

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МАНГАНИТАХ $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq x$)

И. К. Камиров, А. Г. Гамзатов, А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, Ш. Б. Абдулвагидов*

*Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук
367003, Мазачкала, Россия*

О. В. Мельников, О. Ю. Горбенко, А. Р. Кауль

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 февраля 2007 г.

Измерены электропроводность, магнитосопротивление и термоэдс керамических образцов допированных серебром манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq x$) в зависимости от температуры (4.2–350 К) и магнитного поля (до 26 кЭ). Во всех исследованных образцах наблюдался фазовый переход металл–диэлектрик при температурах, близких к комнатной. В высокотемпературной парамагнитной области поведение электро-сопротивления и термоэдс интерпретируются на основе концепции поляронов малого радиуса, причем энергия активации убывает с ростом уровня легирования. В низкотемпературной ферромагнитной фазе электросопротивление аппроксимируется выражением $\rho_{FM}(T) = \rho_0 + AT^2 + BT^{4.5}$, предполагающим наличие межэлектронного и электрон-магнитного взаимодействий. Обнаружены минимум электросопротивления и большой магниторезистивный эффект при низких температурах, который обязан своим происхождением рассеянию носителей тока на границах гранул, антиферромагнитно упорядоченных друг относительно друга. Зависимость термоэдс от температуры в магнитоупорядоченной фазе описывается в рамках модели, учитывающей увлечение носителей тока магнонами.

PACS: 75.47.Lx, 72.15.Cz, 71.38.-k, 72.15.Jf

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди перовскитных манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln — редкоземельный ион, А — легирующий ион) с эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС) значительный интерес представляют соединения, в которых трехвалентный редкоземельный ион частично замещен не двухвалентным щелочно-земельным ионом, как обычно, а одновалентным ионом. В частности, было установлено, что замещение лантана одновалентными металлами, такими как Li, K, Na, может также вызвать изменение валентности марганца и таким образом индуцировать эффект КМС [1–3].

Наибольшее внимание среди такого типа материалов в последнее время привлекают манганиты, в которых в качестве легирующего металла используется серебро [4–8]. В основе такого внимания ле-

жат наряду с чисто научными и вполне прозрачные практические интересы: максимумы эффекта КМС и магнитокалорического эффекта в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ весьма велики и проявляются при комнатных температурах, что делает их перспективными функциональными материалами для информационных технологий, медицины и низкотемпературной теплотехники.

Имеющиеся в литературе сведения о физических свойствах манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ весьма скудны и зачастую противоречат друг другу, что не в последнюю очередь связано с керамической природой исследованных образцов: трудно, скорее невозможно, получить керамические образцы, совершенно идентичные по микроструктуре, кислородной и катионной стехиометрии. Согласно работе [5], при определенном уровне легирования ($y \leq 0.25$) серебро входит в кристаллическую структуру $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, замещая вакансии лантана в пе-

*E-mail: gamzatov_a@mail.dgu.ru

ровскитной структуре. В то же время в работе [9] утверждается, что серебро не входит в перовскитную структуру и не замещает вакансии La^{3+} , а только способствует окислению гранул и таким образом влияет на свойства $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$. Действительно, такой эффект окисления наблюдается при спекании с серебром керамических или соосаждения с серебром тонкопленочных образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, в структуре которых нет вакансий лантана и образуется только двухфазный композит манганит–серебро [10, 11].

Как утверждают авторы работы [12], легирование серебром по характеру своего влияния на свойства манганитов подобно введению вакансий лантана в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, т. е. вакансии приводят к возникновению ферромагнетизма и металлической проводимости. Однако установлено [13], что зависимость температуры T_C магнитного перехода парамагнетик–ферромагнетик от x в системах $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ носит различный характер: в случае легирования серебром T_C растет с ростом x от 278 К при $x = 0.1$ до 315 К при $x = 0.30$, в то время как для системы $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ величина T_C почти не зависит от количества вводимых вакансий (x) и в области $x \geq 0.1$ имеет заметно меньшую величину. Но еще более существенны данные нейтронографии [13], которые указывают на вхождение ионов серебра непосредственно в решетку перовскита, причем минимальные значения R -фактора (параметра, который описывает, насколько совпадают теоретически рассчитанный дифракционный спектр и экспериментально измеренный) отвечают расчетной заселенности вакансий лантана серебром. Кроме того, прямые измерения электрохимического потенциала серебра в керамике $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ показывают, что он значительно ниже, чем у металлического серебра. Это означает, что керамика не содержит серебра в виде металла, так как его выделение приводит к уравниванию электрохимических потенциалов электродов. С другой стороны, электрохимические измерения указывают на очень существенное для технологии и физических свойств материалов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ обстоятельство: сильная зависимость термодинамической стабильности фазы от температуры и парциального давления кислорода приводит к тому, что заполнение вакансий лантана серебром может происходить только в строго ограниченном диапазоне условий синтеза керамики.

