Пилюк Евгений Александрович

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^2B^5 И МАНГАНИТОВ ПЕРОВСКИТОВ

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:	доктор физико-математических наук, профессор Захвалинский Василий Сергеевич			
ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:	доктор физико-математических наук, профессор ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» Немов Сергей Александрович			
	кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВПО «Курский государственный университет» Князев Анатолий Фёдорович			
ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:	ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет»			
Защита диссертации состоится «» 2013 года в часов на заседании Диссертационного совета Д212.015.04 при ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85.				
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгородского государственного национального исследовательского университета.				
Автореферат разослан «» _	2013 года			
Ученый секретарь диссертационного совета к.фм.н.	В.А. Беленко			

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Сформировавшееся в последние годы прикладное направление развития электроники, связанное с переносом ориентированного спина электрона из ферромагнетика в немагнитный полупроводник, во многом определяет развитие спинтроники и обуславливает необходимость поиска материалов, обеспечивающих создание приборных структур. При использовании В приборных гетероструктурах в качестве эмиттеров поляризованных спинов ферромагнитных (ФМ) металлов удаётся получить степень спиновой поляризации не более 10% [1, 2]. Добиться хорошего электрического контакта и одновременно высокой степени поляризации по спину носителей тока можно, используя ферромагнитный полупроводник с температурой Кюри выше комнатной.

Таким образом, разбавленные магнитные полупроводники (РМП) играют важную роль в приборных гетероструктурах полупроводниковой спинтроники. Всего несколько процентов примеси магнитных ионов позволяют получить ферромагнитный материал при температурах близких к комнатным, благодаря чему РМП смогут в будущем стать основой для создания спиновых инжекторов в спинтронике.

Разбавленные магнитные полупроводники группы A^2B^5 обладают свойствами, позволяющими использовать их в магнитных датчиках и в качестве инжекторов поляризованных по спину электронов в приборных гетероструктурах [3].

Манганиты перовскиты как представители сильно коррелированных систем в настоящее время являются предметом интенсивных исследований. Это связано, прежде всего, с наблюдаемым в манганитах коллосальным магнетосопротивлением (КМС), относительное значение которого ($\Delta R/R(H)$) достигает 10^6 % [4]. Такие значения КМС позволяют использовать манганиты в области спиновой электроники: магнитных датчиках, магниторезистивных считывающих головках и магниторезистивной

оперативной памяти. Большой температурный коэффициент сопротивления делает эти материалы интересными для использования в болометрических детекторах [5-7].

В последнее время манганиты рассматриваются в качестве перспективных материалов для создания работающих при комнатных температурах магнитных холодильников, которые отличаются компактностью, высокой эффективностью и экологической безопасностью [8-10].

Исследование механизмов электропроводности, магнетосопротивления, концентрации и подвижности носителей, твёрдых растворов на основе полупроводников A^2B^5 и манганитов перовскитов позволят прогнозировать их практическое применение.

Цель работы

- 1. Исследование магнетосопротивления и электропроводности в твёрдых растворах разбавленных магнитных полупроводников $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ $(x+y=0.4;\ 0\le y\le 0.08);$
- 2. Исследование электропроводности и магнетосопротивления в объемных образцах и тонких пленках $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ (x=0; 0.1); $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ (x=0.05; 0.1), $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$.

Научная новизна работы

- Впервые наблюдались осцилляции Шубникова-де Газа (ШдГ) в твёрдых растворах РМП ($\mathrm{Cd}_{1-x-y}\mathrm{Zn}_x\mathrm{Mn}_y$) $_3\mathrm{As}_2\ (x+y=0.4;\ 0\leq y\leq 0.08);$
- В твёрдых растворах РМП $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_3As_2$ (x+y=0.4; $0 \le y \le 0.08)$ рассчитаны значения циклотронной массы, и впервые определено наличие аномальной зависимости эффективной массы от магнитного поля;
- В твёрдых растворах РМП $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_3As_2$ (x+y=0.4; $0 \le y \le 0.08)$ определены холловские и шубниковские концентрации и подвижности носителей заряда;

- Определен тип механизма прыжковой проводимости в объемном керамическом образце $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($x=0.3;\ y=0.1$) при температурах ниже точки Кюри;
- Проведено сравнение электропроводности и магнетосопротивления объёмных образцов, полученных методом классической твёрдофазной реакции, и плёнок манганитов перовскитов, полученных методом нереактивного магнетронного напыления.

Практическая ценность работы

Результаты работы могут быть использованы при выборе оптимальных по электропроводности и магнетосопротивлению твёрдых растворов манганитов перовскитов и разбавленных магнитных полупроводников группы A^2B^5 для создания приборных структур спинтроники. Результаты исследований дают возможность совершенствовать методы получения объёмных образцов и плёнок манганитов перовскитов, обладающих заданными свойствами.

Положения, выносимые на защиту:

- 1. Результаты первого экспериментального наблюдения в твёрдых растворах РМП ($Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y$)₂ As_3 состава ($x+y=0.4;\ 0 \le y \le 0.08$) осцилляций Шубникова-де Гааза;
- 2. Результаты расчёта значений циклотронной массы и впервые наблюдаемая аномальная зависимость эффективной массы носителей заряда от магнитного поля в твёрдых растворах РМП $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ состава $(x+y=0.4;\ 0 \le y \le 0.08);$
- 3. Зависимости холловских концентраций и подвижностей носителей заряда от состава твёрдых растворов РМП $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_3As_2$ $(x + y = 0.4; 0 \le y \le 0.08);$
- 4. Механизм прыжковой электропроводности по закону Мотта в объёмном керамическом образце $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ и отсутствие эффекта колоссального магнетосопротивления в плёнках

перовскитов манганитов, полученных методом магнетронного распыления.

Апробация результатов.

