

Кинетические эффекты в монокристалле $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$

© Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, Н.С. Банникова, В.В. Устинов, Я.М. Муковский*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

* Московский государственный институт стали и сплавов,
119049 Москва, Россия

E-mail: bebenin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 13 августа 2007 г.)

Приводятся экспериментальные данные по температурным зависимостям сопротивления, магнитосопротивления, термоэдс, магнитотермоэдс, нормального и спонтанного коэффициентов Холла в монокристалле $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ с температурой Кюри 180 К. Показано, что при низких температурах основными носителями являются электроны. При $T < 110$ К сопротивление заметным образом зависит от положения вектора намагниченности относительно кристаллографических осей, что указывает на существенную роль спин-орбитального взаимодействия. При $T > 137$ К доминируют дырки. В окрестности температуры Кюри проводимость осуществляется в основном дырками, активированными на край подвижности. Локальная энергия активации сопротивления обнаруживает критическое поведение, ее температурная зависимость определяется спиновыми корреляционными функциями. При $T > 240$ К энергия активации от T не зависит.

Работа поддержана грантами РФФИ № 06-02-16085, НШ-5869.2006.2 и программой „Квантовая макрофизика“.

PACS: 75.47.Lx, 75.30.Kz

1. Введение

В манганитах лантана $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$, $D = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, имеет место сильное взаимодействие между электронной, магнитной и решеточной подсистемами, что обуславливает многообразие физических свойств этих сложных оксидов (см. обзоры [1–5]). Наибольший интерес вызывает эффект отрицательного колоссального магнитосопротивления (КМС), наблюдающийся вблизи температуры Кюри T_c . К настоящему времени опубликовано огромное число работ, посвященных исследованию зависимости КМС от состава, температуры и магнитного поля. Наиболее изучены явления переноса в манганитах La-Sr, поскольку для них отработана методика выращивания высококачественных монокристаллов методом плавающей зоны. Изготовление кристаллов La-Ba и La-Ca сопряжено со значительными трудностями [6,7], поэтому данных о носителях заряда и механизмах проводимости в этих соединениях значительно меньше.

Свойства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ заметно отличаются от свойств кристаллов La-Sr и La-Ba. Лантан-кальциевые манганиты при $x < 0.25$, когда переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние является переходом второго рода (см. работу [8] и ссылки в ней), испытывают при изменении температуры ряд структурных фазовых переходов [9,10], сопровождающихся аномалиями магнитных свойств [11,12]. В монокристалле $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ значительно ниже температуры Кюри (при $T = 77$ К) наблюдалось положительное (около 3%) магнитосопротивление [11], не имеющее аналогов в манганитах La-Sr и La-Ba. В большом числе работ (см. обзоры [1–5], а также [9–12]) сообщается об обнаружении в манганитах La-Ca магнитных неоднородностей и фазового расслоения.

К сожалению, опубликованные к настоящему времени данные о явлениях переноса в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ не позволяют сделать сколько-нибудь обоснованные выводы относительно природы кинетических эффектов. В частности, для $x < 0.25$ отсутствуют сведения о температурной зависимости эффекта Холла, которые, как известно, могут дать весьма ценную информацию о типах носителей заряда и природе проводимости. В связи с этим в настоящей работе приводятся результаты комплексного исследования температурных и магнитопольевых зависимостей сопротивления, термоэдс и эффекта Холла монокристалла $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$. Анализ полученных данных позволил установить типы носителей и механизмы проводимости в различных температурных интервалах.

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллический стержень с номинальным составом $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ был выращен методом плавающей зоны с радиационным нагревом. Направление роста было близко к оси [110]. Состав определялся с помощью сканирующего электронного микроанализатора фирмы JEOL. Из участка стержня с однородным распределением элементов был вырезан не имеющий трещин образец в форме пластины размером $5.5 \times 1.8 \times 0.8$ мм. Состав образца соответствует $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$. Длинная сторона пластины параллельна оси роста кристалла. Все измерения проводились на одном и том же образце.

