

Роль поверхностных явлений в магнитосопротивлении поликристаллических манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

© Н.И. Солин, А.А. Самохвалов, С.В. Наумов

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: magsemi@ifm.e-burg.su

(Поступила в Редакцию 25 марта 1998 г.)

Исследованиями на постоянном токе электро- и магнитосопротивлений в зависимости от температуры, напряженностей магнитного и электрического полей, а также исследованиями сверхвысокочастотного (СВЧ) поверхностного электросопротивления показано, что электро- и магнитосопротивления поликристаллов манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.3$) на постоянном токе определяются поверхностными свойствами межгранульных границ. Обнаружено сильное (в десятки раз) уменьшение электросопротивления на постоянном токе при сравнительно малой напряженности электрического поля ($E \cong 100 \text{ V/cm}$). Оценены значения внутреннего электросопротивления гранул, толщина контактного слоя, зависящая от температуры и напряженности магнитного поля, а также значения потенциального барьера между границами раздела поверхностный слой — внутренний слой гранулы.

В полупроводниках и ферритах ясно различают эффекты, происходящие в объеме исследуемого образца, и явления, связанные со свойствами его поверхности или границы раздела веществ различной природы [1–4]. Особенно велика роль поверхности в электрических свойствах поликристаллов, на которых проведено большинство исследований в манганитах со структурой перовскита, обнаруживающих колоссальное магнитосопротивление (CMR) [5].

В настоящее время роль границы и поверхностных явлений в природе CMR манганитов фактически не выяснена. Сравнительные исследования на поли- и монокристаллах обнаруживают такое влияние. Поликристаллы показывают более значительную величину магнитосопротивления (MR) и в более широкой области температур, чем монокристаллы [6,7]. С увеличением размера гранул электросопротивление ρ_0 поликристаллической пленки манганитов приближается к значению ρ_0 монокристаллической пленки [7]. Значение электросопротивления внутри гранул может быть оценено из измерений микроволнового поверхностного сопротивления R_s поликристалла индукционным методом [8]. Однако измерения R_s манганитов [9,10] носили качественный характер, и потому внутренние свойства гранул и свойства поверхностного (интерфейсного) слоя между гранулами не могли быть определены.

1. Методика и образцы

В данной работе сообщаются некоторые результаты исследований электросопротивления ρ_0 и магнитосопротивления $\text{MR} = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$ на постоянном токе поликристаллических манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x = 0-0.3$) в зависимости от температуры и от напряженности электрического поля, а также их поверхностного сопротивления R_s на частотах 9 и 32 GHz в температурном интервале 77–300 K и в

магнитных полях H до 1.8 T. Образцы были приготовлены методом твердофазной реакции при $T = 1200^\circ\text{C}$ и по данным рентгеновских исследований были однофазными. По измерениям магнитной восприимчивости χ_{ac} при 1 kHz в слабых магнитных полях все образцы обладали магнитным упорядочением ниже температуры Кюри $T_C = 160-215 \text{ K}$ в зависимости от концентрации x кальция.

Измерения ρ_0 на постоянном токе, в том числе в сильных (импульсных) электрических полях, проведены стандартным четырехконтактным методом. Для определения R_s полированная пластина с толщиной t и поверхность S помещалась в пучность СВЧ-магнитного поля h проходного резонатора [8]. Резонансная частота ω и полоса пропускания $\delta\omega$ резонатора с магнитным материалом определяются кроме электросопротивления [8] влиянием комплексной магнитной проницаемости $\mu = \mu' + i\mu''$ [11]. Следуя [3,8,11], можно показать, что для $\tau = t/\delta \gg 1$

$$(\delta\omega^L - \delta\omega^0)/\omega^0 = R_s C_1/V_r + \mu'' 2\delta S C_2/V_r, \quad (1)$$

$$(\omega^L - \omega^0)/\omega^0 = (V_s - 2\delta S)C_3/V_r - (\mu' - 1)2\delta S C_4/V_r. \quad (2)$$

Для произвольного τ , в том числе для $\tau \leq 1$, и без учета магнитных потерь

$$(\delta\omega^L - \delta\omega^0)/\omega^0 = 2(V_s/V_r)$$

$$\times (1/\tau)(\text{sh } \tau - \sin \tau)/(\text{ch } \tau + \cos \tau). \quad (3)$$

Здесь $R_s = \rho_{mw}/\delta$, $\delta = \sqrt{2\rho_{mw}/\omega\mu}$ — глубина скин-слоя, V_s и V_r — объемы образца и резонатора, C_1-C_4 — некоторые постоянные, индексы 0 и L относятся к параметрам пустого и нагруженного с образцом резонатора. Измерениями при разных частотах, а также при продольном намагничивании ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$) мы оценивали вклады магнитных потерь. Значения микроволнового электросопротивления ρ_{mw} определялись из R_s (1) и уточнялись из (3) с измерениями на образцах с разной толщиной. Из (2) оценивалась глубина скин-слоя и тем самым дополнительно контролировались результаты измерений ρ_{mw} .