Основные результаты диссертационных исследований обсуждались на международных, всероссийских и региональных конференциях: Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) (Moscow, 2011); Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter, 9th Meeting «NMR in Heterogeneous System» (Saint Petersburg, 2012), Первый международный междисциплинарный симпозиум, Бессвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива – современность – прогнозы) (г. Ростов-на-Дону – п. Лоо, 2012), Х Всероссийская конференция, Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем (г. Ростов-на-Дону, 2012)

Публикации.

Основные результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 7 печатных работах, в том числе 3 статьи в журналах из перечня ВАК.

Личный вклад соискателя состоит в получении и подготовке образцов, проведении экспериментов, обработке результатов исследований и обсуждении полученных результатов, подготовке материалов для статей и докладов. Основные результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, содержащего 201 наименование. Общий объем работы составляет 136 страниц, включающих 52 рисунка и 8 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируется цель, научная новизна, практическая значимость исследования и основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор литературы, в котором рассмотрены кристаллическая структура и методы получения, основные свойства и применение РМП A^2B^5 и манганитов перовскитов, механизмы электропроводности и осцилляции Шубникова-де Гааза.

Разбавленные магнитные полупроводники, являясь многокомпонентными соединениями, в кристаллической решетке которых часть атомов замещена атомами переходных или редкоземельных элементов, привлекают широкое внимание исследователей благодаря своим специфическим свойствам.

Так, наличие магнитных ионов в решетке обуславливает спин-спиновое обменное взаимодействие зонных s или p электронов с d-электронами магнитных ионов, что приводит к необычным физическим эффектам, в особенности в присутствии магнитного поля, например поляризации носителей заряда по спину. Кроме того, представляя собой неупорядоченные магнитные сплавы, РМП обнаруживают переход в фазу спинового стекла, образование антиферромагнитных кластеров, интересные фотомагнитные, магнитооптические эффекты, демонстрируют особенности в явлениях переноса. Многокомпонентность этих соединений позволяет варьировать их основные параметры в широких пределах путем изменения состава [11-13].

В 1 главе перечислены материалы и дан краткий анализ свойств наиболее исследованных групп РМП на основе полупроводников A^2B^6 , A^4B^6 , A^2B^5 и A^3B^5 . В настоящее время некоторые из этих соединений используются в гетероструктурах с квантовыми ямами с целью создания спинтронных устройств [1, 14, 15]. Так при создании резонансных туннелирующих диодов [14] использовался РМП группы A^2B^6 $Zn_{1-x}Mn_xSe$. При этом исследование

РМП в настоящее время идет в нескольких основных направлениях, среди которых хотелось бы особо выделить:

1) исследование источников и фундаментальных основ ферромагнетизма в этих материалах; 2) материаловедческие аспекты и технология получения; 3) развитие спинтронных устройств с новыми функциями.

Для широкого применения РМП в микроэлектронике температура Кюри, максимум которой составляет $T_{\rm C}=173~{\rm K}~{\rm B}~{\rm Ga}_{1-x}{\rm Mn}_x{\rm As}$ [16], должна быть перенесена в область комнатных температур и выше. Следует отметить, что эти величины $T_{\rm C}$ и 10% вхождение Mn в кристаллическую решётку достигнуты благодаря применению технологии молекулярно лучевой эпитаксии, а в условиях равновесного роста вхождение Mn в кристалл GaAs ограниченно 0.1% Мп. Этот рекорд будет превышен, если будет увеличено содержание Mn, И использованы В качестве матрицы другие полупроводниковые материалы.

Одной из перспективных и сравнительно мало изученных групп РМП являются соединения A^2B^5 , сложная кристаллическая структура которых предопределила наличие в них ряда интересных свойств. Их магнитные и транспортные свойства изучены слабо. Следует особо подчеркнуть, что эти материалы характеризуются наименьшими катион-катион расстояниями среди известных РМП (0.29 нм в $(Zn_{1-x}Mn_x)_3As_2$ в сравнении с 0.38 нм – минимум для других известных полумагнитных полупроводников, не входящих в группу II-V), в результате чего sp-d (sp-f) взаимодействие между зонными носителями и локализованными магнитными моментами и d-d (f-f) взаимодействие между самими ионами в РМП A^2B^5 оказывается сильнее, чем в других РМП. Преимуществом РМП группы II-V следует так же считать высокую равновесную растворимость Mn [17].

Другой перспективной группой твёрдых растворов, прогнозируемых к применению в спинтронике, являются манганиты с общей формулой $RE_{1-x}AE_xMnO_3$ (RE – редкоземельный ион (La, Pr, Nd и т.д.), AE –

щелочноземельный элемент (Ca, Sr, Ba и т.д.)). Манганиты перовскиты имеют кубическую структуру перовскита с возможными искажениями, вызванными эффектом Яна-Теллера и поворотом октаэдров MnO_6 относительно друг друга. Основными методами получения манганитов перовскитов являются стандартная керамическая технология и золь-гельметод.

В настоящёй главе рассмотрена фазовая диаграмма манганитов перовскитов и магнитная структура LaMnO₃. Колоссальное магнетосопротивление в манганитах объясняется при помощи модели двойного обмена. В этой же главе обсуждаются основные механизмы электропроводности.

Описаны физические и химические свойства манганитов перовскитов, позволившие создавать устройства на их основе. Одним из таких устройств является магнитный холодильник, в качестве рабочего тела которого используются манганиты, магнетокалорический эффект в которых достигает достаточно высоких значений [18].

Рассмотрено изменение свойств $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ при различных концентрациях x и влияние на них замещения ионов Mn ионами Cu.

Вторая глава посвящена описанию технологий получения монокристаллов разбавленных магнитных полупроводников $A_{(3)}^2 B_{(2)}^5$, объёмных керамических образцов и тонких пленок манганитов перовскитов, а так же методам характеризации образцов.