Намагниченность M измерялась с помощью вибрационного магнитометра. Температура Кюри, определенная по экстремуму dM/dT , оказалась равной 180 ± 1 К, что соответствует литературным данным.

Сопротивление ρ измерялось на постоянном токе, направленном вдоль длинной стороны пластины, стан-

дартным четырехконтактным методом. При измерении термоэдс S разность температур ≈ 3 К создавалась нагревателем, помещенным у одного из концов образца. Измерения ЭДС Холла проводились при двух взаимно противоположных направлениях поля и тока в пластине для исключения побочных эффектов.

3. Сопротивление и магнитосопротивление

На вставке к рис. 1 показана температурная зависимость сопротивления. Аналогичная кривая приводится в [11], но сопротивление нашего образца несколько меньше, что связано, скорее всего, с небольшой разницей в составе. В целом, зависимость $\rho(T)$ имеет полупроводниковый характер, однако несколько ниже T_c имеется участок с положительной производной $d\rho/dT > 0$.

В наших работах [13,14] было показано, что для выяснения механизмов проводимости в КМС-манганитах полезно проанализировать температурную зависимость локальной энергии активации $\varepsilon_a = d \ln \rho / d(T^{-1})$. Температурная зависимость $\varepsilon_a(T)$ для изученного монокристалла $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ представлена на рис. 1. В интервале $86 \leq T \leq 96$ К локальная энергия активации практически постоянна и равна ≈ 640 К. С ростом температуры ε_a монотонно уменьшается и достигает минимума при температуре $T = 178$ К, которая практически совпадает с T_c . При $T = 218$ К имеется максимум, обусловленный структурным переходом между орторомбическими O' - и O^* -фазами [9], затем ε_a быстро спадает и при $236 \leq T \leq 300$ К от температуры практически не зависит, будучи равной ≈ 1200 К. В области $182 \leq T \leq 300$ К (рис. 1) зависимость $\varepsilon_a(T)$ хорошо описывается выражением

$$\varepsilon_a = \varepsilon_a^\infty - \frac{C}{T - T_a}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_a^\infty = 1240$ К, $T_a = 180$ К; при определении ε_a^∞ и T_a мы исключили точки в интервале $200 \leq T \leq 234$ К, в котором поведение ε_a определяется в основном структурным переходом. Таким образом, вблизи температуры Кюри локальная энергия активации демонстрирует критическое поведение; следовательно, ее температурная зависимость определяется спиновыми корреляционными функциями.

Температурная зависимость магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$ показана на рис. 2. Измерения проводились в магнитном поле $H = 10$ кОе, направленном параллельно электрическому току I и перпендикулярно току и плоскости пластины. Величина магнитосопротивления максимальна при $T = 182$ К, причем значения продольного $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$ и поперечного $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ магнитосопротивлений близки в области магнитного фазового перехода и в парамагнитной области, а в ферромагнитной фазе их значения заметно различаются. Вблизи $T = 100$ К $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$ и $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ меняют знак.

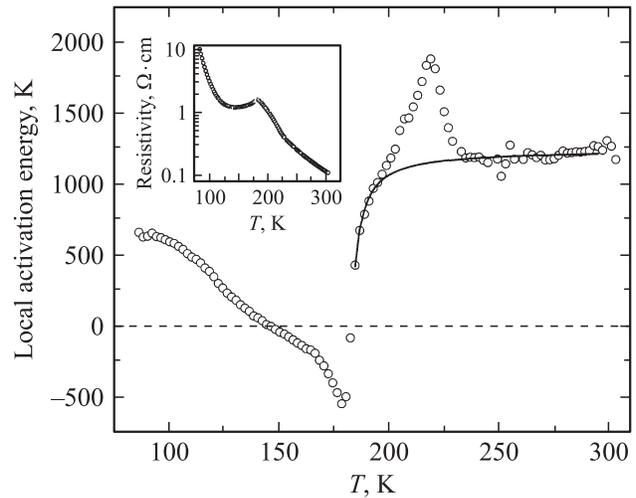


Рис. 1. Температурная зависимость локальной энергии активации ε_a (точки). Сплошная линия — расчет по уравнению (1). На вставке — зависимость сопротивления от температуры при $H = 0$.

