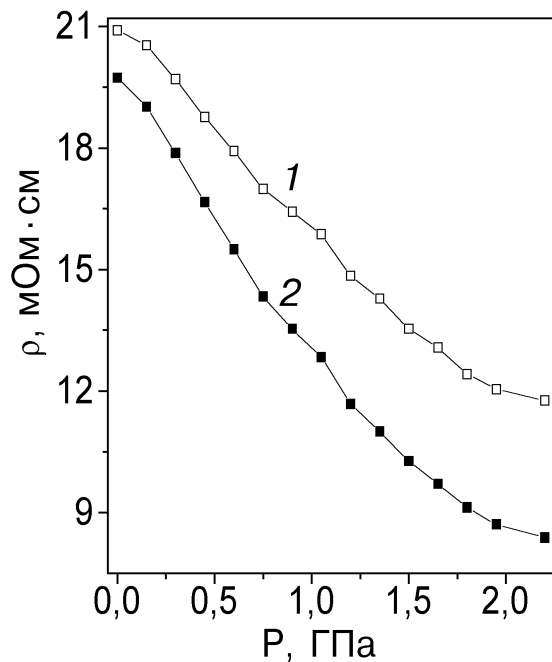


Рис. 4. Влияние высоких гидростатических давлений при $H = 0$ на удельное сопротивление керамики (1) и пленки (2).

поля от 2 до 8 кЭ для керамической мишени МРЭ увеличивается от 4 до 18,5%, т.е. в 4,6 раза, а для монокристаллической пленки от 2 до 13%, т.е. в 6,5 раза.

Влияние напряженности магнитного поля на МРЭ при $P = 1,8$ ГПа для керамики и пленки показано на рис. 3. Величина МРЭ при высоких гидростатических давлениях уменьшается, а температура его пика увеличивается. С ростом H от 2 до 8 кЭ $\Delta R/R_0$ увеличивается: для керамики от 3,8 до 16%, т.е. в 4,2 раза, а для пленки от 1,8 до 9,8%, т.е. в 5,4 раза. Несмотря на меньший магниторезистивный эффект пленки, степень влияния на него магнитного поля сильнее.

Влияние высоких гидростатических давлений на удельное сопротивление керамики и пленки при $H = 0$ показано на рис. 4. С увеличением давления до 2,2 ГПа удельное сопротивление уменьшается: для керамики в 1,75, а для пленки в 2,5 раза. Можно полагать, что в области отрицательных гидростатических давлений удельные сопротивления керамики и пленки могут совпасть.

Влияние высоких гидростатических давлений на температуры переходов металл — полупроводник T_{ms} при $H = 0$ и 8 кЭ и пика магниторезистивности T_p для керамической мишени (светлые значки) и монокристаллической пленки (темные

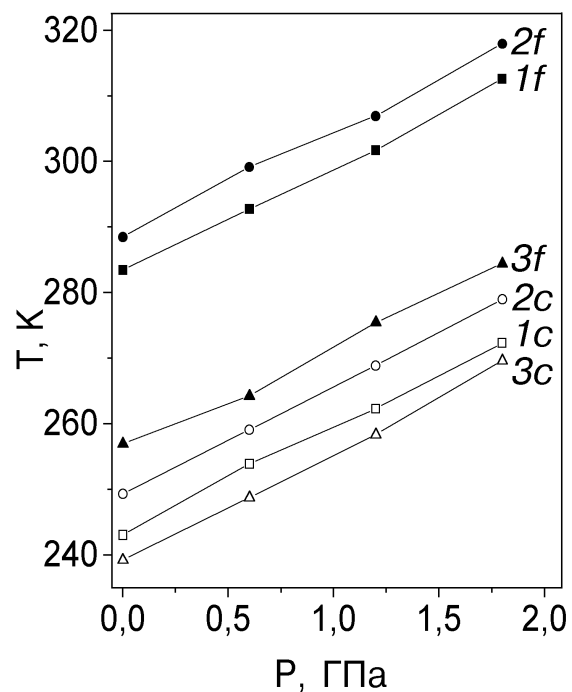


Рис. 5. Влияние высоких гидростатических давлений на температуру фазового перехода металл — полупроводник T_{ms} при $H = 0$ и 8 кЭ и пика магниторезистивного эффекта T_p для керамики (с) и пленки (f): 1с, 1f — T_{ms} , $H = 0$; 2с, 2f — T_{ms} , $H = 8$ кЭ; 3с, 3f — T_p , $H = 8$ кЭ.

значки) иллюстрирует рис. 5. При росте P во всем исследованном интервале давлений температуры T_{ms} и T_p практически линейно увеличиваются, причем с близким коэффициентом. Причиной этого, по-видимому, является уменьшение межзонных расстояний и изменение обменных взаимодействий, которые смещают «металлическое» состояние в более высокотемпературную область.

Выводы

Комплексными исследованиями по влиянию температуры, напряженности магнитного поля и высоких гидростатических давлений на сопротивление и магниторезистивный эффект керамических и пленочных манганит-лантановых перовскитов $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\delta}$ установлено следующее:

- 1) сопротивление керамической мишени выше, чем лазерной пленки;
- 2) температура перехода металл—полупроводник существенно выше для пленки;
- 3) для керамических образцов наблюдаются два температурных пика резистивности, которые объясняются мезоскопической неоднородностью кластерного типа;
- 4) магниторезистивный эффект керамики выше, а температура его пика ниже, чем пленки вследствие различной нестехиометрии;
- 5) с увеличением напряженности магнитного поля повышается магниторезистивный эффект керамики и пленки, причем пленки более существенно;
- 6) высокие гидростатические давления уменьшают сопротивление и повышают температуры перехода металл—полупроводник и пика магниторезистивного эффекта.