Как правило, получаемые по керамической технологии образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ обладают гранулами субмикронных размеров, а транспортные свойства такой керамики определяются границами зе-

рен. Выражение для сопротивления таких образцов имеет вид

$$\rho = \rho_0 + \frac{L_1}{L_0} \rho_1, \quad (1)$$

где ρ_0 — сопротивление кристаллита со средним размером L_0 , ρ_1 — сопротивление границы зерна со средней шириной L_1 . Как правило, $\rho_1 \gg \rho_0$. В работе [14] показано, что при уменьшении размера гранул от 10 мкм до 20 нм сопротивление керамических образцов системы La–Sr–Mn–O увеличивается более чем на пять порядков. Это означает, что основной вклад в измеряемую величину сопротивления вносят границы зерен. В таких образцах фазовый переход металл–диэлектрик размыт в широкий максимум и, как правило, температура этого максимума значительно ниже T_C . Для исследования «собственных», не завуалированных границами зерен свойств самого манганита $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ необходимы образцы с достаточно большими (микронны) размерами гранул и с плотными межзеренными контактами.

Из сказанного выше следует, что проблема получения крупнокристаллических образцов манганита $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ и исследование их физических свойств до сих пор актуальны. В данной работе приводятся описание технологии получения крупнозернистой керамики $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ и результаты экспериментального исследования электросопротивления, магнитосопротивления и термоэдс полученных образцов в широкой области температур (4–350 К) и магнитных полей (до 26 кЭ).

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы были получены методом химической гомогенизации. Использовались водные растворы нитратов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 . В процессе синтеза на первом этапе смешивали водные растворы солей лантана, марганца и серебра в заданном соотношении. Полученным смешанным раствором пропитывали беззольные фильтры, которые далее высушивали и сжигали.

Остатки дожигали при температуре 600 °С в течение 30 мин. Аналогичным образом был получен серебросодержащий порошок (атомное соотношение $\text{La}:\text{Ag}:\text{Mn} = 0.7:0.4:1.0$), использовавшийся в качестве серебряного геттера для предотвращения потерь серебра через газовую фазу при синтезе Ag-содержащих составов, так как серебро является высокоподвижным компонентом данного соединения.

Синтез Ag-содержащих образцов проводился в спрессованных таблетках под слоем порошка геттера при 800 °С на воздухе в течение 20 ч. Ранее было показано [13], что транспортные свойства полученной таким образом керамики определяются границами зерен из-за малого размера кристаллитов. Для получения керамики с более крупными размерами зерен была проведена ее рекристаллизация (условия спекания: $T = 1100$ °С, $P(\text{O}_2) = 1\text{--}5$ атм, $t = 5\text{--}25$ ч) в запаянных ампулах в присутствии паров металлического серебра (избыточное давление кислорода формировалось при разложении внутри ампулы добавки Ag_2O в отдельном тигле).

Была получена керамика плотностью 4.60–4.95 г/см³, что составляет 70–75 % от теоретического значения, со средним размером гранул около 1 мкм. Состав керамических образцов контролировался методом рентгеноспектрального микроанализа. Металлическая фаза серебра в исследованных образцах не обнаружена. Анализ также показывает отсутствие потерь серебра в процессе рекристаллизации. Все полученные образцы имели однородную керамическую микроструктуру и обладали ромбоэдрической перовскитной решеткой (пространственная группа $R\bar{3}c$). Методом йодометрического титрования была определена кислородная стехиометрия для двух образцов, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{2.95}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_{2.98}$. Таким образом, наблюдается небольшое уменьшение кислородного индекса относительно мелкокристаллической керамики, полученной спеканием при 800 °С на воздухе [13]. К сожалению, точными данными по кислородному индексу, оказывающему существенное влияние на физические свойства манганитов, для остальных образцов мы не располагаем.

Электросопротивление и магнитосопротивление измерялись стандартным четырехзондовым методом, при этом длинные оси образцов совпадали с направлением магнитного поля. Перепад температур на образце создавался миниатюрным нагревателем, припаянным к верхнему торцу образца. В качестве датчиков температуры при $T > 77$ К использовались медь-константановые термопары, а градиент температуры измерялся дифференциальной термопарой. При измерениях в области гелиевых температур датчиками температуры служили калиброванные угольные термометры сопротивления фирмы Allen Breadyly. Характерные размеры образцов составляли примерно $6 \times 2 \times 1$ мм³, относительная погрешность при измерении термоэдс была около 3 %, а электросопротивления — около 1 %.

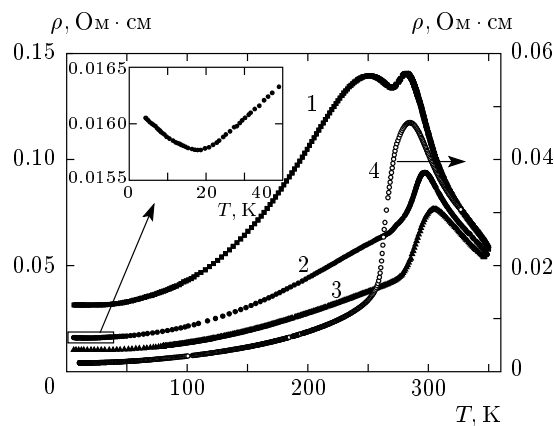


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления исследованных образцов. Цифры у кривых — номера образцов (см. табл. 1)

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и на рис. 1–7 приведены результаты экспериментальных исследований.