2. Результаты

Исследованные кристаллы на постоянном токе имели типичные для манганитов свойства (рис. 1): максимум ρ_0 и пик отрицательного магнитосопротивления MR (до -0.5 в магнитном поле $H = 1.8$ Т) около T_C . Температурные зависимости ρ_{mw} и ρ_0 приблизительно одинаковы: полупроводниковый ход температурной зависимости в парамагнитной области и металлический в ферромагнитной области температур. Однако значения ρ_{mw} были на 2–3 порядка меньше соответствующих значений ρ_0 на постоянном токе. Отметим резкое уменьшение ρ_{mw} около T_C , а также то, что в парамагнитной области энергия активации на СВЧ примерно на 0.05 eV меньше, чем на постоянном токе: 0.11 и 0.16 eV соответственно. Значения $\rho_{mw}(T)$ на 9 и 32 GHz (кривые 4 и 5) приблизительно одинаковы в парамагнитной области, но сильно различаются ниже T_C . Видно, что значения ρ_{mw} малы ($\cong 0.3$ – 0.8 мОм·см при 77 К на 32 GHz) и приблизительно совпадают со значениями ρ_0 монокристаллической пленки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [7]. Отметим, что характер качественных изменений $R_s(T)$ [10] проводящих перовскитов хорошо согласуется с нашими количественными данными в отличие от R_s для слабопроводящих образцов. Объяснение кажущейся "инверсии" $R_s(\rho)$ для слабопроводящих образцов, о которой сообщалось в [10], следует из выражения (3): при $\tau \gg 1$ $R_s \sim (\delta\omega^L - \delta\omega^0)$, а при $\tau \ll 1$ $R_s \sim (\delta\omega^L - \delta\omega^0)^{-1/2}$.

Исследования ρ_{mw} (в зависимости от размеров и положения образца в резонаторе, магнитного поля) и оценки позволяют предположить, что приведенные значения ρ_{mw} завышены, особенно на 9 GHz, из-за близости к частоте естественного ферромагнитного резонанса [12], максимальная частота которого $\omega_{\max} \cong 10$ GHz может быть оценена из намагниченности насыщения исследованных

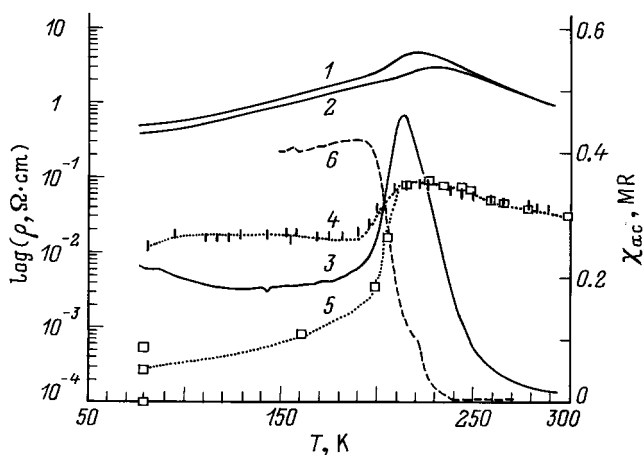


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления в магнитном поле 0.005 (1) и 1.6 Т (2), магнитосопротивления MR (3) на постоянном токе, электросопротивления на частоте 9 (4), 32 GHz (5) и магнитной восприимчивости χ_{ac} при 1 kHz (в относительных единицах) (6) поликристалла $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