Для получения монокристаллов твёрдых растворов разбавленных магнитных полупроводников ($Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y$) $_3As_2$ (x+y=0.4; $0 \le y \le 0.08$) был использован модифицированный метод Бриджмена. Синтез проводился в вертикальной двухзонной электрической печи в графитизированных ампулах с вакуумным чехлом. Градиент температур плавно двигался вверх по шихте без вращения и перемещения ампулы, что исключало влияние механической вибрации на рост кристалла. По данным рентгеновского исследования кристаллы соответствовали тетрагональной сингонии, пространственная

группа $P4_2/nmc$ (для (Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)₃As₂ (x=0.36; y=0.04) a=b=8.61(4) Å, c=12.25(7) Å).

Объёмные образцы манганитов перовскитов $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ (x=0.3(LSMCO) синтезировались по стандартной керамической технологии. Окончательный отжиг производился при температуре 1500°C в течение 20 часов на воздухе. Характеризация образцов проводилась с помощью рентгенофазового анализа, растровой электронной, атомносиловой микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Полученный объёмный образец (LSMCO) манганита перовскита был однофазным и характеризовался пространственной группой симметрии R3c И c = 13.336 Å), (a = 5.500 Å)имел однородное стехиометрическое распределение элементов по объему и внутри зёрен, а средний размер зерна составлял около 5 мкм.

Для получения объёмных образцов манганитов перовскитов состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (x=0.3 и y=0.05-0.3) была применена стандартная твердофазная реакция, аналогичная той, что использовалась для получения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$. Размер зерна для данного образца составлял от 3 до 6 мкм. Данные порошковой рентгенографии показали, что легирование железом $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ приводит к ромбоэдрическим искажениям (пространственная группа R3c).

Тонкие пленки манганитов перовскитов получали методом магнетронного распыления керамической мишени на установке вакуумного напыления ВН-2000 на подложки окисленного кремния размером 2х5 мм 76 КЭФ 7,5 (100) 510-515 мкм). Мишени для магнетрона (пластины диаметром 40 mm толщиной 4 mm стехиометрических $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ изготавливались по стандартной керамической технологии. Мишень состава La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ представляла собой медную кювету, куда засыпался порошок, полученный посредством твердотельной реакции. После напыления часть образцов подвергалась отжигу при температуре 1200°C в атмосфере воздуха в течение 3.5 часа.

Отжиг приводил к образованию объектов на поверхности, но в целом плёнки оставались аморфными и в случае неотожжённых образцов, и после термической обработки, как показали данные рентгенофазового исследования. Размеры объектов на поверхности были в диапазоне 0.5-4 мкм.

Третья глава посвящена исследованию электропроводности и магнетосопротивления разбавленных магнитных полупроводников $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ $(x+y=0.4;\ 0\le y\le 0.08).$

Образцы РМП ($Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y$) $_2As_3$ (x+y=0.4; $0 \le y \le 0.08$) были вырезаны из основного объёма кристалла в форме прямоугольных призм размером 1 х 1 х 5 мм 3 . К ним с помощью пайки оловом были прикреплены электроды. Исследование удельного сопротивления проводилось с использованием установки импульсного магнитного поля в диапазоне температур $1.6 \div 320$ К. На рисунке 1 приведены температурные зависимости

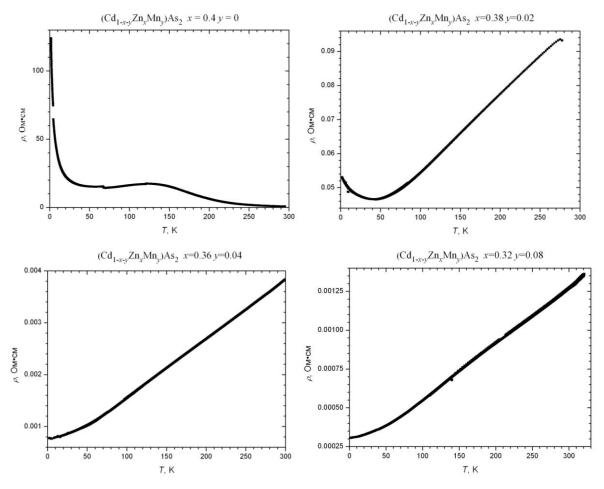


Рисунок 1 — Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллов ($Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y$)₂ As_3 (x + y = 0.4; y = 0; 0.02; 0.04; 0.08)

удельного сопротивления для монокристаллов ($Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y$)₂ As_3 (x+y=0.4; $0 \le y \le 0.08$).

Рост содержания марганца в твёрдом растворе $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ $(x+y=0.4; 0 \le y \le 0.08)$ приводит к смене температурного хода проводимости: от полупроводникового к металлическому.

Впервые в твёрдых растворах $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ для x+y=0.4 были исследованы осцилляции Шубникова-де Гааза. Измерения проводились на установке импульсного магнитного поля при температурах от 1.6 К до 300 К и магнитных полях до 25 Тл. Результаты измерений приведены на рисунке 2.