Температурная зависимость электросопротивления (рис. 1) имеет характерный для большинства легированных манганитов вид с колоколообразным максимумом вблизи комнатных температур, демонстрирующим наличие фазового перехода металл–диэлектрик при T_{MI} .

В высокотемпературной парамагнитной области зависимость $\rho(T)$ носит полупроводниковый характер и может быть интерпретирована на основе концепции поляронов малого радиуса, представляющих собой электрон или дырку, движущиеся вместе с вызванной ими деформацией кристаллической решетки. Проводимость в таком случае осуществляется путем прыжков носителей по локализованным состояниям (прыжковая проводимость).

Зависимость $\rho(T)$ выше температуры перехода металл–диэлектрик достаточно хорошо аппроксимируется термоактивационным законом вида

$$\rho = DT \exp(E_p/k_B T), \quad (2)$$

где E_p — энергия активации поляронного прыжка, D — коэффициент, не зависящий от температуры, k_B — постоянная Больцмана.

Признаком реализации такой зависимости является наличие линейного участка на графике $\ln(\rho/T) = f(1/T)$, угол наклона которого определяет энергию активации E_p , а экстраполяционная процедура позволяет определить коэффициент D (рис. 2). Полученные таким образом значения

Таблица 1.

№	Состав	T_C , К	T_{MI} , К	E_p , мэВ	E_S , мэВ	W_h , мэВ	$\rho_{4.2\text{ К}}$, Ом·см	$-(\Delta\rho/\rho_0) \cdot 100\%$ (H , кЭ)	t_{ann} , ч
1	$\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$	285	281	144	—	—	0.031	18 (11)	25
2	$\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$	293	296	120	15	105	0.014	19 (11)	20
3	$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$	306	304	112	9	103	0.019	18 (11)	25
4	$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$	282	284	118	—	—	0.0016	57 (11)	20
5*	$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$	303	278	131	—	—	—	25 (26)	20
6	$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$	305	300	100	—	—	—	20 (11)	25

Примечание. *Образец отожжен при давлении кислорода 5 атм, все остальные образцы — при 1 атм; T_C — температура магнитного фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик, которую мы определяли по результатам измерений теплоемкости $C_p(T)$; T_{MI} — температура максимума на кривой $\rho(T)$ при $H = 0$.

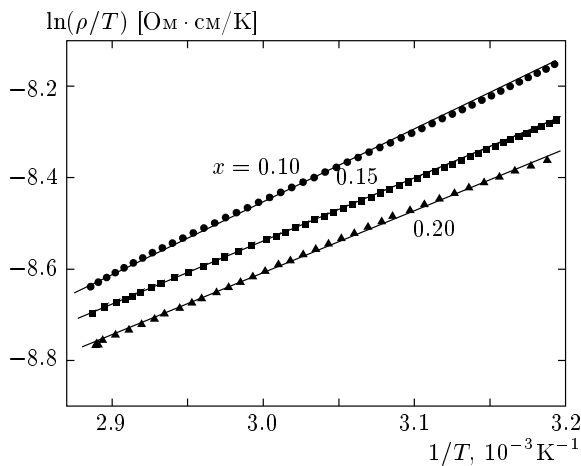


Рис. 2. Зависимости $\ln(\rho/T)$ от $1/T$ для трех образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$

энергии активации приведены в табл. 1, примерно совпадают с аналогичными данными других авторов [15, 16] и уменьшаются с ростом уровня допирования. Пик сопротивления при таком подходе соответствует началу делокализации носителей и кроссоверу от прыжковой проводимости поляронов к квантовому туннелированию в металлической фазе.

Согласно работе [17], коэффициент D связан с концентрацией n носителей заряда, в данном случае поляронов, следующим выражением:

$$D = 2k_B/3ne^2av, \quad (3)$$

где a — длина прыжка, которая примерно совпадает

с постоянной решетки, ν — частота оптических фононов. Коэффициент D подбирается таким образом, чтобы прямая на рис. 2 наилучшим образом аппроксимировала экспериментальные точки. Полученные значения D равны $1.44 \cdot 10^{-6}$ Ом·см/К ($x = 0.10$), $3 \cdot 10^{-6}$ Ом·см/К ($x = 0.15$) и $3.48 \cdot 10^{-6}$ Ом·см/К ($x = 0.20$).

Используя приведенные выше значения D и характерные значения для a и ν ($a \approx 5.4 \text{ \AA}$, $\nu \approx 4 \cdot 10^{13}$ Гц), можно оценить n . Расчеты показывают, что $n = 0.57 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.1$), $1.02 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.15$), $2.14 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.20$). Это означает, что с ростом уровня легирования концентрация носителей заряда растет, что соответствует наблюдаемому на опыте поведению $\rho(T, x)$.

