

Двухпиковый характер температурной зависимости электросопротивления перовскитовых манганитов в случае уширенного ферромагнитного перехода

А. И. Товстолыткин, А. Н. Погорельый, С. М. Ковтун

Институт магнетизма НАН Украины, Украина, 252680, г. Киев, пр. Вернадского, 36-б
E-mail: atov@imag.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 9 апреля 1999 г., после переработки 17 июня 1999 г.

В рамках перколяционной модели изучается поведение системы, состоящей из смеси парамагнитной и ферромагнитной фаз, имеющих соответственно полупроводниковый и металлический характер проводимости. Предполагается, что при понижении температуры количество парамагнитной фазы уменьшается по экспоненциальному закону. Рассмотрена эволюция температурного изменения результирующего электросопротивления в зависимости от степени уширения магнитного перехода. Предложено объяснение низкотемпературной резистивной аномалии, наблюдавшейся экспериментально в ряде образцов перовскитовых манганитов.

В рамках перколяційної моделі досліджується поведінка системи, яка складається з суміші парамагнітної та феромагнітної фаз, що мають відповідно напівпровідниковий та металевий характер провідності. Робиться припущення, що із зниженням температури кількість парамагнітної фази зменшується по експоненціальному закону. Розглянуто еволюцію температурної зміни результуючого електроопору в залежності від ступеня розширення магнітного переходу. Запропоновано пояснення низкотемпературної резистивної аномалії, яку було експериментально виявлено в ряді зразків перовскитових манганітів.

PACS: 71.30.+h, 75.50.Dd

Интерес к замещенным манганитам системы $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R — редкоземельный элемент, $A = Ba, Sr, Ca$ и др.) связан как с перспективностью их практического применения в качестве магниторезистивных материалов, так и с необычностью их электрических и магнитных свойств [1,2]. Соединения с $x = 0$ и 1 являются антиферромагнитными изоляторами, однако промежуточные составы ферромагнитны с металлическим характером проводимости ниже температуры Кюри T_C [3,4]. Общими свойствами последних являются наличие пика сопротивления вблизи T_C и колоссального магнитосопротивления (КМС), связанного с подавлением этого пика магнитным полем. Природу ферромагнетизма замещенных манганитов Зинер [5] объяснил на основе введенного им двойного обменного взаимодействия между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . В дальнейшем эта идея была обобщена и математически оформлена в [6,7], однако попытки объяснить в рамках этой

модели ряд эффектов, в том числе эффект КМС, наталкиваются на определенные трудности [8,9]. В работах [8,10,11] свойства перовскитовых манганитов объясняются на основе сильных электрон-фононного и ферромагнитного взаимодействий, приводящих к формированию динамического разделения фаз в форме магнитных поляронов. Идея электронно-примесного разделения фаз и магнитопримесного рассеяния носителей заряда в вырожденных ферромагнитных полупроводниках используется в [9,12,13] для объяснения КМС, однако полного понимания свойств замещенных манганитов к настоящему времени не достигнуто.

В последних работах в некоторых образцах систем $(La,Ce)MnO_3$ и $(La,Sr)MnO_{3-\delta}$, кроме пика вблизи точки Кюри, на температурной зависимости электросопротивления R наблюдался дополнительный низкотемпературный пик [14–16]. Еще раньше похожие зависимости $R(T)$ были получены авторами [17] в поликристаллических об-