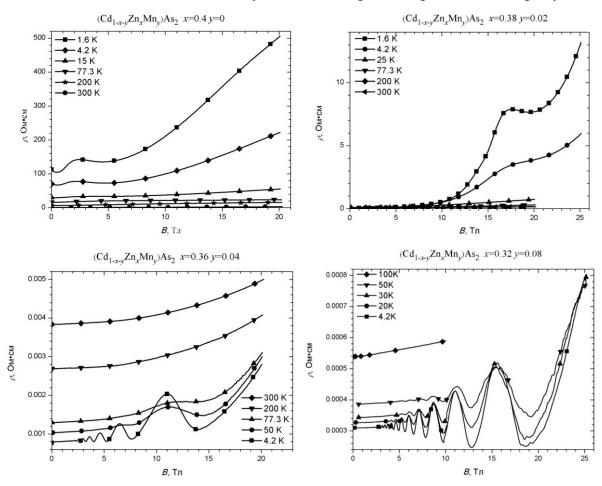


Рисунок 2 — Осцилляции Шубникова-де Гааза в монокристаллах $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ (x+y=0.4; y=0; 0.02; 0.04; 0.08)

Измерения коэффициента Холла для образцов $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ $(x+y=0.4;\ 0 \le y \le 0.08)$ позволили определить тип носителей заряда, рассчитать их концентрацию и подвижность. В монокристалле $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ для y=0 наблюдалась смена типа носителей при полях

 $B = 2.6 \div 7.3 \text{ Тл}$ для температур $T = 1.6 \div 77 \text{ K}$: основными носителями были дырки при малых полях и электроны при больших. При увеличении концентрации марганца в СЗМА основным типом носителей заряда становятся электроны.

Период осцилляций Шубникова-де Гааза, $P_{SdH} = \Delta B_z^{-1}/\Delta N$, составил $0.061~{\rm T}{\rm m}^{-1}$ и $0.025~{\rm T}{\rm m}^{-1}$ для y=0.04 и y=0.08, соответственно, и не зависит от магнитного поля.

Шд Γ концентрации электронов вычислялись из P_{SdH} по формуле:

$$n_{SdH} = 1/3\pi^2 (2e/\hbar)^{3/2} (1/P_{SdH})^{3/2}$$

 $0.38 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и $1.44 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ для y = 0.04 и y = 0.08, составили соответственно.

Результаты определения холловских и шубниковских концентраций и подвижностей приведены в таблице 1. Кроме того, приведены их отношения n_R/n_{SdH} , которые близки к единице. Отклонение n_R/n_{SdH} от единицы, вероятно, связано с некоторой несферичностью поверхности Ферми. сферичность по литературным данным максимально составляет для матрицы твёрдого раствора (α'' -фазы Cd_3As_2) порядка 10%.

Таблица 1 – Концентрация и подвижность носителей заряда СZMA

у	n_R , cm ⁻³		n_{SdH} , cm ⁻³	$\mu \times 10^{-4}, (cm^2 B^{-1} c^{-1})$		n/n
	4.2 K	300 K	n_{SdH} , CM	4.2 K	300 K	n_R/n_{SdH}
0	$1.2 \cdot 10^{16}$	$0.6 \cdot 10^{16}$	-	0.00075	0.15	-
0.02	$2.1 \cdot 10^{16}$	$2.1 \cdot 10^{16}$	-	0.59	0.29	-
0.04	$3.4 \cdot 10^{17}$	$3.7 \cdot 10^{17}$	3.8×10^{17}	2.28	0.44	0.89
0.08	$1.3 \cdot 10^{18}$	$1.5 \cdot 10^{18}$	1.44×10^{18}	1.53	0.35	0.90

Амплитуда осцилляции Шубникова-де Гааза может быть записана в виде [19]:

$$A \sim B^{-1/2} X/\operatorname{sh}(X) \exp\left[-2\pi^2 m_C k_B T_D / (\hbar e B)\right] \cos(\pi v), \tag{1}$$

где T_D – температура Дингля, $v = gm_c/(2m_0)$, и m_0 , \hbar , e и k_B – универсальные константы. Согласно результатам, в наших образцах д-фактор не должен зависеть от температуры. Таким образом, циклотронная масса может быть определена, как и в обычных полупроводниках, с помощью уравнения (1) и значения амплитуд ШдГ, измеренных при двух различных температурах при фиксированном значении магнитного поля [20]. Коэффициент $\cos(\pi v)$ в правой части уравнения (1) может быть опущен. Мы предполагаем, что T_D не зависит от температуры [20]. Амплитуды ШдГ во всех случаях были определены после вычитания монотонной части проводимости.

Для расчёта эффективной массы применялся метод «Двух температур», используя отношение двух измеренных амплитуд при температурах T_2 и T_2 в одном магнитном поле [21]:

$$\frac{A_{T_1}}{A_{T_2}} = \frac{X_1/\text{sh}X_1}{X_2/\text{sh}X_2}.$$
 (2)

В этом уравнении A_{T_i} — амплитуда осцилляции при температуре T_i , X_i определяется следующим образом:

$$X_i = 2\pi^2 k T_i m_c / e \hbar B, \tag{3}$$

Решая уравнение (2) подбором относительно m_c , находим циклотронную эффективную массу носителей заряда. На рисунке 3 показана

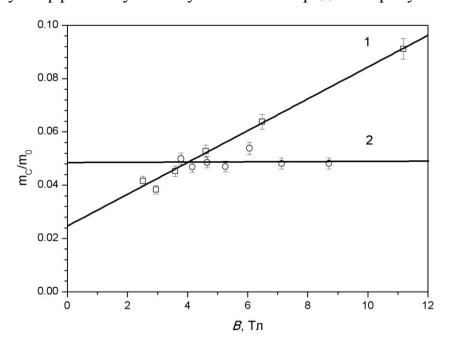


Рисунок 3 — Магнетополевая зависимость циклотронной массы в образцах $(\mathrm{Cd}_{1-x-y}\mathrm{Zn}_x\mathrm{Mn}_y)_2\mathrm{As}_3\ (x+y=0.4)\ \mathrm{дл}\ y=0.04\ (1)\ \mathrm{u}\ 0.08\ (2)$

магнетополевая зависимость циклотронной массы в образцах $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ (x+y=0.4; y=0.04, 0.08).