Обращает на себя внимание наличие двух максимумов на кривых $\rho(T)$ для некоторых образцов (рис. 3). Такие аномалии, характерные для керамических образцов сложного состава, наблюдались также в работах [4, 18] и объясняются как следствие фазовых и структурных неоднородностей. Длительный отжиг и воздействие внешнего магнитного поля приводят к сглаживанию или полному исчезновению наблюдаемых особенностей. Кроме того, длительный отжиг, как правило, приводит к росту размеров гранул и улучшению транспортных свойств керамики [4]. Увеличение давления кислорода при отжиге также вызывает значительный рост T_C и увеличение размеров гранул, но при этом образец получается рыхлым, с плохими межзеренными контактами и неоднородным по фазовому составу. Анализ экспериментальных данных показывает, что оптимальным значениям парциального давления при рекри-

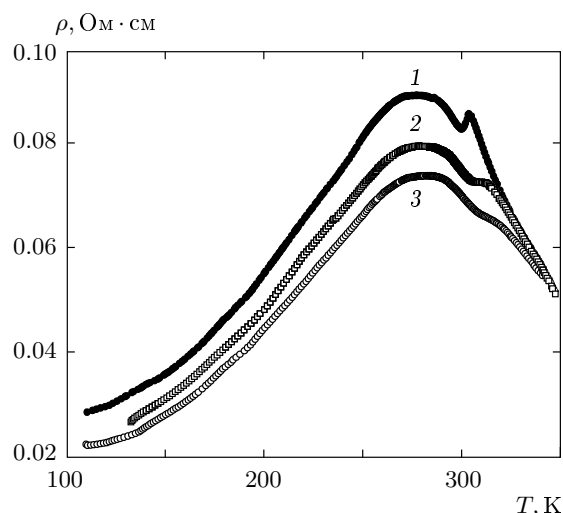


Рис. 3. Зависимости $\rho(T)$ для образца № 6 (см. табл. 1), отожженного при высоком давлении ($P(\text{O}_2) = 5$ атм), в различных магнитных полях: 1 — $H = 0$; 2 — $H = 11$ кЭ; 3 — $H = 26$ кЭ

сталлизационном отжиге для получения максимального эффекта КМС соответствует $P(\text{O}_2) = 1$ атм.

Соединения типа $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq x$) отличаются от других систем, где легирующими элементами выступают ионы двухвалентных металлов, тем, что содержат кроме y двухзарядных акцепторов (ионы Ag^+), также $x - y$ трехзарядных акцепторов (вакансий La^{3+}), которые также формируют высокопроводящее ферромагнитное состояние, индуцируя переход $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$.

Серебро в структуру перовскита входит, замещая вакансии в А-подрешетке, т.е. в подрешетке лантана. Таким образом, составы с $x = y$ представляют собой составы с полностью заполненной А-подрешеткой, где ионы лантана и серебра распределены статистическим образом по А-позициям. Промежуточные составы ($y < x$) представляют собой составы с частично заполненной А-подрешеткой, а остальные позиции в А-подрешетке представляют собой вакансии. Такие дефицитные по серебру составы могут быть получены с улучшенными транспортными характеристиками, так как позволяют использовать высокие температуры спекания без опасности выделения металлического серебра в силу своей большей термодинамической стабильности по сравнению с составами, более богатыми серебром. Вероятно, можно подобрать оптимальное соотношение вакансий лантана и введенных ионов Ag^+ , обеспечивающее наиболее высокие функциональные

параметры полученной керамики.

В верхней части табл. 1 приведены характеристики полностью замещенных образцов ($x = y$), откуда видно, как с ростом x растут критические температуры T_C и T_{MI} , что характерно для легированных манганитов. Это означает (если не учитывать кислородную стехиометрию), что с ростом x в решетке растет количество соседних ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , между которыми осуществляется двойной обмен. Однако дальнейший рост x , как правило, приводит к уменьшению T_C и T_{MI} . Для образцов с $y \leq x$, которых за проявление ферромагнетизма и металлической проводимости одновременно ответственны как вакансии лантана, так и допированные ионы Ag^+ , из полученных данных можно заключить, что какой-либо сильной взаимосвязи между физическими свойствами керамики, с одной стороны, и соотношением x/y в диапазоне 0.5–1.0, с другой, не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что уменьшение содержания серебра частично компенсируется увеличением числа кислородных вакансий.

Небольшая область существования твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ и высокие значения T_C уже при малом допировании можно отнести к тому, что, в отличие от случая, когда допирующим элементом является двухвалентный металл (Ca, Sr, Pb, Ba), при допировании одновалентными ионами Ag^+ для сохранения зарядового баланса требуется, чтобы на каждый введенный ион Ag^+ два иона Mn^{3+} перешли в состояние Mn^{4+} , т.е. область фазовой диаграммы $T-x$ вдоль оси x как бы сжимается в два раза.

Вернемся к обсуждению результатов измерения электросопротивления. Если ситуация с объяснением механизма электропроводности в парамагнитной области более или менее ясна, то в низкотемпературной ферромагнитной фазе ($T < T_C$) зависимость $\rho(T)$ не поддается столь простой и однозначной трактовке, а аппроксимируется выражением, включающим несколько механизмов рассеяния:

$$\rho_{FM}(T) = \rho_0 + AT^2 + BT^{4.5}, \quad (4)$$

где ρ_0 — остаточное сопротивление, член AT^2 обычно приписывают взаимному рассеянию носителей заряда, а член $BT^{4.5}$ обусловлен электрон-магнонными процессами рассеяния [19].

