

## ЭФФЕКТ КОЛОССАЛЬНОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНОМ ОКСИДЕ $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

*Л. С. Лобановский\*, И. О. Троянчук*

*Институт физики твердого тела и полупроводников  
Национальной академии наук Беларуси  
220072, Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 27 августа 2002 г.

Впервые проведено исследование магниторезистивного эффекта в соединении  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  с перовскитоподобной структурой. Обнаружено, что в нем вблизи температуры магнитного упорядочения ( $T_C = 376$  К) проявляется внутригранульный магниторезистивный эффект. Помимо этого колоссального магнитосопротивления, обнаружен также гигантский магниторезистивный эффект, связанный с рассеянием поляризованных по спину носителей заряда на границах гранул. Гигантское магнитосопротивление было сравнимо по величине с эффектом, обнаруженным в замещенных ортоманганитах лантана. Однако сосуществование внутригранульного и межгранульного магнитосопротивления в перовскитах, содержащих марганец, ранее наблюдалось при концентрациях ионов четырехвалентного марганца от 15 до 45 %. Концентрация ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в соединении  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  составляет 75 %.

PACS: 75.30.Kz, 75.50.Lk

Открытие эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС) в манганитах со структурой перовскита стимулировало поиск новых магнитных материалов, проявляющих подобный эффект. Такие материалы применяются в устройствах для хранения и обработки информации, а также в радиоэлектронной аппаратуре, где необходимо преобразование магнитных сигналов в электрические. Однако в манганитах уменьшение сопротивления на несколько порядков происходит в сильных магнитных полях (более 2 Тл) и является свойством гранул [1–3]. Для достижения значительных магниторезистивных свойств в слабых внешних магнитных полях разными авторами исследовался эффект туннелирования носителей заряда через диэлектрический барьер [4–6]. При этом температура Кюри разных соединений не превышала 150 К. Недавно было обнаружено, что соединения  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) со структурой перовскита, являясь ферримагнетиками, демонстрируют большой магниторезистивный эффект, связанный с туннелированием носителей заряда через межгранульную прослойку [7–9]. Причем твердый раствор  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$  обладал как меж-

гранульным (значительно ниже температуры магнитного упорядочения), так и внутригранульными (вблизи  $T_C$ ) магниторезистивными свойствами. Наличие внутригранульного магнитосопротивления в этих соединениях авторы работы [8] интерпретировали, исходя из двойных обменных взаимодействий и высокой степени спиновой поляризации носителей заряда.

Межгранульное магнитосопротивление было также обнаружено ранее в ферримагнитном поликристаллическом соединении  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  [10], не содержащем ионов трехвалентного марганца. Как известно [11, 12], соединения  $\text{AC}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  кристаллизуются в перовскитоподобную структуру с удвоенным параметром элементарной ячейки. Удвоение параметра элементарной ячейки в этих соединениях происходит вследствие упорядочения А- и С-ионов в отношении 1/3, а также вследствие наклона кислородных октаэдров относительно кристаллографических направлений [100]. Однако вблизи температуры Кюри ( $T_C = 350$  К) соединения  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  пик внутригранульного магнитосопротивления обнаружен не был. Вероятно, такое поведение связано с отсутствием разновалентных ионов марганца и, как следствие, с отсутствием

\*E-mail: Lobanov@ifttp.bas-net.by

двойных обменных взаимодействий, которые привлекаются для описания эффекта колоссального магнитосопротивления.

Представляет интерес изучение магниторезистивных свойств соединений из серии  $ACu_3Mn_4O_{12}$ , где в А-позиции находится ион подходящего размера с валентностью отличной от двойки. При этом компенсация заряда при внедрении ионов различной валентности в А-позицию происходит путем образования смешанной валентности ионов марганца в В-подрешетке. При трехвалентном А-ионе отношение количества разновалентных ионов марганца в В-позиции составит  $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 1/3$ . В этой связи нами проведено измерение магниторезистивных свойств соединения  $Sm^{3+}Cu_3Mn_4O_{12}$ . В отличие от  $CaCu_3Mn_4O_{12}$ , соединение на основе самария демонстрирует ярко выраженный магниторезистивный эффект в двух температурных интервалах: при температурах 80–350 К обнаружено магнитосопротивление, характерное для рассеяния носителей заряда на границах соседних гранул; при температурах близких к  $T_C = 376$  К обнаружен пик магнитосопротивления, связанный с рассеянием носителей заряда на магнитных неоднородностях внутри гранул.

Обладая высокой температурой магнитного упорядочения [12], соединения  $ACu_3Mn_4O_{12}$  являются потенциальными кандидатами для использования в качестве магниторезистивных материалов, работающих при комнатных температурах.