разцах $(La,A)(Mn,Cu)O_{3-\delta}$ ($A = Sr, Ba$). В работе [18] низкотемпературный резистивный пик, появляющийся при уменьшении размера гранул в перовските $La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$, был объяснен межгранульным туннелированием, возникающим из-за различных значений температуры Кюри внутри и на поверхности гранул. Авторы работы [15], исследовавшие пленки с одной межзеренной границей (на бикристаллической подложке), двухпиковую зависимость $R(T)$ объясняют пониженным значением T_C в области границы. Однако подобные механизмы оказались несостоятельными при описании поведения эпитаксиальных пленок, исследовавшихся, например, в [19]. Причину появления второго пика, возникающего при уменьшении толщины пленки, авторы [19] понять не смогли. Следует особо подчеркнуть, что во всех случаях, описанных в работах [14–19], ниже точки Кюри не наблюдалось никаких магнитных или структурных особенностей, которые могли бы привести к аномальному поведению электрических свойств. Нами на основе простой феноменологической модели показано, что возникновение низкотемпературной аномалии на зависимости $R(T)$ в перовскитовых манганитах может являться следствием сильного температурного уширения ферромагнитного перехода.

Результаты последних исследований свидетельствуют о том, что в замещенных манганитах парамагнитная и ферромагнитная фазы могут сосуществовать в широком интервале температур ниже точки Кюри [11,14,20,21]. Температурная зависимость доли парамагнитной фазы ($T \leq T_C$), экспериментально полученная в результате изучения мессбауэровских спектров, приведена в работах [21,22] для некоторых манганитов, содержащих Са. Анализ имеющихся данных подтверждает, что магнитный переход может растягиваться до самых низких температур (в образцах, исследованных в [21], и при $T/T_C = 0,4$ доля немагнитной фазы составляет около 20%), даже в области абсолютного нуля часть образца может оставаться парамагнитной [17–19]. Характерной чертой КМС-манганитов является сильная зависимость их электрических свойств от магнитного состояния: ферромагнитная фаза имеет металлический характер проводимости ($dR/dT > 0$), а парамагнитная — полупроводниковый ($dR/dT < 0$) [10,11,21,23]. Принимая во внимание противоположную направленность зависимостей $R(T)$ в каждой из фаз, результирующее сопротивление в режиме сосуществования двух фаз может иметь довольно сложный характер, что и наблюдается в некоторых экспериментах [14–19].

Рассмотрим поведение двухфазной системы, состоящей из смеси парамагнитной и ферромагнитной фаз, имеющих различный характер проводимости. Обозначим удельное сопротивление материала в первой из фаз R_p , во второй — R_f . Предположим, что концентрация каждой из фаз (соответственно, φ_p и φ_f) является функцией температуры и обе фазы сосуществуют в определенном температурном интервале ниже T_C ($\varphi_p + \varphi_f = 1$). Задавшись конкретным видом кривых $R_p(T)$ и $R_f(T)$, проследим за эволюцией температурной зависимости результирующего электросопротивления системы при изменении параметров $\varphi_p(T)$ или $\varphi_f(T)$.

Анализ обширного экспериментального материала [3,17,24,25] показывает, что температурное изменение сопротивления ферромагнитной фазы в каждом из конкретных случаев может описываться различными функциями (от степенной до экспоненциальной) и, казалось бы, универсального вида $R_f(T)$ не существует. Однако исследования, проведенные в работе [23] на образцах объемных поликристаллов и монокристаллов, а также на хорошо отоженных поликристаллических тонких пленках замещенных манганитов, показывают, что во всех случаях сопротивление ферромагнитной фазы R_f с достаточно хорошей точностью может быть записано в виде

$$R_f = B + Ct^2, \quad (1)$$

что, вероятно, отражает сильную электронную корреляцию в данных материалах (t — температура, нормированная на T_C ; B и C — константы). Такая же формула для $R_f(T)$ получена в [3] для монокристаллов системы $La_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Тщательное экспериментальное изучение электрических свойств пленок и объемных образцов $La_{0,67}A_{0,33}MnO_3$ ($A = Ca, Sr$) в широком температурном интервале выше точки Кюри (до 1200 К) было проведено в [23,26]. Авторы этих работ анализировали степень применимости различных моделей (прыжковая проводимость с переменной длиной перемещения (variable range hopping), полупроводниковый характер проводимости, прыжковая проводимость малого полярона (small polaron hopping) в адиабатическом и неадиабатическом приближениях) при исследовании электросопротивления парамагнитной фазы данных материалов. Было показано, что зависимость R_p от температуры лучше всего описывается формулой

$$R_p = At \exp(E/t), \quad (2)$$

соответствующей прыжковой проводимости малого полярона в адиабатическом приближении (E — энергия активации полярона; A — константа).