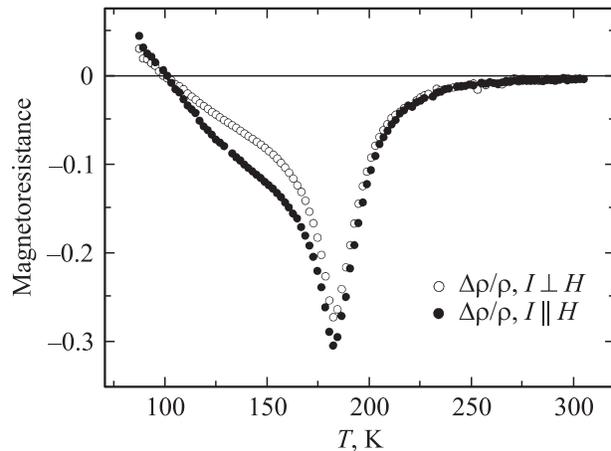


Рис. 2. Температурная зависимость магнитосопротивления в поле $H = 10$ кОе.

Рассмотрим магнитосопротивление в окрестности 100 К более подробно. На рис. 3 показана зависимость магнитосопротивления от величины приложенного магнитного поля. Легко видеть, что как $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$, так и $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ положительны только в сравнительно слабых полях, а при возрастании H вновь становятся отрицательными. Магнитное поле H_{MR} , при котором магнитосопротивление становится отрицательным, зависит от взаимной ориентации тока и поля, причем понижение температуры приводит к росту H_{MR} . Разницу между $(\Delta\rho/\rho)_\parallel$ и $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ нельзя объяснить только наличием размагничивающих полей, так как при некотором значении от температуры значения поля $(\Delta\rho/\rho)_\parallel = (\Delta\rho/\rho)_\perp$. По нашему мнению, это различие, а также само появление при низких температурах положительного магнитосопротивления связано с анизотропией сопротивления, как это имеет место в хром-халькогенидных шпинелях $p\text{-CdCr}_2\text{Se}_4$ и $p\text{-HgCr}_2\text{Se}_4$ [15,16]. Действительно,

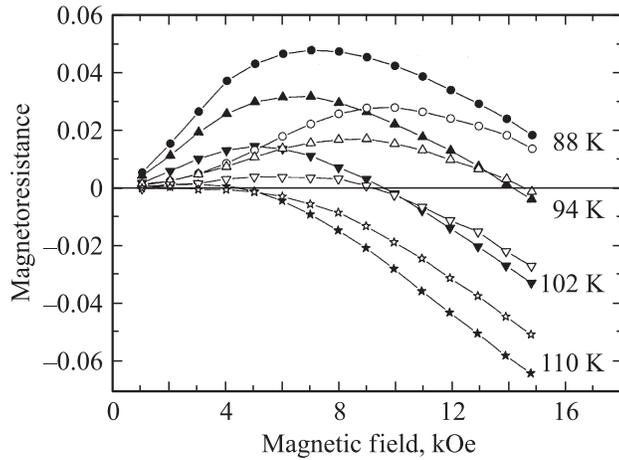


Рис. 3. Полевая зависимость продольного (темные символы) и поперечного (светлые символы) магнитосопротивления при различных температурах.