Видно, что для монокристалла ($Cd_{0.6}Zn_{0.32}Mn_{0.08}$)₂ As_3 циклотронная масса не зависит от B, а при концентрации марганца y=0.08 впервые наблюдалась аномальная зависимость циклотронной массы от магнитного поля, которая подчиняется линейному закону $m_c(B) = m_c(0) + \alpha B$. Значения $m_c(0)$ и α приведены в таблице 2.

у	$m_c(0)/m_0$	$\alpha/m_0 \times 10^3, 1/T$	T_D , K	$T_{D\mu}$, K	
				4.2 K	300 K
0.04	0.025	5.97	38	7.5	39.7
0.08	0.0488	0.04	23	5.9	28.6

Таблица 2 – Параметры, полученные из осцилляций ШдГ

Уравнение (1) мы можем переписать с помощью линейной функцией $m_c(B)$, которая дана выше:

$$\ln(AB^{1/2} \sinh(X)/X) \sim \ln[\cos(\pi v)] \left[-2\pi^2 \alpha k_B T_D / (\hbar e) - 2\pi^2 m_C(0) k_B T_D / (\hbar eB) \right].$$
 (4)

Правая часть уравнения (4) должна, во-первых, представлять собой линейную функцию 1/B и, во-вторых, не зависеть от температуры. Оба эти условия выполняются с достаточно высокой точностью, что подтверждает линейную зависимость между m_c и B. Это так же свидетельствует о том, что T_D не зависит от T. Значения температуры Дингля (смотри таблицу 2) получены из наклона левой части уравнения (4) от 1/B. Видно, что $T_D >> T_{D\mu}$, где $T_{D\mu} = \hbar e/(\pi k_B m_c(0)\mu)$ определяет уширение уровней Ландау вследствие рассеяния электронов на дефектах решетки (смотри таблицу 2). Это означает, что нетепловое уширение уровней Ландау не связано с рассеянием носителей заряда на дефектах решетки. Вероятно, оно может быть связано с неоднородностью распределения концентрации электронов в кристалле [20]. Аналогичная ситуация наблюдается в CZMA с x+y=0.3 [19], где значения T_D и $T_{D\mu}$, были установлены в интервале 24-44 К и 3.6-22 К, соответственно.

Четвертая глава посвящена исследованию электропроводности, магнетосопротивления и магнитных свойств манганитов перовскитов.

Исследование электропроводности и магнетосопротивления объёмных образцов и тонких плёнок манганитов перовскитов производилось на установке импульсного магнитного поля (УИМП) в диапазоне температур 4.2÷300 К и полях до 25 Тл.

УИМП позволят исследовать гальваномагнитные свойства твердых тел в области полей до 45 Тл и диапазоне температур 1.6÷350 К. На установке ИМП могут быть исследованы такие материалы, как узкозонные и бесщелевые полупроводники, магниторезистивные материалы, фуллерены, полуметаллы, сверхпроводники и т.п. Гониометрический держатель позволяет изучать эффекты, связанные с анизотропией свойств материалов относительно положения вектора магнитного поля.

При подготовке объемных образцов манганитов перовскитов к измерениям из таблетки алмазным диском вырезался прямоугольный образец размером 0.52 х 0.095 х 0.145 см для установки его в держатель. Затем он был отполирован и очищен от механических и химических примесей. Контакты к образцу были изготовлены из индия по шестизондовой схеме. Провода, которые крепились к образцу, были переплетены в витые пары для снижения самоиндукции, возникающей при изменении магнитного поля.

Магнитные свойства керамического образца $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ исследовались с использованием СКВИД магнетометра S600 компании CRYOGENIC LTD.

На температурной зависимости удельного сопротивления объёмного образца (смотри рисунок 4), измеренной в диапазоне от 4.2 до 300 К, можно видеть переход от металлического поведения проводимости к активационному механизму. Изменение типа проводимости происходит при температуре около 130 К, где кривая имеет максимум.

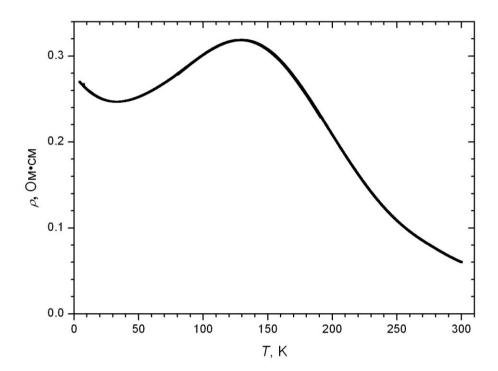


Рисунок 4 — Температурная зависимость удельного сопротивления объёмного образца $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$

Магнетополевая зависимость удельного сопротивления керамического образца $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ получена для области температур $25 \div 300~\mathrm{K}$ (рисунок 5). Во всём температурном диапазоне наблюдалось отрицательное магнетосопротивление, характерное для данного класса материалов.

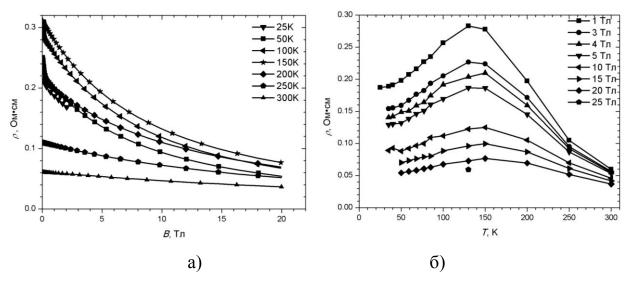


Рисунок 5 — Магнетополевая (а) и температурная (б) зависимости удельного сопротивления объёмного образца $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ при температурах $25\div300~\rm K$ и полях $1\div25~\rm Tл$

Наиболее сильное изменение сопротивления происходит в низких полях: при B=5 Тл сопротивление меняется более чем в два раза, тогда как при B=10 Тл — приблизительно в 1.5 раза. Холловское напряжение в эксперименте не наблюдалось, что, вероятно, связано с высокой концентрацией носителей и их малой подвижностью.