Измерения температурной зависимости объемной доли парамагнитной фазы φ_p проведены в [21,22] методом мессбауэровской спектроскопии для образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,2; 0,3$). Некоторые косвенные данные, например, для образцов в [27] можно получить, сравнивая температурные зависимости намагниченностей эпитаксиальной и поликристаллической пленок, имеющих одинаковый состав и приготовленных в идентичных условиях, но на различных подложках. Предполагая, что в эпитаксиальной пленке доля ферромагнитной фазы ниже T_C составляет 100%, из отношения намагниченностей рассматриваемых образцов можем оценить соотношение количеств φ_p и φ_f в поликристаллической пленке. Аналогичную процедуру можно проделать и для образцов, исследованных в [19]. Проведенный нами анализ кривых $\varphi_p(T)$, полученных из работ [17–19,21,22,27], показал, что в рассматриваемых случаях не существует единой формулы для описания температурной зависимости соотношения количеств парамагнитной и ферромагнитной фаз. Однако мы обнаружили, что вероятность появления низкотемпературного пика на кривой $R(T)$ увеличивается с расширением температурного интервала сосуществования двух фаз. Простейшей функцией, позволяющей варьировать ширину такого интервала с помощью одной переменной, является экспоненциальная. В дальнейшем для расчетов доля парамагнитной фазы φ_p предполагается равной

$$\begin{aligned} \varphi_p &= 1, & (t > 1), \\ \varphi_p &= \exp[(t-1)/d], & (t \leq 1), \end{aligned} \quad (3)$$

где параметр d характеризует ширину перехода. Следует отметить, что полученные из [17,18,21,27] значения φ_p не обращаются в нуль даже при самых низких температурах, поэтому теоретическое рассмотрение должно охватить как случаи с $d < 1$, так и с $d \geq 1$.

Полное сопротивление системы R рассчитывалось по формуле из работы [28] для двухфазной системы, которая была преобразована следующим образом:

$$\frac{\varphi_p (R^{1/g} - R_p^{1/g})}{(R^{1/g} + KR_p^{1/g})} + \frac{(1 - \varphi_p)(R^{1/g} - R_f^{1/g})}{(R^{1/g} + KR_f^{1/g})} = 0, \quad (4)$$

где

$$K = \frac{\varphi_p^c}{(1 - \varphi_p^c)}.$$

При этом должно выполняться условие

$$R_f \ll R_p. \quad (5)$$

Под φ_p^c подразумевается критическая объемная доля высокоомной (в данном случае парамагнитной) фазы. Значение g определяется морфологией системы и является функцией φ_p^c и эффективного коэффициента размагничивания L [28]:

$$g = \frac{\varphi_p^c}{(1 - L)}.$$

Мы производили все расчеты, рассматривая сферически-симметричный случай и принимая $L = 1/3$. Критическая объемная доля металлической фазы φ_f^c , при которой происходит перколяция, принималась равной 0,16, что согласуется с экспериментальными результатами и теоретическим анализом поведения КМС-манганитов [29]. Соответствующее критическое значение для парамагнитной (высокоомной) фазы в этом случае равно $\varphi_p^c = 1 - \varphi_f^c = 0,84$. Такой выбор φ_p^c и L дает $g = 1,26$ и $K = 5,25$ в уравнении (4).

