

## Гистерезис магнитосопротивления в гранулярном $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при низких температурах

© К.А. Шайхутдинов\*, С.В. Семенов\*\*\*, Д.А. Балаев\*, М.И. Петров\*, Н.В. Волков\*\*,\*\*

\* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

\*\* Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: dir@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 9 июля 2008 г.)

В окончательной редакции 3 сентября 2008 г.)

Экспериментально исследованы магниторезистивные свойства гранулярного  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  в широком интервале температур и магнитных полей. Основное внимание уделено аномально большому гистерезису магнитосопротивления в области низких температур ( $T = 4.2\text{ K}$ ). Наблюдаемый вид  $\rho(H)$  качественно может быть объяснен эффектами спин-зависимого туннелирования электронов через диэлектрические границы проводящих гранул, имеющих широкую функцию распределения по величине магнитных моментов.

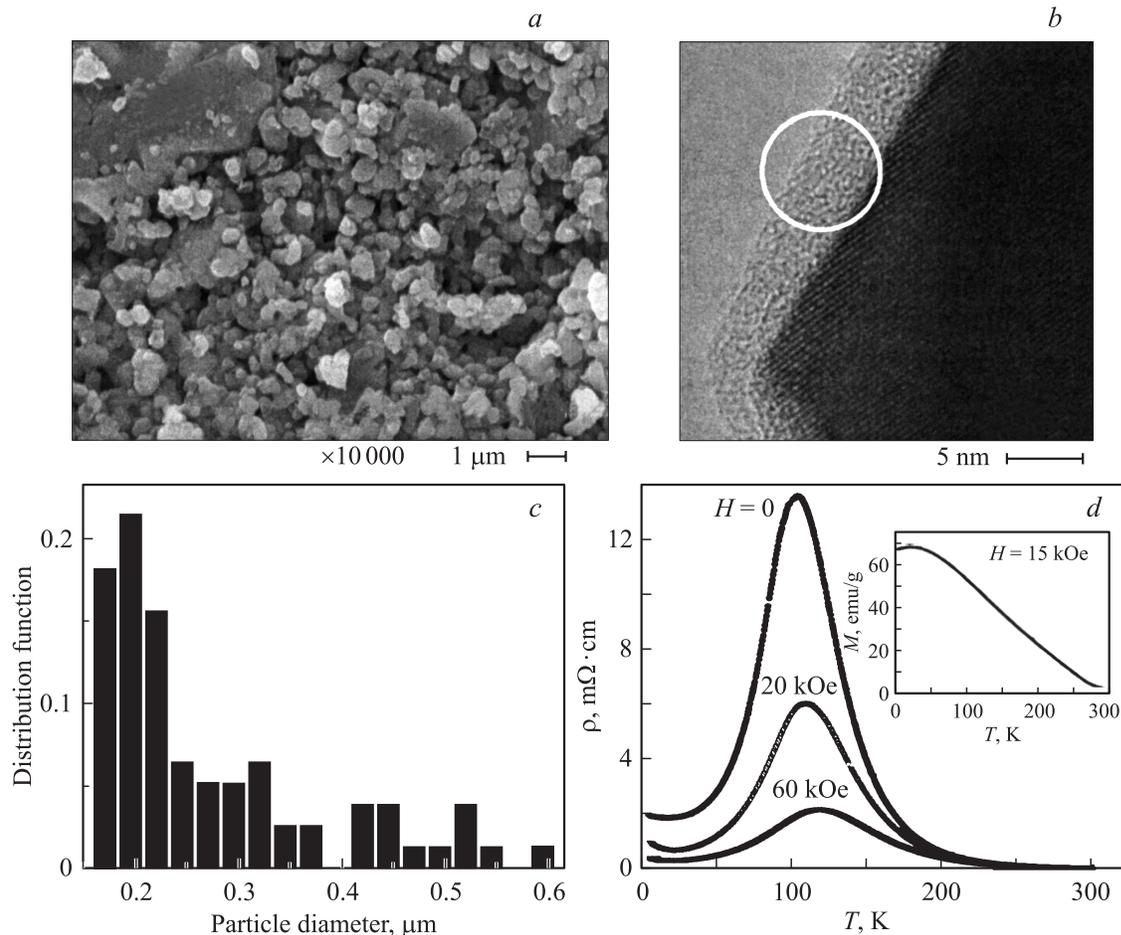
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-02-00259а, конкурса молодежных проектов СФУ (проект № 6).

