

# Эффект Холла в $\text{La}_{0.67-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$

© Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, В.В. Машкауцан, В.В. Устинов, В.Г. Васильев\*, Б.В. Слободин\*

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

\* Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 7 мая 1998 г.)

Приведены результаты экспериментального исследования эффекта Холла и магнитосопротивления в поликристаллических образцах  $\text{La}_{0.67-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.07$ ). Показано, что в обоих образцах нормальный коэффициент Холла меняет знак при  $T_0 = 360$  К, причем при  $T < T_0$  реализуется металлическая проводимость, а при  $T > T_0$  за проводимость ответственны те же механизмы, что и в неупорядоченных материалах. Установлено, что в металлической фазе легирования церием приводит к росту величины нормального и аномального коэффициентов Холла. Дано качественное объяснение наблюдавшимся особенностям.

1. Повышенный интерес к манганитам лантана обусловлен тем, что в них вблизи температуры Кюри  $T_c$  наблюдается колоссальное магнитосопротивление (КМС) (см. обзоры [1,2]). Механизм КМС, однако, остается не вполне понятным. Важную информацию о нем можно получить из исследования эффекта Холла. Опубликованные к настоящему времени данные относятся в основном к тонкопленочным образцам [3–6], свойства которых отличаются существенным своеобразием [1,2], и лишь в нашей работе [7] сообщаются результаты, полученные на объемных, хотя и поликристаллических образцах. Обнаруженные в [7] особенности температурной зависимости нормального коэффициента Холла, а также особенности температурных зависимостей электросопротивления и магнитосопротивления были объяснены движением края подвижности при изменении температуры, приводящем к изменению числа носителей тока в делокализованных состояниях. Было высказано предположение, что такой механизм изменения проводимости в окрестности  $T_c$  является общим для всех сильнолегированных материалов на основе  $\text{LaMnO}_3$ .

В настоящей работе мы продолжаем исследование гальваномагнитных эффектов в манганитах лантана. Измерения магнитосопротивления и эффекта Холла проведены на поликристаллических образцах манганитов  $\text{La}_{0.67-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.07$ ), что с учетом результатов [7] для  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  позволяет выделить общие закономерности гальваномагнитных эффектов в манганитах лантана, а также изучить роль церия как легирующего элемента. Последнее представляет известный интерес, поскольку влияние легирования церием на магнитосопротивление (но не эффект Холла) в манганитах исследовалось, по-видимому, только в [8].

2. Порошки номинальных составов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  приготавливались методом соосаждения из растворов [9]. Поликристаллические образцы были получены прессованием при комнатной температуре при давлении  $5 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$  с последующим отжигом в токе кислорода при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 12 h. Однофаз-

ность образцов контролировалась рентгеновским методом. Образцы для гальваномагнитных измерений имели форму параллелипипедов размером  $10 \times 3 \times 0.9 \text{ mm}$ . Кривые намагничивания снимались на вибрационном магнитометре на пластинах меньших размеров, но с сохранением соотношения длин соответствующих сторон в магнитном поле, направленном так же, как при измерении эффекта Холла. Температура Кюри определялась по методу термодинамических коэффициентов. Измерения эффекта Холла проводились потенциометрическим методом в магнитных полях до 15 кОе. Использовались индиевые контакты, изготовленные с помощью ультразвукового паяльника.

3. Кривые намагничивания имеют вид, типичный для ферромагнетиков, и при  $T < T_c$  в полях  $H \geq 6 \text{ kOe}$  описываются соотношением  $M = M_s + \chi H$ . Определенные таким образом значения спонтанной намагниченности  $M_s$  и восприимчивости парапроцесса  $\chi$  использовались далее для вычисления нормального  $R_0$  и аномального (спонтанного)  $R_s$  коэффициентов Холла. Температуры Кюри равны 374 К для  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  и 369 К для  $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

Кривые температурной зависимости магнитосопротивления  $\text{MR} = (R(H) - R(H = 0))/R(H = 0)$ , где  $R(H)$  — сопротивление в магнитном поле  $H$ , приведены на рис. 1. Их вид типичен для поликристаллических образцов сильнолегированных манганитов лантана. Абсолютная величина магнитосопротивления имеет максимум при температуре  $T_{\text{MR}}$ , несколько меньшей  $T_c$  ( $T_{\text{MR}} = 360$  К для  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  и  $T_{\text{MR}} = 358$  К для  $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ), причем положение максимума не зависит от величины приложенного поля.