Характерная кривая $\rho(T)$ для образца № 4 с оценкой вкладов от различных механизмов рассеяния приведена на рис. 4. Квадратичный по температуре вклад в сопротивление был обнаружен и для системы La–Sr–Mn–O [20] с коэффициентом $A = (2-4) \cdot 10^{-8}$ Ом·см/К², что значительно меньше наших данных ($A \approx 10^{-6}$ Ом·см/К²). Однако

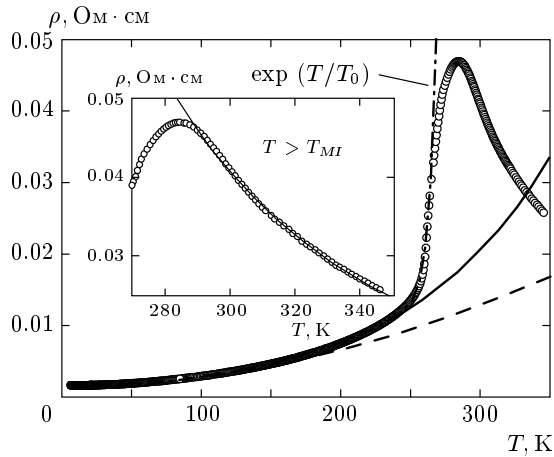


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления для образца $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$. Штриховая линия — сумма двух первых членов выражения (4), сплошная линия учитывает и электрон-магннное взаимодействие. На вставке приведена зависимость $\rho(T)$ в парамагнитной области (сплошная линия соответствует аппроксимации по формуле (2))

маловероятно, что он связан только с межэлектронным взаимодействием: коэффициент A в манганитах на несколько порядков превышает характерные значения A для металлов (в молибдене, например, $A \approx 6 \cdot 10^{-12}$ Ом·см/К² [21]).

Можно предположить, как делают авторы работы [15], обнаружившие при низких температурах аналогичный вклад в сопротивление системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$, что это является следствием наложения двух или нескольких механизмов рассеяния (электрон-электронного, электрон-фононного и т. д.), которые в итоге приводят к наблюдаемому ходу кривой $\rho_{FM}(T)$ ниже $T = 230$ К.

В непосредственной близости к T_C , в интервале 230–284 К, наблюдается резкое возрастание сопротивления с ростом температуры, которое уже не описывается зависимостью вида (4). Формально такое поведение $\rho(T)$ можно описать экспонентой, для объяснения которой трудно подобрать соответствующий микроскопический механизм рассеяния. Качественное объяснение заключается в том, что в выражение для электропроводности, $\sigma = en\mu$, входят подвижность μ и концентрация n носителей заряда, которые в этой области температур вблизи T_C могут иметь резкую температурную зависимость. Можно предположить, что мы имеем дело с двумя независимыми механизмами, приводящими к росту проводимости при понижении температуры: экспоненциальный рост подвижности поляронов за счет ослаб-

ления их рассеяния на магнитных флуктуациях и одновременный рост их количества за счет делокализации при переходе в ферромагнитную фазу. В литературе имеются сведения как об экспоненциальном росте подвижности носителей заряда [22], так и о росте концентрации носителей заряда (уменьшение коэффициента Холла) при переходе в магнитоупорядоченную фазу [23]. Однако это объяснение будет неполным, если не принять во внимание перколяционный механизм проводимости, который наблюдается в окрестности магнитного фазового перехода, когда проводимость при переходе качественно меняется, к примеру, от полупроводниковой (прыжковой, поляронной и т. п.) к металлической. По мере приближения к T_C вначале наблюдается степенная зависимость электрической проводимости (это соответствует гауссовскому режиму флуктуационного поведения проводимости), а затем, при еще большем приближении к T_C , в критической области наблюдается экспоненциальный рост электропроводности. Наглядно возникновение экспоненциальной проводимости можно представить следующим образом. В области гауссовского режима с приближением к T_C флуктуации магнитного параметра порядка усиливаются, т. е. растет концентрация ферромагнитных капель в парамагнитной фазе. В критической области концентрация ферромагнитных капель становится настолько высокой, что они соприкасаются друг с другом с формированием протяженного металлического кластера и начинается смена проводимости от полупроводниковой (прыжковой, поляронной) к металлической. Таким образом, происходит перколяционный фазовый переход флуктуационного типа [24].

Обсудим результаты измерения магниторезистивного эффекта. На основе данных магнитных измерений, а также исходя из высокой электропроводности пленок $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ при низких температурах, в работе [25] был сделан вывод о существовании магнитно-двухфазного состояния в этих пленках, где в ферромагнитной матрице, в которой сосредоточены носители заряда, расположены изолирующие микрообласти, обедненные свободными носителями. Согласно работе [25], объемы ферромагнитной и антиферромагнитной фаз являются соизмеримыми величинами, а при отсутствии перекрытия между ферромагнитными коррелированными областями электрон туннелирует из одной ферромагнитной области в другую со своим спином. Вероятность такого перехода зависит от взаимной ориентации магнитных моментов ферромагнитных коррелированных областей, которая под влиянием магнитного