PACS: 72.25-b, 75.47-m

Общеизвестно, что соединения манганитов лантана  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  ( $R$  — трехвалентные редкоземельные ионы, например  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $A$  — двухвалентные ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) в виде монокристаллов, тонких пленок и поликристаллов обладают эффектом колоссального магнитосопротивления, что делает эти материалы перспективными для изучения и практического применения. В случае оптимально допированных монокристаллов  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  эффект максимального магнитосопротивления достигается вблизи температуры Кюри  $T_C$ , совпадающей с температурой перехода металл–диэлектрик  $T_p$ , при этом максимальный магниторезистивный (MR) эффект достигается в магнитных полях величиной в несколько тесла. В случае поликристаллических образцов  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  эффект максимального магнитосопротивления может наблюдаться ниже температуры магнитного фазового перехода и зависеть от множества факторов, таких как размер гранул, наличие примесей, технология приготовления и т.д. [1]. Кроме того, гранулярная структура материала приводит к тому, что существенным, а порой и решающим механизмом, определяющим магнитотранспортные свойства поликристаллических соединений  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ , является туннелирование спин-поляризованных электронов через межгранулярные диэлектрические границы, при этом значительное магнитосопротивление будет наблюдаться в полях порядка 1 Т и менее ниже  $T_C$  [2,3]. В связи с вышеуказанными обстоятельствами основной целью настоящей работы было исследование эффектов спин-поляризованного транспорта при туннелировании носителей тока через межгранулярные границы в  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  и их связи с транспортными свойствами гранулярного  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  в области низких температур.

Поликристаллический  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  был приготовлен из высокочистых реагентов  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MnO}_2$  по стандартной методике твердофазного синтеза. Конечный синтез проходил 24 h при  $800^\circ\text{C}$ . Рентгеноструктурные исследования показали, что образец имеет перовскитоподобную структуру, посторонних включений обнаружено не было. На рис. 1 представлены результаты исследования микроструктуры образцов: на рис. 1, а, с помощью электронного сканирующего микроскопа (SEM), а на рис. 1, b — просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ). Оказалось, что гранулы  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  имеют форму, близкую к сферической, средний размер гранул  $\sim 200\text{ nm}$ . Функция распределения по размерам гранул в  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  представлена на рис. 1, c. Просвечивающая микроскопия высокого разрешения одиночной гранулы показала, что внутренняя часть гранулы представляет собой монокристалл  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , а внешняя оболочка, толщина которой составляет  $\sim 5\text{ nm}$ , является аморфной (рис. 1, b). Данная оболочка является диэлектрической и немагнитной или слабо антиферромагнитной [3,4] и формирует потенциальные барьеры между соседними гранулами. Таким образом, микроструктурные и рентгеноструктурные исследования поликристаллического  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  указывают на то, что в образце при температурах ниже  $T_C$  формируется развитая сеть туннельных контактов, состоящая из проводящей сердцевинки гранул и непроводящих оболочек. Тем самым можно ожидать, что транспортные свойства такой сети будут определяться туннелированием спин-поляризованных электронов через потенциальные барьеры.

Измерения магнитотранспортных свойств  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  проводились стандартным четырехзондовым методом в полях до 60 кОе. Измерения



