

# 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 магнитополевых 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  $180 \pm 1$  К, что соответствует литературным данным.

Сопротивление  $\rho$  измерялось на постоянном токе, направленном вдоль длинной стороны пластины, стан-

дартным четырехконтактным методом. При измерении термоэдс  $S$  разность температур  $\approx 3$  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  $\approx 640$  К. С ростом температуры  $\varepsilon_a$  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  $\varepsilon_a$  быстро спадает и при  $236 \leq T \leq 300$  К от температуры практически не зависит, будучи равной  $\approx 1200$  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  $\varepsilon_a^\infty$  и  $T_a$  мы исключили точки в интервале  $200 \leq T \leq 234$  К, в котором поведение  $\varepsilon_a$  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.

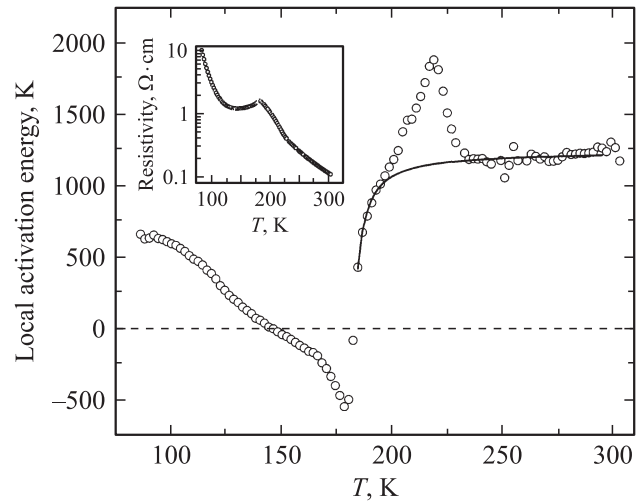


Рис. 1. Температурная зависимость локальной энергии активации  $\varepsilon_a$  (точки). Сплошная линия — расчет по уравнению (1). На вставке — зависимость сопротивления от температуры при  $H = 0$ .

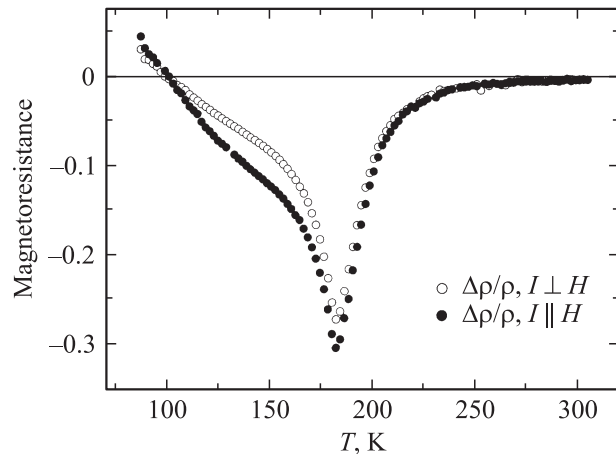
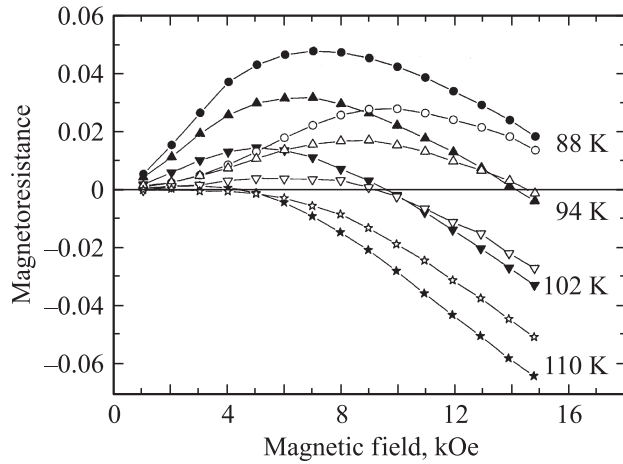


Рис. 2. Температурная зависимость магнитосопротивления в поле  $H = 10$  кОе.

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  $\rho_{ij}$  справедливо выражение  $\rho_{ij} = (\rho_1 + \rho_2 n_i^2) \delta_{ij} + \rho_3 (1 - \delta_{ij}) n_i n_j + \dots$ , где  $\rho_1, \rho_2$  и  $\rho_3$  — 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  $\rho_i$  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.

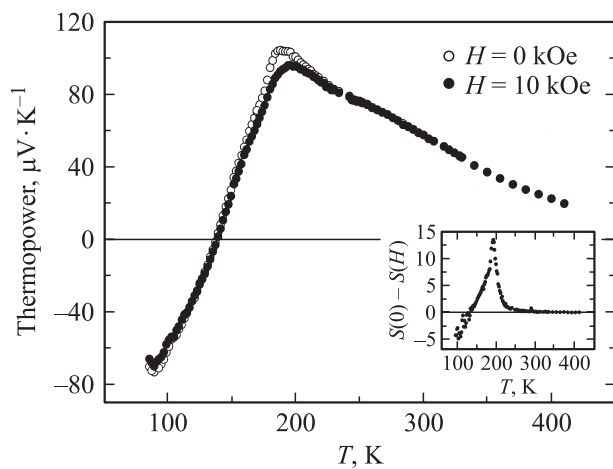
Сравнительно большая — порядка  $100 \mu\text{V}/\text{K}$  — величина термоэдс в экстремальных точках позволяет предположить, что преобладающим механизмом проводимости в области температур от  $89 \leq T \leq 186$  К является активация на край подвижности [19], причем при  $T < 137$  К основной вклад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

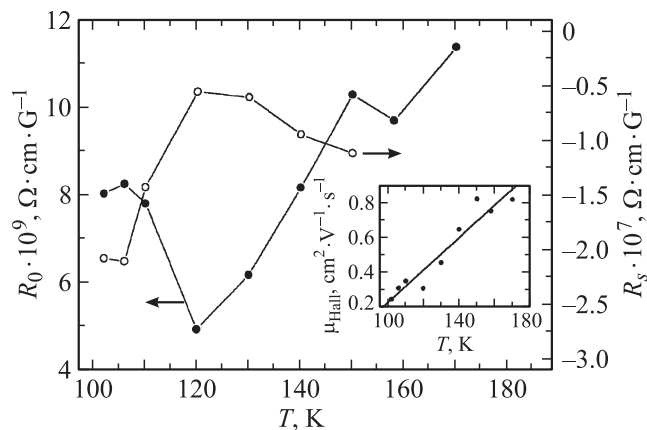
Перейдем к рассмотрению эффекта Холла. На рис. 5 представлена температурная зависимость нормального  $R_0$  и спонтанного  $R_s$  коэффициентов Холла, которые определялись из соотношения

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

где  $\rho_{\text{Hall}}$  — 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  $\mu_{\text{Hall}}$  меняется от  $\approx 0.2$  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  $\mu_{\text{Hall}}$  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  $\mu_{\text{Hall}}$  несколько выше подвижности носителей в полупроводниковой матрице. К сожалению, в настоящее время дать количественную оценку вклада металлических областей в холловскую подвижность затруднительно.

Зависимость  $\mu_{\text{Hall}}$  от температуры близка к линейной. Если предположить, что линейная зависимость имеет место и несколько ниже 100 К, то при  $\approx 75$  К должна произойти смена знака  $\mu_{\text{Hall}}$ . Поскольку наличие металлических капель приводит к возрастанию  $\mu_{\text{Hall}}$ , 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).