На рис. 1 приведены рассчитанные по формулам (1)–(4) температурные зависимости количества парамагнитной фазы φ_p и результирующего сопротивления R двухфазной системы для ряда значений параметра d при следующих коэффициентах, входящих в уравнения (1), (2):

$$B = C = 10^{-4}, A = 1, E = 3.$$

Такие коэффициенты выбраны нами, с одной стороны, исходя из анализа работ [14,23,26], а с другой — принимая во внимание ограничение, накладываемое неравенством (5) на функции R_p и R_f .

Как хорошо видно на рис. 1,б, первоначальный рост d приводит к уширению резистивного перехода, однако начиная с $d \cong 3,2$ на зависимости $R(t)$ формируется второй пик в низкотемпературной области. Дальнейшее увеличение d сопровождается резким ростом низкотемпературного пика и при $d \geq 4,2$ в окрестности точки Кюри ($t = 1$) имеется только незначительная особенность, экспериментальное обнаружение которой может быть проблематичным. В таких случаях к трактовке экспериментальных результатов и к сопоставлению резистивных данных с магнитными необходимо подходить с большой осторожностью.

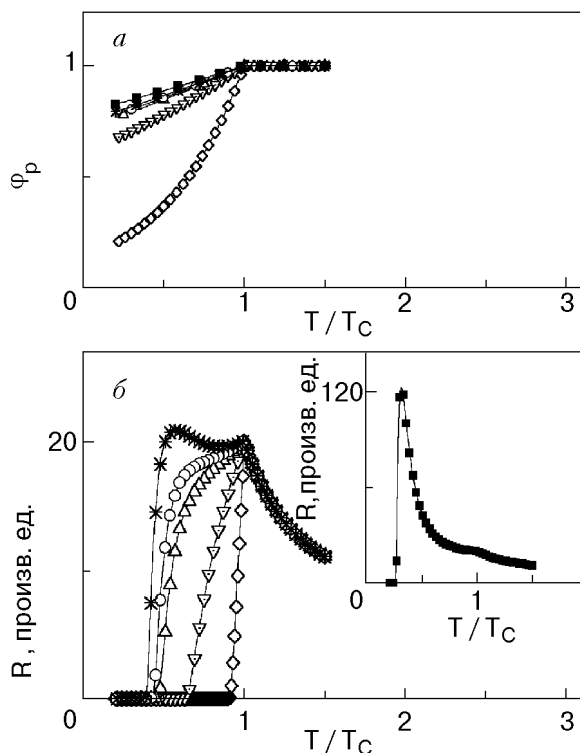


Рис. 1. Температурные зависимости количества парамагнитной фазы φ_p (а) и электросопротивления R (б) в двухфазной системе при различных значениях параметра d : 0,5 (\diamond); 2,0 (∇); 3,0 (Δ); 3,2 (\circ); 3,45 ($*$); 4,2 (\blacksquare).

Следует отметить, что сильное температурное уширение магнитного перехода — явление, встречающееся довольно часто в замещенных манганитах. Причиной его, по-видимому, служит как конкуренция различных видов взаимодействия, характерных для данных материалов [3,10,11], так и сильная зависимость магнитных свойств от микроструктуры, механических напряжений, степени беспорядка и химических неоднородностей [23]. Также необходимо указать, что корректное определение температуры Кюри в таких случаях может вызывать некоторые затруднения, о чем сообщалось, в частности, в [30]. Экспериментально сильно уширенные переходы наблюдались различными методами в [11,14,17,21,30]. Показательными в отношении темы данного исследования являются результаты работ [17,19,27], в которых явно прослеживается корреляция между уширением магнитного перехода и возникновением низкотемпературной резистивной аномалии.

Таким образом, нами проведен анализ электрических свойств системы, состоящей из парамагнитной и ферромагнитной фаз, имеющих различный характер проводимости и сосуществующих в широком интервале температур. Показано, что, несмотря на монотонное изменение магнитных и

электрических характеристик каждой из фаз, результирующее сопротивление может проявлять ряд аномалий в области сосуществования фаз. Приведены данные, свидетельствующие о возможности реализации такой ситуации в замещенных манганитах.