Авторы благодарят В. В. Завражина за помощь в проведении эксперимента.

1. A. Urushibara, Y. Morimoto, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
2. H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
3. Y. Tokura, Y. Tomioka, and H. Kuwahara, *J. Appl. Phys.* **79**, 5288 (1996).
4. Е. Л. Нараев, *УФН* **166**, 833 (1996).
5. A. P. Ramirez, *J. Phys. : Condens. Matter* **9**, 871 (1997).
6. В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
7. В. Е. Архипов, В. С. Гавико, К. М. Демчук, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 169 (2000).
8. J. S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 3834 (2000-II).
9. N. D. Mathur, G. Burnell, S. P. Isaac, T. J. Jackson, B.-S. Teo, J. L. McManus-Driscoll, L. F. Cohen, J. E. Evetts, and M. G. Blamire, *Nature* **387**, 266 (1997).
10. X. Xiong, B. Dabrowski, O. Chmaissem, Z. Bukowski, S. Kolesnik, R. Dyzinski, C. W. Kimball, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev.* **B60**, 10186 (1999-II).

11. Н. Г. Бебенин, Р. И. Зайнуллина, В. В. Машкауцан, В. С. Гавико, В. В. Устинов, Я. М. Муковецкий, Д. А. Шулятев, *ЖЭТФ* **117**, 1181 (2000).
12. В. П. Пашенко, С. И. Харцев, О. П. Черенков, *Неорган. материалы* **35**, 1294 (1999).
13. G. J. Chen, Y. H. Chang, and H. W. Hsu, *JMMM* **219(3)**, 317 (2000).
14. С. И. Харцев, В. Н. Криворучко, В. П. Пашенко, *ФНТ* **23**, 840 (1997).
15. В. Н. Криворучко, С. И. Харцев, *ФНТ* **24**, 1070 (1998).
16. R. von Helmolt, J. Wecker, and B. Holzapfel, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1994).
17. В. А. Березин, В. И. Николайчик, В. Т. Волков, Ю. Б. Горбатов, В. И. Левашов, Г. Л. Клименко, В. А. Тулин, В. Н. Матвеев, И. И. Ходос, *Письма в ЖЭТФ* **25**, 42 (1995).
18. С. Martin, A. Maignar, M. Hervieu, and B. Raveau, *Phys. Rev.* **B60**, 12191 (1999).
19. Y. Morimoto, A. Machida, and K. Matsuda, *Phys. Rev.* **B56**, 5088 (1997).
20. А. В. Олейник, П. И. Поляков, В. Г. Сынков, *ФТВД* **4**, 88 (1994).
21. Л. Ю. Верещагин, *Твердое тело при высоком давлении*, Наука, Москва (1981).
22. А. А. Шемяков, В. А. Клочан, *ЖЭТФ* **101**, 1014 (1992).
23. А. А. Shemyakov, V. P. Pashchenko, and A. D. Loyko, *Appl. Magn. Reson.* **16**, 403 (1999).
24. G. J. Tomka, P. C. Riedi, Gz. Kapusta, G. Balakrishnan, D. Mck. Paul, M. R. Lees, and J. Barratt, *Appl. Phys.* **83**, 7151 (1998).
25. V. P. Pashchenko, A. A. Shemyakov, V. K. Prokopenko, V. N. Derkachenko, O. P. Cherenkov, V. I. Mihajlov, V. N. Varyukhin, V. P. Dyakonov, and H. Szymczak, *JMMM* **220**, 52 (2000).
26. R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, and T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev.* **B53**, 3348 (1996-II).
27. M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, P. A. Algarabele, C. Marguina, J. Blasco, J. Garcia, S. Oseroff, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B56**, 8902 (1997).
28. В. П. Пашенко, 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* **22**, № 12, 18 (2000).
29. V. Dyakonov, A. Prohorov, and V. Shapovalov, *Phys. Lett.* **A268**, 202 (2000).
30. В. П. Пашенко, Е. Г. Даровских, В. С. Абрамов, О. Б. Топчиенко, Г. А. Потапов, Л. И. Медведева, С. М. Лисицын, *Неорган. материалы* **30**, 939 (1994).
31. В. В. Рунов, Д. Ю. Чернышов, А. И. Курбаков, М. К. Рунова, В. А. Трунов, А. И. Окорочков, *ЖЭТФ* **118**, 1174 (2000).

The influence of pressure, temperature and magnetic field on resistivity and magnetoresistive effect of manganese-lanthanum ceramics and film of $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\delta}$

S. S. Kucherenko, V. P. Pashchenko, P. I. Polyakov, V. A. Shtaba, and A. A. Shemyakov

The influence of magnetic field strength ($H = 0-8$ kOe) and high hydrostatic pressures ($P =$

= 0–2.2 GPa) on resistivity ρ , magnetoresistive effect (MRE) $\Delta R/R_0$, temperatures of metal–semiconductor phase transition T_{ms} and of magnetoresistance effect peak T_p is studied for a ceramic target and a laser film of the same cation composition $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\delta}$ in a wide temperature range ($T = 77\text{--}350$ K). An increase in H and P is found to result in a decrease of ρ . The difference in ρ , T_{ms} and T_p between the ceramics and the film is respon-

sible for by their different oxygen nonstoichiometry. An increase in H and P causes MRE to increase or to decrease, respectively. T_{ms} and T_p of the ceramic target and the film increase with P , the increase being more pronounced in the film. The phase transitions observed in the ceramics target (the main transition with $T_{ms} = 250$ K and an additional one with $T'_{ms} = 210$ K) can be accounted for by its cluster-type mesoscopic nonuniformity.