Образец  $SmCu_3Mn_4O_{12}$  был приготовлен из оксидов соответствующих элементов методом твердофазных реакций при одновременном воздействии высокого давления и температуры. Для предотвращения реакции восстановления в процессе синтеза образец изолировался от нагревателя никелевой фольгой. После синтеза проводился рентгеноструктурный анализ полученного соединения в  $K_\alpha$ -излучении Cr на дифрактометре ДРОН-3 с целью установления степени однофазности образца и уточнения параметров элементарной ячейки. Измерение намагниченности проводилось при различных температурах на вибрационном магнитометре типа Фонер. Данные динамической магнитной восприимчивости были получены с помощью моста взаимной индукции. Измерение электрических свойств и магнитосопротивления было выполнено стандартным четырехточечным методом. Магниторезистивный эффект измерялся во внешнем магнитном поле напряженностью 0.9 Тл и определялся по формуле  $MR = \Delta\rho/\rho = 100\%(\rho_{H=0} - \rho_H)/\rho_{H=0}$ .

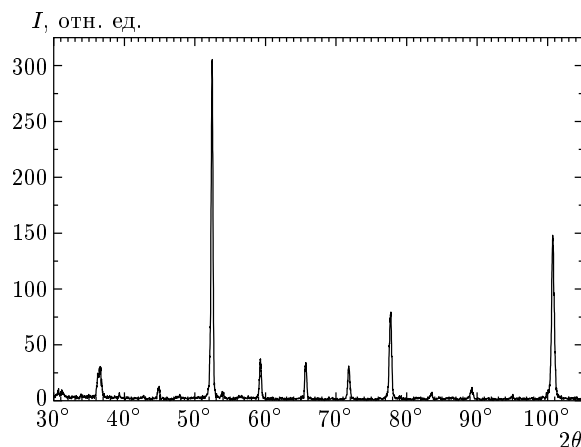


Рис. 1. Рентгенограмма соединения  $SmCu_3Mn_4O_{12}$ , снятая при комнатной температуре

Полученное соединение  $SmCu_3Mn_4O_{12}$  характеризовалось кубической симметрией элементарной ячейки со структурой перовскита  $ABO_3$  с удвоенным параметром  $a$ , равным 7.296 Å (рис. 1). Расчет и уточнение параметров элементарной ячейки проводились в пространственной группе  $Im\bar{3}$ , установленной ранее авторами работы [12], для соединения  $CaCu_3Mn_4O_{12}$ .

Измерения динамической магнитной восприимчивости и намагниченности показали, что соединение  $SmCu_3Mn_4O_{12}$  обладает спонтанным магнитным моментом ниже  $T_C = 376$  К. Температурная зависимость намагниченности имела максимум при 75 К. Ранее установлено, что соединение  $ThCu_3Mn_4O_{12}$  является ферримагнетиком с противоположным упорядочением магнитных моментов ионов меди и марганца [13]. С учетом данных измерения спонтанной намагниченности аналогичного упорядочения магнитных моментов ионов следует ожидать также для  $SmCu_3Mn_4O_{12}$ . Пик намагниченности в исследуемом нами соединении, вероятно, связан с упорядочением магнитных моментов ионов самария в направлении, противоположном суммарному магнитному моменту ионов меди и марганца, что ведет к понижению величины намагниченности при температурах ниже 75 К (рис. 2). Спонтанный магнитный момент, измеренный при температуре 5 К, составляет 4.15 магнетонов Бора на формульную единицу. Эта величина соответствует предположению об антипараллельном упорядочении суммарных магнитных моментов ионов самария и меди в А- и С-подрешетках и ионов марганца в В-подрешетке структуры  $AC_3B_4O_{12}$ .

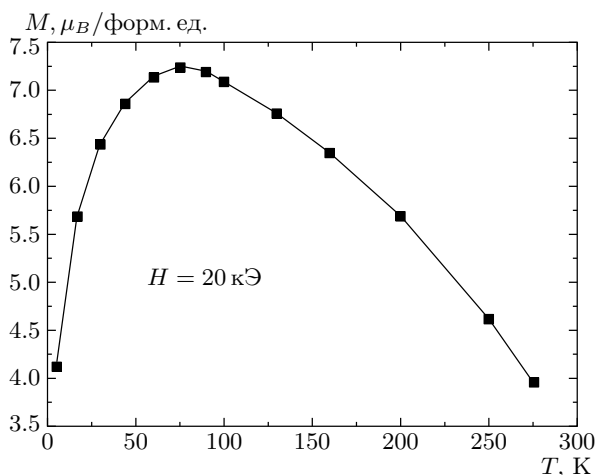


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности в соединении  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , полученная во внешнем магнитном поле