Электропроводность и магнетосопротивление образцов тонких плёнок $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ (x=0.3 и $y=0,\ 0.1$), один из которых неотожжённый, и $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x=0.3) были исследованы на установке импульсного магнитного поля в области температур $4.2\div300\ \mathrm{K}$ и полях до $28\ \mathrm{T}л$ по шестизондовой схеме.

Во всех образцах тонких плёнок при низких температурах наблюдается активационный тип проводимости, который при температуре $\sim 90~\rm K$ (минимум сопротивления) переходит в металлический. На рисунке 6 приведена температурная зависимость удельного сопротивления тонкой плёнки $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$. Как видно из графика, поведение удельного

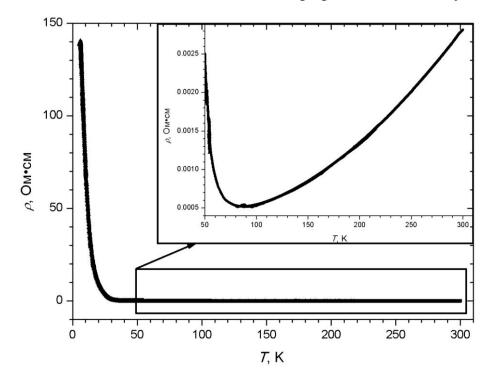


Рисунок 6 — Температурная зависимость удельного сопротивления тонкой плёнки $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$

сопротивления тонкой пленки сильно отличается от полученного для объёмного образца этого же состава.

В тонких плёнках манганитов перовскитов отрицательное магнетосопротивление, которое наблюдалось в объёмном образце, обнаружено не было, что, видимо, связано с их аморфной структурой и, следовательно, другим механизмом проводимости.

Кроме того, в тонких плёнках был измерен коэффициент Холла, и рассчитаны концентрация и подвижность носителей заряда, в данном случае — дырок. Концентрация носителей составила от $5.2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ до $4.2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (при 77 K) и от $1.7 \cdot 10^{18}$ см⁻³ до $5.7 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (при 300 K), а подвижность — $7.4 \cdot 10^3 - 1.8 \cdot 10^4$ см²/В·с (при 77 K) и $8.4 \cdot 10^2 - 2.8 \cdot 10^3$ см²/В·с (при 300 K). Отжиг плёнки состава $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ приводил к увеличению концентрации и подвижности дырок в 8 и 2.5 раза, соответственно, для температуры 77 K.

Намагниченность M(T) керамического образца $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ была измерена после охлаждения от комнатной температуры до 5 К в полях 70 Гс, 1 кГс и 10 кГс или в нулевом поле. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ_{ZFC} и χ_{FC} образца $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ для B=70 Гс, 1 кГс, 10 кГс приведена на рисунке 7 (слева).

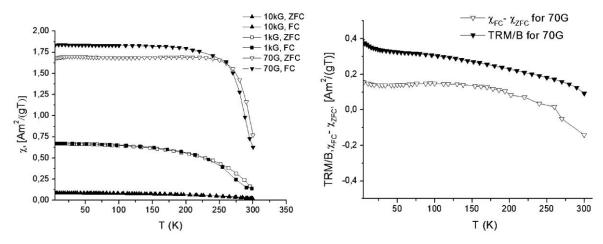


Рисунок 7 — Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ_{ZFC} и χ_{FC} при B=70 Гс, 1 кГс, 10 кГс (слева) и температурная зависимость термоостаточной намагниченности TRM/B и $\chi_{FC}-\chi_{ZFC}$ керамического образца $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ (справа)

Можно видеть, что при полях $1\ \mathrm{k\Gamma c}$ и $10\ \mathrm{k\Gamma c}$ кривые магнитной восприимчивости $\chi_{\mathrm{FC}}(T)$ и $\chi_{\mathrm{ZFC}}(T)$ совпадают, тогда как при $70\ \mathrm{\Gamma c}$ нет. Подавление необратимости магнитным полем характерно для фаз спинового стекла или кластерного спинового стекла. Температурная зависимость термоостаточной намагниченности (TRM) была измерена после охлаждения образца от $300\ \mathrm{K}$ до $3\ \mathrm{K}$ в поле $70\ \mathrm{\Gamma c}$ (смотри рисунок 7 (правая панель)). В пользу существования фазы кластерного спинового стекла свидетельствует явное несоответствие между графиками термоостаточной намагниченности TRM/B от T и разницей магнитных восприимчивостей $\chi_{\mathrm{FC}}(T)$ - $\chi_{\mathrm{ZFC}}(T)$ при $70\ \mathrm{\Gamma c}$.

Исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ производилось на частоте 9400 МГц на приборе ER-9 фирмы Zeiss. ЭПР-спектры содержали две спектральных линии: первая — узкая, которая соответствует резонансу свободного электрона с фактором Ландэ g = 1.997 и $\Delta H = 295$ Э; вторая — широкая $(g = 2.54, \Delta H = 1320$ Э).

что узкий ЭПР Можно предположить, сигнал соответствует парамагнитному состоянию, а широкий – ферромагнитному, что является дополнительным свидетельством наличия фазового расслоения в материале. спектрах ЭПР отсутствуют линии, которые ОНЖОМ отнести изолированным ионам Cu^{2+} (3 d^9). Возможно, что ионы Cu находятся в состоянии Cu^{3+} или в смешанном состоянии $Cu^{2+} - Cu^{3+}$. Охлаждение до 77 К в составе с 10 % Си приводит к расплыванию линии ЭПР поглощения, что, видимо, связанно с уменьшением времени спин-решеточной релаксации.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ядер 55 Мп керамических образцов $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ (x=0.3 и y=0.05 и 0.10) при 77 К похожи на отдельные неразрешённые линии, и их форма линий практически не зависит от задержки между двумя импульсами в последовательности импульсов спинового эха. Это хорошо согласуется с металлическим

поведением образца при температуре ниже 300 К, наблюдаемым на данных проводимости, и с магнитными свойствами образца.