данные по магнитному резонансу в полупроводниковых манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0.175$ и 0.19 [17] показывают, что спектры могут быть удовлетворительно описаны в рамках кубического приближения, причем величина поля анизотропии возрастает при понижении температуры. В любом кубическом кристалле при $T \ll T_c$ для тензора сопротивления ρ_{ij} справедливо выражение $\rho_{ij} = (\rho_1 + \rho_2 n_i^2) \delta_{ij} + \rho_3 (1 - \delta_{ij}) n_i n_j + \dots$, где ρ_1, ρ_2 и ρ_3 — феноменологические постоянные, зависящие от температуры, $\mathbf{n} = \mathbf{M}/|\mathbf{M}|$; здесь предполагается, что длина вектора намагниченности фиксирована. Поскольку при приложении магнитного поля направление вектора намагниченности, вообще говоря, изменяется, при увеличении H сопротивление может уменьшаться или увеличиваться в зависимости от величины и знака констант ρ_i и направления электрического тока и магнитного поля относительно кристаллографических осей. Очевидно, этот механизм магнитосопротивления может преобладать лишь в области технического намагничивания; в области парапроцесса основной вклад в $(\Delta\rho/\rho)$ вносит подавление спиновых флуктуаций, которое приводит к отрицательному магнитосопротивлению.

4. Термоэдс и эффект Холла

Температурная зависимость термоэдс S показана на рис. 4. При низких температурах $S < 0$ и достигает минимума при $T = 89$ К. Рост температуры приводит к росту S и смене ее знака при $T = 137$ К. Несколько выше T_c (при $T = 186$ К) имеется максимум, после чего S монотонно уменьшается. В целом, температурная зависимость термоэдс исследованного монокристаллического образца [18], однако в нашем случае величина S вблизи экстремумов существенно выше. Магнитотермоэдс $\Delta S = S(0) - S(H)$ (вставка к рис. 4) отрицательна при низких температурах, меняет знак при $T = 123$ К,

достигает максимума при $T = 182$ К, т.е. при той же температуре, что и магнитосопротивление, после чего быстро падает и в парамагнитной области очень мала.

Сравнительно большая — порядка $100 \mu\text{V}/\text{K}$ — величина термоэдс в экстремальных точках позволяет предположить, что преобладающим механизмом проводимости в области температур от $89 \leq T \leq 186$ К является активация на край подвижности [19], причем при $T < 137$ К основной вклад в S дают электроны, а при $T > 137$ К — дырки.

В парамагнитной области при $T > 240$ К уменьшение термоэдс можно приближенно описать с помощью энергии активации $E^S \approx 400$ К. Эта величина в 3 раза меньше энергии активации сопротивления. Такое различие часто интерпретируется как свидетельство существования поляронов. В работе [13], однако, указывается, что большая разница между энергиями активации может иметь место и в случае прыжковой проводимости. Наши данные недостаточны для того, чтобы сделать выбор между этими двумя возможностями.

Перейдем к рассмотрению эффекта Холла. На рис. 5 представлена температурная зависимость нормального R_0 и спонтанного R_s коэффициентов Холла, которые определялись из соотношения

$$\rho_{\text{Hall}} = R_0 B + R_s M, \quad (2)$$

где ρ_{Hall} — холловское сопротивление, B — индукция магнитного поля. Спонтанный коэффициент Холла отрицателен, как и в других манганитах [13,14,20–23]. Нормальный коэффициент Холла положителен в исследованном интервале температур $102 \leq T \leq 170$ К, что указывает на преобладании дырочного вклада в R_0 . На вставке к рис. 5 показана температурная зависимость холловской подвижности $\mu_{\text{Hall}} = R_0/\rho(0)$. Величина μ_{Hall} меняется от ≈ 0.2 до $\approx 0.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Как известно, холловская подвижность порядка $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ характерна для носителей заряда, активированных на

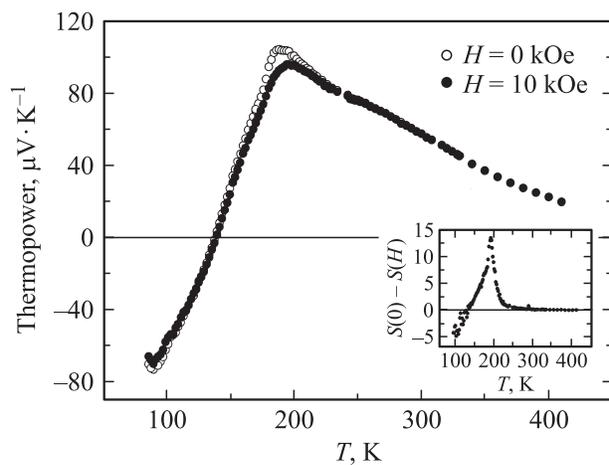


Рис. 4. Температурная зависимость термоэдс при $H = 0$ и в магнитном поле $H = 10$ кОе, направленном перпендикулярно плоскости образца. На вставке — температурная зависимость магнитотермоэдс $\Delta S = S(0) - S(H = 10 \text{ кОе})$.