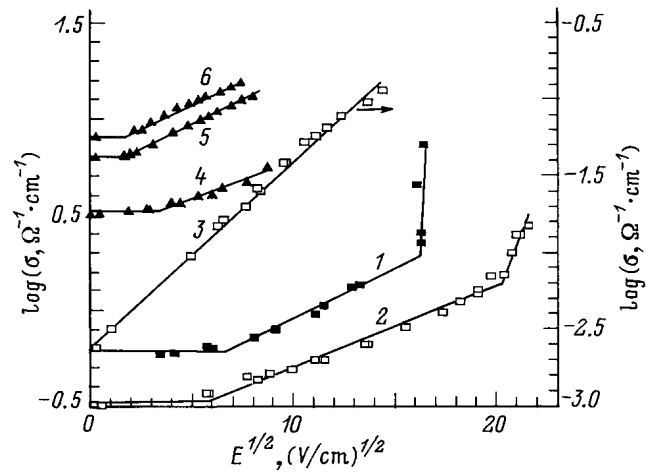


Рис. 2. Зависимости электропроводности поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ от напряженности электрического поля при 285 (1, 2, 4) и 77 К (3, 5, 6) для образцов с $x = 0$ (1), 0.1 (2, 3) и 0.3 (4–6) при $H = 0$ (1–5) и 1.7 Т (6).

кристаллов. В манганитах мы обнаружили аналогичные приведенным в [9] изменения СВЧ-поглощения в зависимости от магнитного поля. Но пока мы не уверены, что это следствие проявления CMR, а не магнитных потерь, так как изменения $\omega(H)$ из (2) не согласуются с предполагаемым изменением $R_s(H)$, определенным из (1). Исследования $R_s(H)$ в магнитных полях 3–5 Т могут разрешить эту проблему.

Таким образом, наши данные показывают, что в исследованных поликристаллах значения ρ_0 и MR на постоянном токе полностью определяются только их межгранульными свойствами. Проведенные нами исследования электросопротивления поликристаллических манганитов в зависимости от напряженности электрического поля позволяют определить некоторые параметры межгранульных взаимодействий.

Согласно Френкелю [13], в полупроводниках электрическое поле с напряженностью E уменьшает энергию активации E_a на величину

$$\Delta U = 2e\sqrt{2eE/\varepsilon_e}, \quad (4)$$

вследствие чего электропроводность $\sigma_0 \equiv 1/\rho_0$ увеличивается

$$\sigma_0(E) = \sigma_0(E=0) \exp(2e\sqrt{2eE/\varepsilon_e}/kT), \quad (5)$$

где e — заряд электрона, ε_e — электронная часть диэлектрической проницаемости. Эффекты переключения (пробой), которые наступают при $E_a = \Delta U$ [13], в поликристаллических манганитах, как и в ферритах [2], могут происходить при малых E , так как из-за высокого межгранульного электросопротивления все напряжение падает на тонком контактном слое L_c , и эффективное поле в нем велико: $E_{\text{eff}} = EL_{\text{gr}}/L_c$, где L_{gr} — размер гранул. Исследования подтвердили наши ожидания.

Относительная толщина контактного слоя L_c/L_{gr} манганитов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ в зависимости от концентрации кальция при двух температурах

x	285 К	77 К
0	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$
0.1	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$
0.2	$1.3 \cdot 10^{-2}$	—
0.3	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$9.6 \cdot 10^{-2}$

Из рис. 2 видно, что закон Ома нарушается вследствие действия закона Френкеля (5) при очень малых $E \geq 1-30$ В/см как в ферро-, так и в парамагнитной областях температур. Изменения $\sigma(E)$ очень существенны. Например, для $x = 0.1$ при 77 К величина σ_0 увеличивается почти на два порядка в поле $E \cong 250$ В/см. При комнатных температурах обнаружено переключение (пробой) в более проводящее состояние при $E_p = 0.3-0.5$ кВ/см. Изменения $\sigma(E)$ имеют воспроизводимый и безгистерезисный характер при $E < E_p$.

Из линейной зависимости $\log \sigma(\sqrt{E})$ (рис. 2) при $\epsilon_e = 8$ оценены значения L_c/L_{gr} , изменяющиеся от $6 \cdot 10^{-3}$ до 0.1 в зависимости от температуры и концентрации Са (см. таблицу). При средних размерах гранул $L_{gr} = 3 \mu\text{м}$ это соответствует толщине контактного слоя $L_c = 200-3000 \text{ \AA}$. Точность оценок L_c/L_{gr} составляет около 10%. В пределах этой точности можно утверждать, что увеличение σ на $\cong 25\%$ в магнитном поле при 77 К (кривые 5 и 6 на рис. 2) происходит с увеличением L_c/L_{gr} на 20%. Это означает, что MR обусловлено либо уменьшением сопротивления контактного слоя в модели сплошного контакта [7,14], либо увеличением объема контакта в модели точечного (типа мостика [15]) контакта.