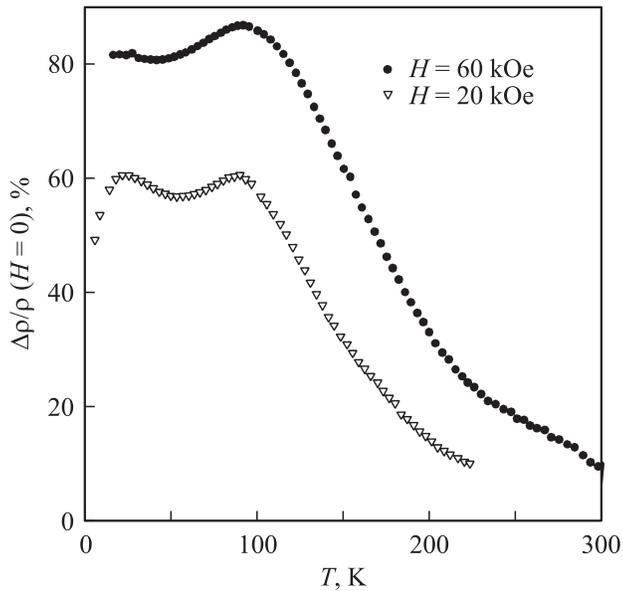
**Рис. 1.** *a)* SEM-изображение поликристаллического  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *b)* ТЕМ-изображение одиночной гранулы. *c)* Функция распределения по размерам гранул, полученная из анализа SEM-изображений. *d)* Зависимости  $\rho(T)$   $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , измеренные при различных значениях внешнего магнитного поля  $H$ . На вставке — зависимость  $M(T)$   $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  осуществлялись на вибрационном магнитометре в режиме отогрева образца.

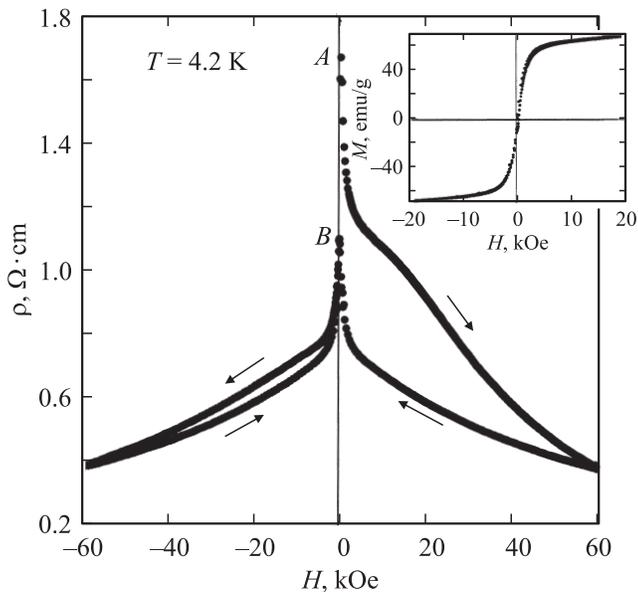
На рис. 1, *d* приведены температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$   $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , измеренные в полях  $H = 0, 20$  и  $60$  kOe; на вставке к рис. 1, *d* представлена температурная зависимость намагниченности  $M(T)$ . Известно, что магнитные и транспортные свойства монокристаллических и поликристаллических образцов мanganитов могут существенно различаться, что и наблюдается в нашем случае. Видно сильное различие температур Кюри  $T_C$  и температуры перехода металл–диэлектрик  $T_p$  ( $\approx 110$  K при  $H = 0$ ), которые в случае монокристаллов оказываются практически совпадающими. В области низких температур зависимости  $\rho(T)$  имеют четко выраженный минимум, после которого наблюдается увеличение электросопротивления по мере понижения температуры. Значения МР-эффекта, вычисленного для различных значений магнитного поля  $H$ , приведены на рис. 2. Видно, что величина  $\Delta\rho/\rho(H = 0)$  в области низких температур сравнима с таковой в районе перехода металл–диэлектрик. Плавный

ход зависимости  $M(T)$  до температуры Кюри, возможно, связан с различием в размерах кристаллитов, что приводит к существованию функции распределения по  $T_C$  в образце. Наличие максимума на кривой  $M(T)$  при температуре  $T_N \approx 25$  K указывает на возможное существование в образце антиферромагнитной фазы, которая может соответствовать материалу внешней оболочки гранул, обедненной по кислороду [4], что приводит к изменению зарядовых состояний ионов марганца.