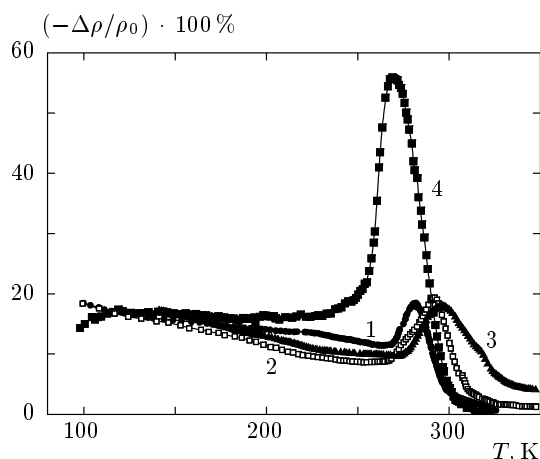


Рис. 5. Магниторезистивный эффект для исследованных образцов. Цифры у кривых — номера образцов в табл. 1; $H = 11$ кЭ

поля H приводит к увеличению вероятности туннелирования, а следовательно, к росту проводимости, т. е. к эффекту КМС. Такой механизм может привести к возникновению в манганитах отрицательного магнитосопротивления при $T \ll T_C$ вплоть до гелиевых температур, и этот эффект суммируется с эффектом КМС вблизи T_C . Более того, с понижением температуры туннельный вклад должен увеличиваться, так как при этом уменьшается вероятность рассеяния туннелирующих носителей на тепловых флуктуациях. В керамическом материале туннелирование также может происходить между отдельными ферромагнитными кристаллитами. Вклады, связанные с магнитно-двухфазным состоянием и границами кристаллитов, суммируются и их трудно разделить в случае керамики.

Из рис. 5 и из табл. 1 видно, что во всех исследованных нами образцах наблюдается эффект КМС, максимум которого находится вблизи комнатной температуры, причем значения магниторезистивного эффекта $|\Delta\rho/\rho_0|$ достигают огромных величин. Так, величина $|\Delta\rho/\rho| \cdot 100\% \approx 57\%$, наблюдаемая для одного из образцов при $T = 270$ К, является рекордной для этой системы, причем это значение достигнуто в относительно небольшом магнитном поле 11 кЭ. Температуры максимумов эффекта КМС примерно совпадают с T_C , но не с T_{MI} , что вообще характерно для этой системы [25].

Обращает на себя внимание большая величина магниторезистивного эффекта при низких температурах вдали от T_C . Более того, для некоторых образцов эффект КМС растет с понижением температу-

ры, что вместе с обнаруженным при гелиевых температурах четко выраженным минимумом электросопротивления в нулевом магнитном поле (см. вставку на рис. 1) требует дополнительных разъяснений. Если наличие эффекта КМС при низких температурах еще можно интерпретировать в рамках модели фазового расслоения [25], то для объяснения наличия минимума в поведении $\rho_{FM}(T)$ требуется учесть еще один дополнительный механизм рассеяния.

Можно предположить, как это делают авторы работы [14] для керамики $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, наличие двух аддитивных механизмов рассеяния, определяющих магниторезистивный эффект в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$: традиционного двойного обменного взаимодействия, имеющего место вблизи T_C и дающего вклад в проводимость через подавление флуктуаций магнитного параметра порядка, и межгранульного спин-поляризованного туннелирования носителей тока, которое было предложено для объяснения магнитосопротивления в гранулированных ферромагнетиках, основанного на туннелировании электронов между двумя ферромагнитно-заряженными гранулами. Механизм возникновения магнитосопротивления следующий. В нулевом магнитном поле ферромагнитные моменты отдельных гранул ориентируются таким образом, что носители заряда на ближайших границах зерен имеют противоположно направленные спины и остаются неподвижными. Такое антиферромагнитное расположение магнитных моментов означает наличие энергетического барьера для носителей заряда на границе между двумя гранулами. С ростом температуры тепловая энергия «размораживает» магнитные моменты соседних гранул, помогая носителям тока перескочить энергетический барьер под действием электрического поля, что приводит к уменьшению сопротивления с ростом температуры (наличие минимума).

Внешнее магнитное поле, ориентируя намагниченность в гранулах вдоль направления магнитного поля, создает тот же эффект, т. е. увеличивает проводимость; при этом минимум в $\rho(T)$ исчезает. Это хорошо изучено на примере $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ [16, рис. 2]. Учитывая, что рост среднего размера гранул подавляет низкотемпературный минимум [4], который в монокристаллах вообще не наблюдается [26], можно утверждать, что своим происхождением этот минимум обязан граничному рассеянию.

Если к механизму, предложенному в работе [25], добавить рассеяние носителей тока на границах зерен, которое сильно зависит от взаимной ориентации намагниченностей в близлежащих гранулах [27], то мы получим достаточно полное представ-

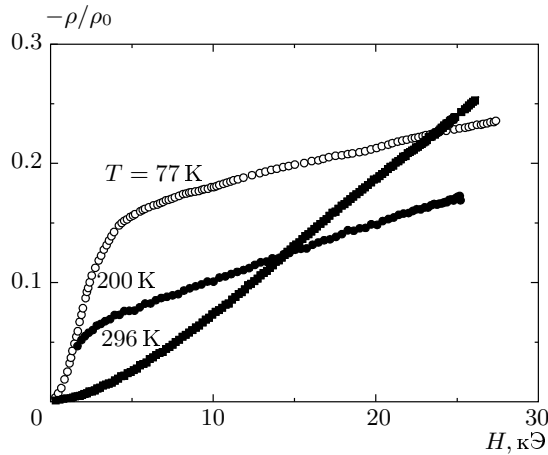


Рис. 6. Зависимость магнитосопротивления от магнитного поля при различных температурах для образца № 2

ление о действующих механизмах рассеяния.