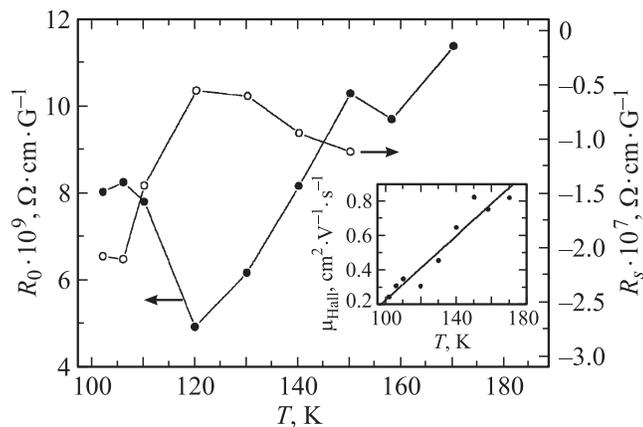


Рис. 5. Нормальный (темные символы) и спонтанный (светлые символы) коэффициенты Холла в зависимости от температуры. На вставке — зависимость холловской подвижности от температуры.

край подвижности [19], тогда как в случае преобладания зонной проводимости μ_{Hall} не меньше $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Следовательно, сравнительно большие величины подвижности (до $0.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) указывают на появление дырок в зонных состояниях. По крайней мере часть этих дырок может быть сосредоточена в металлических каплях, вкрапленных в полупроводниковую матрицу. Известно, например, что такие капли появляются в полупроводниковом монокристалле $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ при достаточно низких температурах [24]. Минимальная металлическая проводимость, наблюдаемая в манганитах p -типа (см., например, [25]), равна по порядку величины $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, что намного превосходит проводимость полупроводниковой матрицы, которая в нашем случае порядка $1 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Можно поэтому полагать, что найденное нами значение μ_{Hall} несколько выше подвижности носителей в полупроводниковой матрице. К сожалению, в настоящее время дать количественную оценку вклада металлических областей в холловскую подвижность затруднительно.

Зависимость μ_{Hall} от температуры близка к линейной. Если предположить, что линейная зависимость имеет место и несколько ниже 100 К, то при ≈ 75 К должна произойти смена знака μ_{Hall} . Поскольку наличие металлических капель приводит к возрастанию μ_{Hall} , в полупроводниковой матрице смена знака холловской подвижности происходит при несколько более высокой температуре.

5. Заключение

Полученные нами данные по температурным зависимостям кинетических эффектов показывают, что в монокристалле $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ при низких температурах основными носителями являются электроны. Повышение температуры приводит к возрастанию роли дырок, которые доминируют при $T > 137$ К.

В низкотемпературной области ($T < 110$ К) магнито-сопротивление определяется конкуренцией двух механизмов — в слабых магнитных полях $\Delta\rho/\rho$ обусловлено изменением сопротивления при изменении положения вектора намагниченности относительно кристаллографических осей, а в сильных полях основную роль играет подавление спиновых флуктуаций в магнитном поле. При $T > 100$ К анизотропия сопротивления принципиальной роли не играет. Поскольку анизотропия обусловлена спин-орбитальным взаимодействием, отсюда вытекает, что в отличие от дырочных состояний электронные состояния в $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ характеризуются существенно более сильным спин-орбитальным взаимодействием.

В окрестности температуры Кюри проводимость осуществляется дырками, активированными на край подвижности, и отчасти дырками в состояниях зонного типа. В парамагнитной области при $T > 240$ К преобладает дырочная проводимость с энергией активации около 1200 К; энергия активации термоэдс в 3 раза меньше.