Величина потенциального барьера между гранулами, оцененная из напряжения пробоя E_p (4) с учетом L_c , одинакова ($\Delta U_{gr} \cong 0.05$ эВ) для образцов с $x = 0$ и 0.1 и совпадает с разницей между энергиями активации, оцененной из ρ_{mw} и ρ_0 для образца с $x = 0.3$. Это показывает, что независимо от состава между гранулами для постоянного тока имеется барьер порядка 0.05 эВ.

3. Обсуждение результатов

Влияние межгранульных поверхностных явлений на электрические свойства поликристаллов выяснено около полувека назад из исследований частотной зависимости диэлектрической проницаемости ферритов на низких частотах [2,14]. Обнаружено, что в ферритах сравнительно сильно проводящие области разделены тонкими слоями плохо проводящего вещества. По-видимому, такие же слои имеются и в поликристаллических манганитах [7]. Обычно такой слой формируется [2] вследствие отсутствия равновесия между атмосферой и образцом при

его приготовлении (например, при охлаждении). Относительная толщина поверхностного слоя в ферритах имеет такой же порядок величины ($\approx 10^{-2}$), как и толщина контактного слоя в исследованных нами манганитах (см. таблицу). Однако простая модель, полагающая, что высокие значения ρ_0 на постоянном токе поликристаллических манганитов обусловлены высокими значениями ρ поверхностного слоя, не может объяснить обнаруженные изменения толщины контактного слоя в зависимости от температуры (см. таблицу), от магнитного поля и более высокие значения магнитосопротивления поликристаллических манганитов и в более широкой области температур по сравнению с монокристаллами [6,7].

Высокие значения ρ поликристаллов могут быть связаны с наличием между гранулами добавочного потенциального барьера. В манганитах вследствие их высокой спиновой поляризации такой барьер может возникнуть в ферромагнитной области, когда магнитные моменты соседних зерен не параллельны друг другу [6], либо при наличии воздушного зазора между гранулами [16]. Некоторые особенности электро- и магнитосопротивления манганитов успешно объяснены [6,16] эффектами туннелирования носителей заряда через эти потенциальные барьеры. Большая толщина контактного слоя, по-видимому, делает роль туннелирования в нашем случае незначительной.

Однако такой барьер может возникнуть не только между гранулами, но и внутри гранулы. Полагаем, что особенности электрических свойств манганитов на СВЧ и постоянном токе могут быть обусловлены наличием поверхностного слоя, имеющего свойства, несколько отличающиеся от свойств образца внутри гранул. Сравнительно медленный спад магнитной восприимчивости (кривая 6 на рис. 1) в интервале 20–30 К около T_C , по-видимому, обусловлен магнитной неоднородностью гранул или влиянием поверхностного слоя.

Рассмотрим энергетическую схему контакта двух разных веществ в равновесном состоянии (рис. 3) [1,4]. В зависимости от вида и свойств контактной структуры (металл–полупроводник, $p-n$ -переход) в пограничных слоях возникает потенциальный барьер, а поверхностный слой полупроводника значительной толщины d

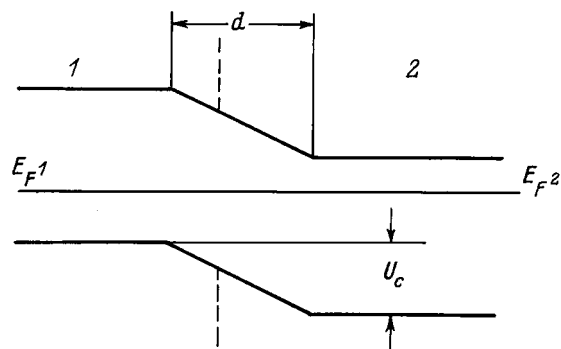


Рис. 3. Энергетическая схема контакта двух веществ 1 и 2 в равновесном состоянии.

(до 1000 атомных слоев) может оказаться обедненным электронами и образуется запорный слой. Эта контактная разность потенциалов $\Delta U_{gr} \equiv U_C = E_F^1 - E_F^2$ определяется разностью термоэлектронных работ выхода, или энергий Ферми E_F^1 и E_F^2 этих веществ, а область пространственного заряда — концентрациями носителей заряда, доноров и акцепторов, составляющих структуру полупроводников [1,4]. Для перехода из одной области в другую носители заряда должны преодолеть потенциальный барьер за счет тепловой энергии kT . Вследствие этого в парамагнитной области электросопротивление контактной структуры внутренний слой–поверхностный слой–воздушный зазор–поверхностный слой–внутренний слой увеличивается с понижением температуры. При магнитном упорядочении зона проводимости расщепляется, что, по-видимому, приводит в манганитах к уменьшению значения U_C и соответственно к уменьшению электросопротивления при переходе в ферромагнитную область.