В работе [16] приведено сложное выражение для зависимости $\Delta\rho/\rho_0$ от магнитного поля, учитывающее вклады от различных механизмов, и показано, что зависящий от направления спина механизм туннелирования становится преобладающим при низких температурах, что полностью соответствует нашим экспериментальным данным (см. рис. 5).

Яркой иллюстрацией сказанного выше является характер зависимости магнитосопротивления от магнитного поля при разных температурах, приведенной на рис. 6. При $T = 77$ К основной вклад в $\Delta\rho/\rho_0$ вносит спин-зависимое туннелирование носителей заряда по границам зерен. Этот механизм преимущественно проявляется при низких температурах и очень чувствителен к изменению магнитного поля, т. е. наблюдается резкий рост $|\Delta\rho/\rho_0|$ в малых полях и плавный выход на слабую линейную зависимость $\rho(H)$ с ростом поля (без насыщения даже в сильных магнитных полях). Вблизи T_C , где наблюдается «классический эффект» КМС, гранулы теряют свои преимущественные ориентации магнитных доменов благодаря тепловому движению и вклад от туннелирования стремится к нулю; при этом основной вклад в $|\Delta\rho/\rho_0|$ вносит механизм двойного обмена. В слабых полях $\Delta\rho/\rho_0 \propto H^2$, затем зависимость становится линейной без признаков насыщения в полях до 26 кЭ.

Термоэдс S является сложной функцией многих физических параметров вещества (наличия примесей, зонной структуры, электрон-магнетонного и электрон-фононного взаимодействий и т. д.), поэто-

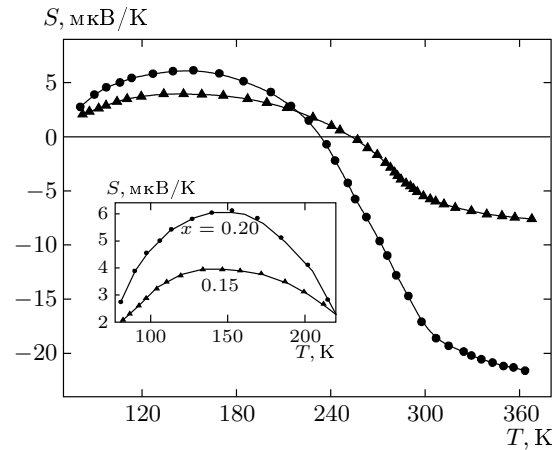


Рис. 7. Температурная зависимость термоэдс полностью замещенных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$

му неудивительно, что отсутствует общепринятая модель для описания поведения $S(H, T)$ в широкой области температур выше и ниже T_C .

Зависимость термоэдс от температуры имеет вид, характерный и для других манганитов аналогичного состава: в низкотемпературной ферромагнитной фазе величина S плавно растет с ростом T , проходит через широкий максимум, затем при переходе в парамагнитную фазу резко убывает с инверсией знака (рис. 7). Знак и характер температурной зависимости термоэдс при $T < T_C$ вполне соответствуют представлениям о дырочной природе носителей заряда в манганитах, однако инверсия знака вблизи T_C говорит о необходимости привлечения более сложной модели, например двухфазной [28].

В парамагнитной области термоэдс, как и электросопротивление, можно описать на основе концепции поляронов малого радиуса, используя выражение Мотта [29]:

$$S_p = \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_S}{k_B T} + \alpha \right), \quad (5)$$

где E_S — энергия активации термоэдс, значения которой приведены в табл. 1, α — коэффициент, зависящий от выбора модели (для поляронов малого радиуса $\alpha < 1$).

В области прыжковой проводимости величины E_p и E_S различаются на энергию активации прыжка W_h [29, 30], т. е. наличие разницы в значениях E_p и E_S является признаком реализации поляронной проводимости в манганитах. Как видно из табл. 1, значения E_p и E_S сильно отличаются друг от друга, зависят от уровня легирования, при этом раз-

Таблица 2.

x	S_0 , мкВ/К	b_1 , мкВ/К ^{5/2}	b_2 , мкВ/К ⁵
0.15	1.5	$17.4 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$
0.20	0.12	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{-9}$

ность $E_p - E_S = W_h$, определяющая энергию связи полярона, практически остается постоянной величиной. Это подтверждает обоснованность привлечения прыжковой поляронной проводимости для интерпретации поведения кинетических коэффициентов в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ в парамагнитной фазе.