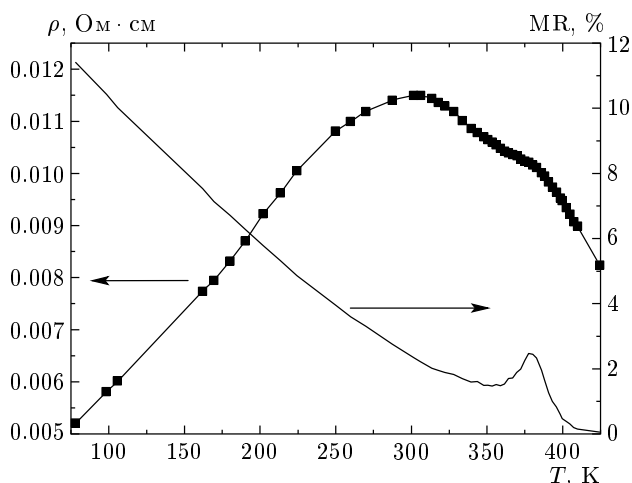


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления и магниторезистивного эффекта в соединении  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

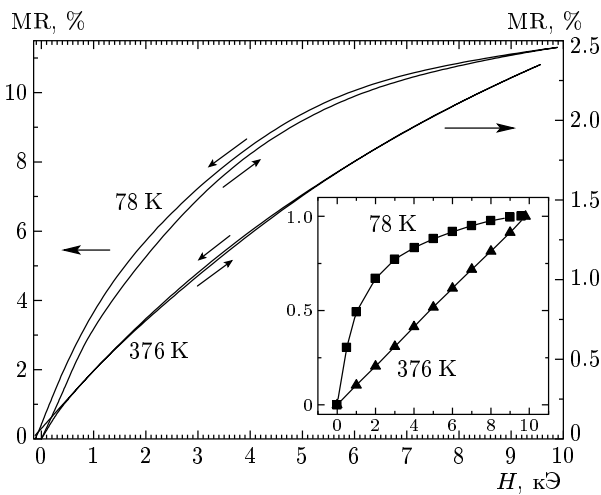
Однако более поразительные результаты были получены при измерении электрических свойств и магнитосопротивления (рис. 3). Измерение электрического сопротивления проводилось в температурном интервале от 77 до 425 К. На кривой зависимости электросопротивления от температуры можно выделить два интервала с различным типом проводимости. Ниже температуры 300 К сопротивление соединения  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  возрастает с увеличением температуры, в то время как выше этой температуры соединение демонстрирует полупроводниковую зависимость поведения электрического сопротивле-

ния от температуры. Более того, вблизи  $T_C$  обнаружена аномалия на температурной кривой электросопротивления.

Как известно [14], замещенные ортоманганиты лантана в магнитоупорядоченной фазе обладают металлическим типом проводимости при концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  от 15 до 45 %. Вблизи температуры магнитного упорядочения при таком содержании ионов  $\text{Mn}^{4+}$  наблюдается переход металл–диэлектрик. Выше  $T_C$  указанные соединения являются полупроводниками. Недавно было показано [15], что в  $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{MnO}_z$  ( $z \approx 3$ ) электрические свойства сильно зависят от условий синтеза. При умеренных температурах синтеза межгранулярная прослойка поликристаллического образца  $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{MnO}_z$  может оказывать существенное влияние на электропроводность. При этом вследствие ослабления обменных взаимодействий на границе гранул снижается температура Кюри межгранулярной прослойки и, как результат, температура перехода металл–диэлектрик смещается в сторону более низких температур. Однако вклад от гранул в электрические свойства проявляется как пик на кривой сопротивления вблизи  $T_C$ . Температурная зависимость электросопротивления таких соединений представляет собой кривую с двумя пиками.

Вероятно, межгранулярная прослойка аналогичным образом влияет на транспортные свойства в поликристаллическом соединении  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Однако следует отметить, что металлический тип проводимости ниже  $T_C$  в манганитах наблюдается при концентрации ионов четырехвалентного марганца от 15 до 45 %. Как отмечалось выше, в  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  концентрация ионов  $\text{Mn}^{4+}$  составляет 75 %. К тому же, в отличие от манганитов лантана с углом связи близким к  $180^\circ$ , в структурах  $\text{AC}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  угол  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  составляет около  $140^\circ$ . Принято считать, что отмеченные факты сужают зону проводимости в манганитах. Однако порядок величины сопротивления исследованного нами твердого раствора  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  близок к сопротивлению  $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{MnO}_z$  ( $z \approx 3$ ). Возможно, такая низкая величина электросопротивления соединения  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  связана с условиями синтеза, поскольку образцы, полученные методом твердофазных реакций под высоким давлением, характеризуются меньшей пористостью.