Авторы выражают благодарность А. Я. Вовку за плодотворные дискуссии по теме данной работы. Работа выполнена при частичной поддержке U. S. Civilian Research & Development Foundation (CRDF), project No. UP1-370.

1. R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
2. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
3. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, T. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
4. А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, В. Д. Травкин, С. П. Лебедев, А. Пименов, А. Лоидл, А. М. Балбашов, *Письма в ЖЭТФ* **68**, 331 (1998).
5. C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
6. P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
7. P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
8. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
9. Э. Л. Нараев, *УФН* **166**, 833 (1996).
10. M. R. Ibarra and J. M. De Teresa, *J. Magn. Magn. Mat.* **177-181**, 846 (1998).
11. W. Archibald, J. -S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B53**, 14445 (1996).
12. Э. Л. Нараев, *УФН* **168**, 917 (1998).
13. В. Н. Криворучко, *ФНТ* **22**, 1047 (1996).
14. P. Mandal and S. Das, *Phys. Rev.* **B56**, 15073 (1997).
15. K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, H.-G. Schmidt, and E. Steinbeiß, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2506 (1998).
16. A. N. Pogorilyi, N. A. Belous, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous, and O. Z. Yanchevski, *ФНТ* **25**, 97 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 74 (1999)].
17. Yi Tang, I. Shaltout, R. Braunstein, R. v. Helmolt, L. Haupt, and K. Bärner, *Phys. Status Solidi (b)* **182**, 509 (1994).
18. N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, and Y. Du, *Phys. Rev.* **B56**, 8138 (1997).
19. M. Izumi, Y. Konishi, T. Nishihara, S. Hayashi, M. Shinohara, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2497 (1998).
20. М. К. Губкин, А. В. Залесский, В. Г. Кривенко, Т. М. Перекалина, Т. А. Химич, В. А. Чубаренко, *Письма в ЖЭТФ* **60**, 56 (1994).
21. V. Chechersky, A. Nath, H. Ju, and R. L. Greene, *ФНТ* **23**, 727 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 536 (1997)].
22. A. Simopoulos, G. Kallias, E. Devlin, I. Panagiotopoulos, and M. Pissas, *J. Magn. Magn. Mat.* **177-181**, 860 (1998).
23. G. J. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M. R. Beasley, and T. H. Geballe, *Phys. Rev.* **B53**, 14434 (1996).
24. M. Rubinstein, D. J. Gillespie, J. E. Snyder, and T. M. Tritt, *Phys. Rev.* **B56**, 5412 (1997).
25. С. И. Харцев, В. Н. Криворучко, В. П. Пащенко, *ФНТ* **23**, 841 (1997)

-
26. D. C. Worledge, G. J. Snyder, M. R. Beasley, T. H. Geballe, R. Hiskes, and S. DiCarolis, *J. Appl. Phys.* **80**, 5158 (1996).
 27. C. C. Chen and A. de Lozanne, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3950 (1998).
 28. D. S. McLachlan, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 865 (1987).
 29. Л. П. Горьков, *УФН* **168**, 665 (1998).
 30. J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, and S. D. Bader, *Phys. Rev.* **B54**, 6172 (1996).

Double-peak character of the temperature dependence of electric resistance of perovskite manganites in the case of broadened ferromagnetic transition

A. I. Tovstolytkin, A. N. Pogorilyi, and S. M. Kovtun

The behaviour of a system consisting of a mixture of paramagnetic semiconducting and ferromagnetic metallic phases has been examined within the framework of the percolation model. On a temperature decrease below the Curie point, the fraction of the paramagnetic phase is assumed to be reduced according to the exponential law. The evolution of the temperature change in the resulting electric resistance as a function of the degree of magnetic transition broadening has been considered. An explanation for the low-temperature resistive anomaly that was observed experimentally in a number of perovskite manganite samples has been offered.