На рис. 3 представлена зависимость  $\rho(H)$  исследуемого образца, измеренная при  $T = 4.2$  K, а на вставке к рис. 3 — зависимость  $M(H)$ , полученная при той же температуре. Видно, что зависимость  $\rho(H)$  обладает гистерезисом, направления циклирования по магнитному полю указаны стрелками. Первоначальный ход кривой  $\rho(H)$  из немагнитного состояния (точка А,  $\rho(H \uparrow = 0)$ ), характеризуется значительным магнитосопротивлением в слабых магнитных полях, т.е. в поле  $\sim 3$  kOe величина МР-эффекта составляет  $\approx 40\%$  от МР-эффекта в 60 kOe, в больших полях сопротивление плавно уменьшается. При уменьшении поля от 60 kOe до 0 сопротивление  $\rho(H)$  демонстрирует значительный



**Рис. 2.** Температурная зависимость магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho(H=0)$   $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .



**Рис. 3.** Зависимость  $\rho(H)$   $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  при  $T = 4.2\text{ K}$ . На вставке — зависимость  $M(H)$   $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  при той же температуре.

гистерезис, при этом значение  $\rho(H \uparrow=0)$ , точка *B*, существенно меньше, чем исходное значение  $\rho(H \uparrow=0)$ . Далее при циклировании по магнитному полю зависимость  $\rho(H)$  обладает незначительным гистерезисом. Максимальное сопротивление  $\rho(H \uparrow=0)$  достигается только после отогрева образца. Отметим, что гистерезис намагниченности  $M(H)$  (вставка к рис. 3) незначителен, что типично для поликристаллических образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

Такое гистерезисное поведение  $\rho(H)$  качественно может быть объяснено процессами спин-зависимого туннелирования электронов через межгранульные границы в  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Действительно, по данным электронной микроскопии средний размер гранул составляет  $\sim 200\text{ nm}$ , при этом функция распределения по размерам имеет типичный вид гауссового распределения. С другой стороны, толщина диэлектрической оболочки ( $\sim 5\text{ nm}$ ), окружающей каждую гранулу, определяется технологией приготовления и, вероятнее всего, одинакова для всех гранул. Таким образом, при такой толщине диэлектрического барьера в образце существуют ферромагнитные гранулы разного размера с различной коэрцитивной силой [1]. Поскольку толщины диэлектрических барьеров в образце одинаковы, так же как и проводящие свойства сердцевин гранул, транспортный ток, протекая по сети туннельных переходов, с равной вероятностью будет протекать по гранулам разного размера. В этом случае можно качественно объяснить наблюдаемый гистерезис  $\rho(H)$ . В ненамагниченном состоянии магнитные моменты отдельных гранул ориентированы хаотически, что определяет максимальную величину общего сопротивления сети туннельных контактов. При приложении внешнего магнитного поля  $H$  в слабых магнитных полях до  $\sim 3\text{ kOe}$  основной вклад в намагниченность (см. вставку к рис. 3) и в магнитосопротивление вносят гранулы большого размера. Далее происходит ориентирование по полю магнитных моментов гранул меньшего размера, что соответствует участку с плавным падением сопротивления. При уменьшении внешнего поля  $H$  до 0 значение  $\rho(H \downarrow=0)$  оказывается меньше, чем  $\rho(H \uparrow=0)$ , поскольку магнитные моменты гранул большого размера остаются сонаправленными. Дальнейший незначительный гистерезис определяется процессами перемагничивания гранул меньшего размера.

Таким образом, наблюдаемая гистерезисная особенность  $\rho(H)$   $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  объясняется процессами спин-зависимого туннелирования носителей через диэлектрические границы проводящих гранул, обладающих функцией распределения по величине магнитного момента.

## Список литературы

- [1] P. Dey, T.K. Nath. Phys. Rev. B **73**, 214 425 (2006).
- [2] J.H. Miao, S.L. Yuan, X. Xiao, G.M. Ren, G.Q. Yu, Y.Q. Wang, S.Y. Yin. J. Appl. Phys. **101**, 034 904 (2007).
- [3] N.V. Volkov, E.V. Eremin, K.A. Shaykhutdinov, V.S. Tsikalov, M.I. Petrov, D.A. Balaev, S.V. Semenov. J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 015 004 (2008).
- [4] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, A. Asamitsu, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **79**, 3234 (1997).