Оптические исследования манганитов [17] свидетельствуют о чувствительности их зонной структуры к магнитному упорядочению и к магнитному полю в ферромагнитной области. Разный характер зависимостей концентрации и подвижности носителей заряда, энергий Ферми в поверхностном слое и в грануле от магнитного поля в поликристаллических манганитах могут вызвать изменения контактной разности потенциалов, толщины и сопротивления запорного слоя в зависимости от напряженности магнитного поля. Из экспоненциального характера электропроводности при значительной толщине запорного слоя можно ожидать, что небольшие изменения ΔU_{gr} и σ_0 гранулы могут обеспечить большие значения MR в магнитном поле. Как показывают исследования магнитных полупроводников [18], чувствительность их зонной структуры к магнитному полю максимальна около T_C , но она весьма значительна как выше, так и ниже T_C . Этим могут быть объяснены пик магнитосопротивления поликристаллических манганитов около T_C и сохранение значительных значений MR выше и ниже T_C .

Таким образом, предлагаемая модель объясняет основные особенности изменения электросопротивления поликристаллических манганитов в зависимости от температуры, магнитного и электрического полей.

В заключение заметим, что роль поверхности и межгранульных интерфейсов в электрических свойствах магнитных полупроводников типа EuO и HgCr₂Se₄ также слабо изучена. Эта роль может быть весьма существенной (особенно в поликристаллах [19]), в частности, из-за изменения магнитного состояния на поверхности магнитных полупроводников [20] и из-за сильной зависимости их параметров носителей заряда от магнитного упорядочения [21]. Нельзя исключить, по-видимому, что некоторые эксперименты по гигантским значениям MR в магнитных полупроводниках и манганитах (особенно в пленках) имеют отношение к поверхностным явлениям.

Выражаем благодарность А.В. Трефилову и М.И. Кацнельсону за вывод формулы (3) для вычисления R_s .

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 95.2-10).

Список литературы

- [1] Р. Смит. Полупроводники. ИЛ, М. (1962).
- [2] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. ИЛ, М. (1962).
- [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Гостехиздат, М. (1957).
- [4] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Наука, М. (1977).
- [5] Э.Л. Нагаев. УФН **165**, 6, 529 (1995); УФН **166**, 8, 833 (1996).
- [6] H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, N.P. Ong et al. Phys. Rev. Lett. **77**, 10, 2041 (1996).
- [7] A. Gupta, G.Q. Gong, Gang Xiao et al. Phys. Rev. **B54**, 22, R15 629 (1996).
- [8] Н.И. Солин, А.Б. Давыдов, Г.Л. Штрапенин и др. Дефектоскопия, 2, 77 (1991).
- [9] M. Dominguez, S.M. Bhagat, S.E. Lottand et al. Europhys. Lett. **32**, 4, 349 (1995).
- [10] S.E. Lofland, P.H. Kim, P. Dahiroy et al. J. Phys.: Condens. Matter. **9**, 7, 6697 (1997).
- [11] С.А. Шмулевич. ПТЭ, 2, 170 (1971).
- [12] А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков. Магнитные колебания и волны. Наука, М. (1994).
- [13] Я.И. Френкель. ЖЭТФ **8**, 12, 1292 (1938).
- [14] С.Г. Коопс. Phys. Rev. **83**, 1, 121 (1951).
- [15] R.R. Heikes, W.D. Johnston. J. Chem. Phys. **26**, 3, 582 (1957).
- [16] N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, Y. Du. Phys. Rev. **B56**, 13, 8138 (1997).
- [17] N.N. Loshkareva, Yu.P. Sukhorukov, B.A. Gizhevskii et al. Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 3, 863 (1997).
- [18] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979).
- [19] A.P. Ramirez, R.J. Cava, J. Krajewski. Nature **386**, 13, 156 (1997).
- [20] A.M. Ionov. Phys. Low-Dim. Struct., 1/2, 27 (1996).
- [21] Н.И. Солин, А.А. Самохвалов, С.В. Наумов. ФТТ **37**, 7, 2100 (1995); Н.И. Солин, Н.М. Чебатаев. ФТТ **39**, 5, 848 (1997).