Измерения релаксации показывают поведение экспоненциального типа для обоих образцов с более коротким временем релаксации для образца с y = 0.10. Зависимость амплитуды эхо-сигнала от амплитуды ВЧ импульса соответствует снижению коэффициента усиления для образца с y = 0.10 по сравнению с образцом с y = 0.05, что свидетельствует о росте беспорядка в материале с ростом концентрации железа.

C целью определения механизма проводимости керамического образца $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ был проведен анализ зависимости удельного сопротивления от температуры в соответствии с универсальным законом:

$$\rho(T) = \rho_0(T) \exp[(T_0/T)^p],$$
 (5)

где T_0 — характеристическая температура, p=1/4 для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (ПППДП) моттовского типа и p=1/2 для ПППДП типа Шкловского-Эфроса. Если выполняется условие $\Gamma \equiv [kT(T_0/T)^p a/2\hbar s]^2 >> 1$, предэкспоненциальный множитель $\rho_0(T) = AT^m$, где $A = (C/2^q)a^{11}T_0^{(7+q)p}$ (a — радиус локализации носителей заряда, s — скорость звука, C — константа). Для моттовской ПППДП m=25/4 или 21/4, а для ПППДП типа Шкловского-Эфроса m=9/2 или 5/2, если волновая функция ψ локализованных носителей $\psi_1(r) \sim \exp(-r/a)$ при q=0 и $\psi_2(r) \sim r^{-1} \exp(-r/a)$ при q=4 [22].

Лучшая аппроксимация температурной зависимости удельного сопротивления керамического образца $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ с помощью уравнения (5) получается для p=1/4 и m=25/4 в области температур до 200 К (рисунок 8).

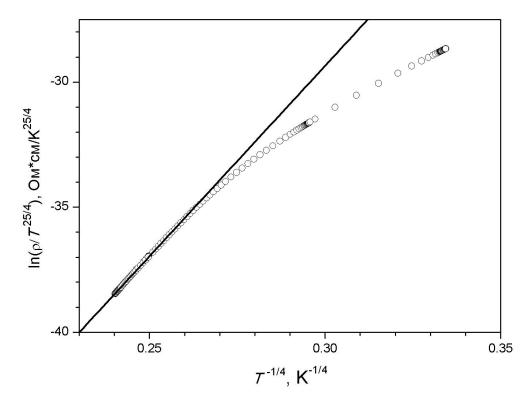


Рисунок 8 — Зависимость $\ln(\rho/T^{25/4})$ от $T^{1/4}$ (светлые символы) и линейная аппроксимация (черная линия) для керамического образца $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$

Таким образом, $\rho(T)$ соответствует механизму прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по Мотту, отвечающей условиям $\Gamma >> 1$ и $\psi = \psi_1$.

Основные результаты и выводы

- 1. Впервые экспериментально наблюдались осцилляций Шубникова-де Гааза в твёрдых растворах РМП $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ составов $(x+y=0.4;\ 0\le y\le 0.08)$.
- 2. Установлено впервые наличие аномальной зависимости эффективной массы носителей заряда от магнитного поля в твёрдых растворах РМП $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ состава $(x+y=0.4;\ 0 \le y \le 0.08)$ и рассчитаны значения циклотронных масс.

- 3. Определены особенности зависимости холловских концентрации и подвижностей носителей заряда от состава в твёрдых растворах РМП ($Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y$) $_3As_2$ ($x+y=0.4;~0 \le y \le 0.08$);
- 4. Установлено, что в объемном керамическом образце $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ ($x=0.3,\ y=0.1$), полученном методом традиционной твёрдофазной реакции, механизмом проводимости при температурах ниже точки Кюри является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка моттовского типа.
- Установлено, что В плёнках перовскитов манганитов 0.1); $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ $La_0 {}_7Sr_0 {}_3Mn_{1-r}Cu_rO_3$ (x = 0;(x = 0.05;0.1), $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, полученных методом нереактивного магнетронного распыления на холодную подложку, отсутствует эффект колоссального магнетосопротивления.

Список цитируемой литературы

- 1. Žutić, I. Spintronics: Fundamentals and applications / I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. P. 323–410.
- Prinze, G.A. Magnetoelectronics // Science. 1998. V. 282. № 5394.
 P. 1660-1663
- 3. Bergqvist, L. Dilute Magnetic Semiconductors / L. Bergqvist, P.H. Dederichs // John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series. 2008. V. 39. P. 153-160.
- 4. Xiong, G.C. Giant magnetoresistance in epitaxial $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ thin films / G.C. Xiong, Q. Li, H.L. Ju, S.N. Mao, L. Senapati, X.X. Xi, R.L. Greene and T. Venkatesan // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66 P. 1427-1429.
- 5. Choudhary, R.J. Evaluation of manganite films on silicon for uncooled bolometric applications / R.J. Choudhary, S. Ogale Anjali, S.R. Shinde, S. Hullavarad, S.B. Ogale, T. Venkatesan, R.N. Bathe, S.I. Patil and Ravi Kumar // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 3846-3848.
- 6. Rajeswari, M. Low frequency optical response in epitaxial thin films of La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ exhibiting colossal magnetoresistance / M. Rajeswari,