Температурная зависимость магнитосопротивления соединения  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  носит более сложный характер, чем обнаруженный ранее эффект в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{CrO}_2$  [16, 17]. При температурах, значительно меньших температуры магнитного упорядочения



**Рис. 4.** Полевая зависимость магнитосопротивления в соединении  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , полученная при различных температурах. На вставке показано поведение приведенной намагниченности для различных температур

дочения, магнитосопротивление монотонно убывает с ростом температуры. Аналогичную температурную зависимость предсказывает теория [18]. Однако вблизи  $T_C$  магнитосопротивление демонстрирует пик величиной до 2.5 % в поле 0.9 Тл, что не согласуется с теоретически ожидаемым поведением. Подобные результаты были получены на поликристаллических ферромагнитных соединениях серии  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$  [8].

Для более детального выяснения природы этого явления нами измерены полевые зависимости магниторезистивного эффекта при различных температурах. Как можно видеть (рис. 4), при низких температурах магнитосопротивление резко возрастает в слабых магнитных полях и постепенно насыщается с ростом внешнего магнитного поля. Иное поведение демонстрирует высокотемпературная часть магниторезистивного эффекта. С ростом внешнего магнитного поля магнитосопротивление монотонно возрастает. Отмеченные особенности поведения сопротивления во внешнем магнитном поле при различных температурах указывают на различную природу эффектов. Можно заключить, что магниторезистивный эффект состоит из двух вкладов. При низких температурах поведение магнитосопротивления напоминает эффект, обнаруженный авторами работы [7] в двойном оксиде со структурой перовскита  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Как установлено авторами работы [7], такого рода магнитосопротивление проявляется вследствие влияния границ гранул на электри-

ческие свойства соединений под действием внешнего магнитного поля. Резкое исчезновение магниторезистивного эффекта выше  $T_C$  свидетельствует о влиянии магнитного порядка на магнитосопротивление. При этом как при низких температурах, так и вблизи температуры магнитного упорядочения наблюдается корреляция в поведении магнитосопротивления и намагниченности во внешнем магнитном поле (рис. 4, вставка). В работе [8] было показано, что пик магнитосопротивления является следствием уменьшения рассеяния носителей заряда внутри гранул на флуктуациях магнитного характера под действием внешнего магнитного поля.

Следует также отметить, что пик магнитосопротивления в замещенных ортоманганитах проявляется при концентрации  $\text{Mn}^{4+}$  до 45 %. При этом все соединения в магнитоупорядоченной фазе являются ферромагнетиками в отличие от ферримагнитного  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

Таким образом, мы показали, что ферримагнитное поликристаллическое соединение  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  с перовскитоподобной структурой, полученное методом твердофазных реакций под высоким давлением, демонстрирует магниторезистивный эффект двух типов: 1) низкотемпературный, который ярко выражен в слабых внешних магнитных полях и является следствием рассеяния поляризованных по спину носителей заряда на границах соседних гранул, 2) высокотемпературный, внутригранульный, который проявляется вблизи температуры магнитного упорядочения (в нашем случае значительно выше комнатной температуры) и связан с рассеянием носителей заряда на магнитных флуктуациях. Соединение  $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  является представителем нового семейства высокотемпературных магниторезистивных материалов. С теоретической и практической точек зрения важно провести аналогичные измерения для целого ряда соединений  $\text{ACu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  с различными ионами в А-позиции. Немаловажно также измерить магниторезистивный эффект в области температур, где наблюдается упорядочение магнитных моментов ионов самария, для более детального понимания взаимосвязи магнитных, электрических свойств и магнитосопротивления этих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант № Ф02М-098).

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormac et al., *Science* **264**, 413 (1994).
2. H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
3. I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, D. D. Khalyavin et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **210**, 63 (2000).
4. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
5. A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey et al., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
6. A. Milner, A. Gerber, B. Groisman et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 475 (1996).
7. K. -I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada et al., *Nature (London)* **395**, 677 (1998).
8. A. Maignan, B. Raveau, C. Martin et al., *J. Sol. St. Chem.* **144**, 224 (1999).
9. L. S. Lobanovskii, I. O. Troyanchuk, N. V. Pushkarev, and H. Szymczak, *Phys. Sol. St.* **43**, 677 (2001).
10. Z. Zeng, M. Greenblatt, M. A. Subramanian, and M. Croft, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3164 (1999).
11. J. Chenavas, J. C. Joubert, M. Marezio, and B. Bochu, *J. Sol. St. Chem.* **14**, 25 (1975).
12. B. Bochu, J. Chenavas, J. C. Joubert, and M. Marezio, *J. Sol. St. Chem.* **11**, 88 (1974).
13. B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert et al., *J. de Phys.* **38**, C1-95 (1977).
14. В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
15. N. Zhang, S. Zhang, W. P. Ding et al., *Sol. St. Comm.* **107**, 417 (1998).
16. J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, Ll. Balcells et al., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 734 (1998).
17. J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, Ll. Balcells et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3815 (1998).
18. H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996).