Для описания полученных нами результатов по термоэдс в ферромагнитной области мы воспользовались выражением [3]

$$S_{FM}(T) = S_0 + b_1 T^{3/2} + b_2 T^4, \quad (6)$$

где S_0 — значение термоэдс, экстраполированное к $T = 0$ и не имеющее однозначного физического смысла; член $b_1 T^{3/2}$ обусловлен эффектом увлечения электронов магнонами [31], а член $b_2 T^4$ приписывается вкладу от флуктуаций спиновых волн. Наши экспериментальные результаты удовлетворительно описываются этим выражением, причем вклад от магнного увлечения является доминирующим ($b_1 T^{3/2} \gg b_2 T^4$), что видно из табл. 2.

Таким образом, описана технология получения крупнозернистых монофазных керамических образцов манганита $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$. Во всех исследованных образцах наблюдается четкий фазовый переход металл-диэлектрик с температурой перехода T_{MI} , растущей с уровнем легирования. В парамагнитной области поведение зависимостей $\rho(T)$ и $S(T)$ для полностью замещенных образцов укладывается в рамки концепции поляронов малого радиуса с энергией активации, убывающей с ростом концентрации серебра. Электросопротивление в ферромагнитной фазе описывается выражением, включающим несколько механизмов рассеяния: электрон-электронный, электрон-магнный и электрон-примесный.

Обнаруженные низкотемпературный минимум электросопротивления в нулевом магнитном поле и большой магнорезистивный эффект, растущий при понижении температуры, объясняются спин-поляризованным туннелированием носителей тока через границы гранул. Исследование зависимости электросопротивления от магнитного поля при

различных температурах подтверждает данный вывод.

Характер зависимости термоэдс от температуры в ферромагнитной фазе указывает на преобладающую роль магнного увлечения в формировании хода кривой $S(T)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 04-07-90011, 06-02-96612, 06-03-33070-а), Программы Отделения физических наук РАН и Государственного контракта № 02.442.11.7355.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Vergara, R. J. Ortega-Hertogos, V. Madurga et al., Phys. Rev. B **60**, 1127 (1999).
2. W. Zhong, W. Chen, W. P. Ding et al., J. Magn. Magn. Mat. **195**, 112 (1999).
3. S. Das and T. K. Dey, Physica B **381**, 280 (2006).
4. L. Pi, M. Hervieu, A. Maigan, C. Martin, and B. Raveau, Sol. St. Comm. **126**, 229 (2003).
5. Z. M. Wang, T. Tang, Y. P. Wang et al., J. Magn. Magn. Mat. **246**, 254 (2002).
6. T. Tang, K. M. Gu, Q. Q. Cao et al., J. Magn. Magn. Mat. **222**, 110 (2000).
7. Nguyen The Hien and Nguyen Phu Thuy, Physica B **319**, 168 (2002).
8. А. Г. Гамзатов, А. М. Алиев, А. Б. Батдалов и др., Письма в ЖТФ **32**, 16 (2006).
9. Q. Y. Xu, R. P. Wang, and Z. Zhang, Phys. Rev. B **71**, 092401 (2005).
10. J. Li, Q. Huang, Z. W. Li et al., J. Phys.: Condens. Matter **13**, 3419 (2001).
11. Y. H. Huang, C. H. Yan, F. Luo et al., Appl. Phys. Lett. **81**, 76 (2002).
12. V. L. Joseph Joy, P. A. Joy, and S. K. Date, Appl. Phys. Lett. **78**, 3747 (2001).
13. O. Yu. Gorbenko, O. V. Melnikov, A. R. Kaul et al., Mater. Sci. Eng. B **116**, 64 (2005).
14. L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martizen, and X. Obradors, Phys. Rev. B **58**, R14697 (1998).
15. M. Battabyal and T. K. Dey, Physica B **373**, 46 (2006).
16. S. Das and T. K. Dey, Sol. St. Comm. **134**, 837 (2005).

17. D. C. Worledge, G. Jeffrey Snyder, M. R. Beasley et al., *J. Appl. Phys.* **80**, 5158 (1996).
18. M. Bhattabyal and T. K. Dey, *Sol. St. Comm.* **131**, 337 (2004).
19. K. Kubo and N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).
20. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
21. А. Б. Батдалов, Д. Х. Амирханова, С. В. Плющева, *ФТТ* **26**, 446 (1984).
22. Н. И. Солин, В. В. Машкауцан, А. В. Королев и др., *Письма в ЖЭТФ* **77**, 275 (2003).
23. Н. Г. Бебенин, Р. И. Зайнулина, В. В. Машкауцан и др., *ФТТ* **43**, 1482 (2001).
24. Ш. Б. Абдулвагидов, И. К. Камиров, А. А. Алиев и др., *ЖЭТФ* **123**, 857 (2003).
25. Р. В. Демин, О. Ю. Горбенко, А. Р. Кауль и др., *ФТТ* **47**, 2195 (2005).
26. А. Е. Корькин, Д. А. Шулятев, А. А. Арсенов, В. А. Черпанов, *ЖЭТФ* **116**, 671 (1999).
27. M. I. Auslender, E. Rozenberg, A. E. Kar'kin et al., *J. Alloy Comp.* **326**, 81 (2001).
28. Э. Л. Нагаев, *ФТТ* **40**, 2069 (1998).
29. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982).
30. M. Jaime, M. B. Salamon, M. Rubinstein et al., *Phys. Rev. B* **54**, 11914 (1996).
31. P. Mandal, *Phys. Rev. B* **61**, 14675 (2000).