- C.H. Chen, A. Goyal, C. Kwon, M.C. Robson, R. Ramesh, T. Venkatesan and S. Lakeou // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 3555-3557.
- 7. Lisauskas, A. Tailoring the colossal magnetoresistivity: $La_{0.7}(Pb_{0.63}Sr_{0.37})_{0.3}MnO_3$ thin-film uncooled bolometer / Alvydas Lisauskas, S.I. Khartsev and Alex Grishin // Appl. Phys. Lett. -2000. V. 77. P. 756-758.
- 8. Tishin, A.M. The Magnetocaloric Effect and its Applications / A.M. Tishin and Y.I. Spichkin // Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing. 2003.
- 9. Pecharsky, V.K. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. V. 200. P. 44-56.
- 10. Захвалинский, В.С. Статический магнитный рефрижератор / В.С. Захвалинский и А.В. Маширов // Патент на полезную модель №99126. 2010.
- 11. Furdyna, J.K. Diluted magnetic semiconductors // J. Appl. Phys. 1988.
 V. 64. № 4. P. R29-R64.
- 12. Diluted Magnetic Semiconductors, Ser. Semiconductors and semimetals, Ed. By J.K.Furduna and J.Kossut, Academic Press. Inc. (London) LTD. 1988. V. 25. P. 410.
- 13. Semimagnetic Semicoductors and Diluted Magnetic Semiconductors, Ed. By Averous M. and Balkanski M., Plenum Press, New York and London. 1991. P.274.
- 14. Slobodskyy, A. Voltage-Controlled Spin Selection in a Magnetic Resonant Tunneling Diode / A. Slobodskyy, C. Gould, T. Slobodskyy, C.R. Becker, G. Schmidt and L.W. Molenkamp // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 246601-246604.
- 15. Jonker, B.T. Robust electrical spin injection into a semiconductor heterostructure / B.T. Jonker, Y.D. Park, B.R. Bennett, H.D. Cheong, G. Kioseoglou and A. Petrou // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 8180-8183.

- 16. Jungwirth, T. Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors / T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Mašek, K.W. Edmonds, J. König, J. Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon and B.L. Gallagher // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 165204-16516.
- 17. Zakhvalinskii, V.S. Dubble diagram of the sistem Zn₃As₂-Mn₃As₂ / V.S. Zakhvalinskii, R.Iu. Lialikova, A.N. Nateprov // Izv. Acad. of Sci. Mold. ser. Fys. and Tekhn. 1991. V.1,4. P. 87-89.
- 18. Абрамович, А.И. Гигантский магнитоколорический эффект вблизи температуры Кюри в $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ манганите / А.И. Абрамович, А.В. Мичурин, О.Ю. Горбатенко, А.Р. Кауль // ФТТ. -2001. Т. 43. С. 687-689.
- 19. Laiho, R. Shubnikov-de Haas Effect in $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_3As_2$ Far from the Zero-Gap State / R. Laiho, K.G. Lisunov, V.N. Stamovs and V.S. Zahvalinskii // J. Phys. Chem. Solids. 1996. –V. 57. No 1. P. 1-5.
- 20. Цидильковский, И.М. Электроны и дырки в полупроводниках. Энергетический спектр и динамика // Издательство "Наука", Главная редакция физико-математической литературы, М. 1972. С. 640.
- 21. Кучис, Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. М.: Радио и связь. 1990. С. 264.
- 22. Laiho, R. Variable-range hopping conductivity in La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO₃: evidence of a complex gap in density of states near the Fermi level / R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, M.A. Shakhov, M.O. Safontchik, V.S. Stamov, M.V. Shubnikov and V.S. Zakhvalinskii // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 8043-8055.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ:

1. Захвалинский, В.С. Исследование осцилляций Шубникова-де Гааза в α''' -фазе твердых растворов ($Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y$) $_3As_2$ / В.С. Захвалинский, Е. Lähderanta, А. Lashkul, П.А. Петренко, М.О.Шахов, М.Н. Захвалинская,

- Е.А. Пилюк // Научные Ведомости БелГУ. Серия: Математика. Физика. 2011. №23(118). Вып. 25. С.215-219.
- 2. Захвалинский, В. Гальваномагнитные свойства $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ / В.С. Захвалинский, А. Laskhul, Е. Lähderanta, М. Savitskiy, Е. Пилюк, М. Шахов // ФТТ. -2013.- Т. 55.- С. 273-277.
- 3. Захвалинский, В.С. Исследование гальваномагнитных свойств разбавленного магнитного полупроводника $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$, / В.С. Захвалинскийй, А.V. Lashkul, Е. Lähderanta, М.А. Шахов, Е.А. Пилюк, П.А. Петренко и А.В. Кочура // Известия ЮЗГУ, серия Физика и Химия. 2012. N 2. C. 82-87.

В других изданиях:

- 1. Zakhvalinskii, V. Low-Field Magnetic Properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ / V. Zakhvalinskii, A. Lashkul, E. Lähderanta, E. Pilyuk, A. Mashirov // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM). 2011. P. 196.
- 2. Mazur, A.S. Investigation of a behavior of La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-y}Fe_yO₃ ceramic samples using NMR technique / A.S. Mazur, V.S. Zakhvalinskii, E.A. Piliuk, V.V. Matveev // Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter, 9th Meeting «NMR in Heterogeneous System». 2012. P. 107.
- Залетов, В.Г. Магнетоэлектрический эффект в твердых растворах (x = 0.1;0.5) В.Γ. Залетов, $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ / A.B. Назаренко, В.С. Захвалинский, E.A. Пилюк, Ю.В. Кабиров, Α.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов // Первый международный междисциплинарный симпозиум, Бессвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива – современность – прогнозы). – 2012. – C. 126.
- 4. Назаренко, А.В. Структура и магнетоэлектрические свойства Мпсодержащих твердых растворов с замещением Мп на Си / А.В. Назаренко, В.Γ. Залетов, Α.Г. Рудская, Ю.В. Кабиров, М.Ф. Куприянов, В.С. Захвалинский, Е.А. Пилюк // X Всероссийская конференция Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. – 2012. – С. 56.