Вблизи T_c локальная энергия активации сопротивления обнаруживает критическое поведение, а ее температурная зависимость определяется спиновыми корреляционными функциями. Отсюда следует, что, как и в широкозонных магнитных полупроводниках, спектр носителей заряда в системах с двойным обменом существенно зависит от температуры не только в ферромагнитном, но и в парамагнитном состоянии.

Список литературы

- [1] M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar. *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [2] M.B. Salamon, M. Jaime. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
- [3] E. Dagotto. *Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance. The physics of manganites and related compounds.* Springer-Verlag, Berlin (2002).
- [4] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 577 (2001).
- [5] С.М. Дунаевский. *ФТТ* **46**, 193 (2004).
- [6] D. Shulyatev, S. Karabashev, A. Arsenov, Ya. Mukovskii, S. Zverkov. *J. Cryst. Growth* **237–239**, 810 (2002).
- [7] D. Shulyatev, N. Kozlovskaya, R. Privezentsev, A. Pestun, Ya. Mukovskii, L. Elochina, S. Zverkov. *J. Cryst. Growth* **291**, 262 (2006).
- [8] R.I. Zainullina, N.G. Bebenin, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii, D.A. Shulyatev. *Phys. Rev. B* **76**, 014408 (2007).
- [9] G. Biotteau, M. Hennion, F. Moussa, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi, Y.M. Mukovskii, D. Shulyatev. *Phys. Rev. B* **64**, 104421 (2001).
- [10] M. Pissas, I. Margiolaki, G. Papavassiliou, D. Stamopoulos, D. Argyriou. *Phys. Rev. B* **72**, 064425 (2005).
- [11] V. Markovich, E. Rozenberg, A.I. Shames, G. Gorodetsky, I. Fita, K. Suzuki, R. Puzniak, D.A. Shulyatev, Ya.M. Mukovskii. *Phys. Rev. B* **65**, 144402 (2002).
- [12] V. Markovich, I. Fita, R. Puzniak, M.I. Tsindlekht, A. Wisniewski, G. Gorodetsky. *Phys. Rev. B* **66**, 094409 (2002).
- [13] N.G. Bebenin, R.I. Zainullina, N.S. Chusheva, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 5433 (2005).

- [14] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, Н.С. Чушева, Л.В. Елохина, В.В. Устинов, Я.М. Муковский. ФММ **103**, 271 (2007).
- [15] M.I. Auslender, N.G. Bebenin. Solid State Commun. **69**, 761 (1989).
- [16] V.A. Kostylev, B.A. Gizhevskii, A.A. Samokhvalov, M.I. Auslender, N.G. Bebenin. Phys. Stat. Sol. (b) **158**, 307 (1990).
- [17] V. Likodimos, M. Pissas. Phys. Rev. B **73**, 214 417 (2006).
- [18] M.F. Hundley, J.J. Neumeier. Phys. Rev. B **55**, 11 511 (1997).
- [19] N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic processes in noncrystalline solids. 2nd ed. Clarendon Press, Oxford (1979).
- [20] N.G. Bebenin, R.I. Zainullina, V.V. Mashkautsan, V.V. Ustinov, Ya.M. Mukovskii. Phys. Rev. B **69**, 104 434 (2004).
- [21] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Машкауцан, В.С. Гавико, В.В. Устинов, Я.М. Муковский, Д.А. Шулятев. ЖЭТФ **117**, 1181 (2000).
- [22] A. Asamitsu, Y. Tokura. Phys. Rev. B **58**, 47 (1998).
- [23] P. Matl, N.P. Ong, Y.F. Yan, Y.Q. Li, D. Studebaker, T. Baum, G. Doubinina. Phys. Rev. B **57**, 10 248 (1998).
- [24] E.V. Mastovshchikova, N.G. Bebenin, N.N. Loshkareva. Phys. Rev. B **70**, 012 406 (2004).
- [25] T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura. Phys. Rev. B **61**, 8009 (2000).