На рис. 2 приведены изотермы холловского сопротивления  $\rho_{\text{Hall}}$  для  $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ; подобные кривые получены и для образца без церия. В ферромагнитной области в слабых полях наблюдается резкая зависимость  $\rho_{\text{Hall}}$  от  $H$ , а при  $H > 6 \text{ kOe}$  зависимость  $\rho_{\text{Hall}}(H)$  является линейной.

В ферромагнетиках  $\rho_{\text{Hall}} = R_0 B + R_s M$ , где  $B$  — индукция магнитного поля в образце; в нашем случае можно полагать  $B = H$ . На рис. 3 приведены температурные зависимости  $R_0$ , рассчитанные из изотерм  $\rho_{\text{Hall}}(H)$  и кривых намагничивания. Нормальный коэффициент Холла меняет знак при  $T_0 = 360$  К. При  $T < T_0$  этот коэффициент положителен и не зависит от температуры в пределах погрешности измерений, а при  $T > T_0$  имеется резкая температурная зависимость. Ниже  $T_0$  величина нормального коэффициента Холла для образца

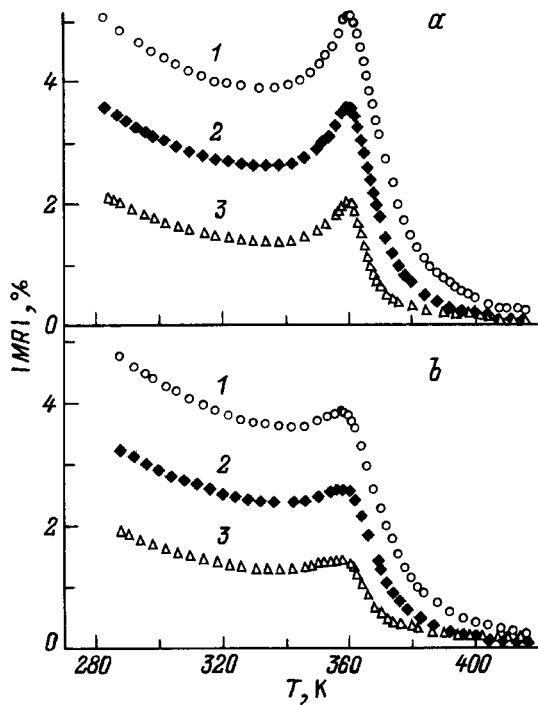


Рис. 1. Температурная зависимость магнитосопротивления образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (a) и  $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (b) в различных полях.  $H$  (кОе): 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15.

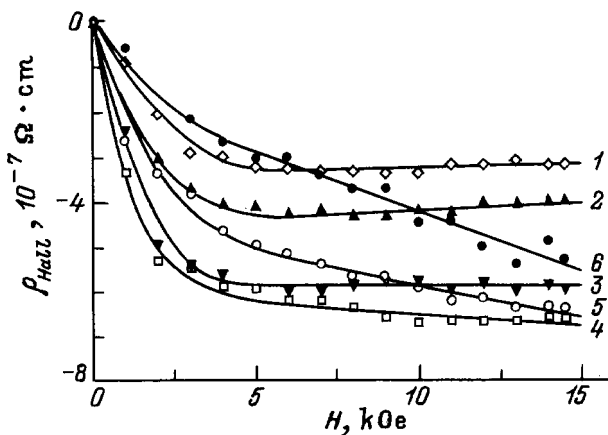


Рис. 2. Изотермы холловского сопротивления в  $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  при различных температурах.  $T$  (К): 1 — 194, 2 — 310, 3 — 335, 4 — 350, 5 — 361, 6 — 370.

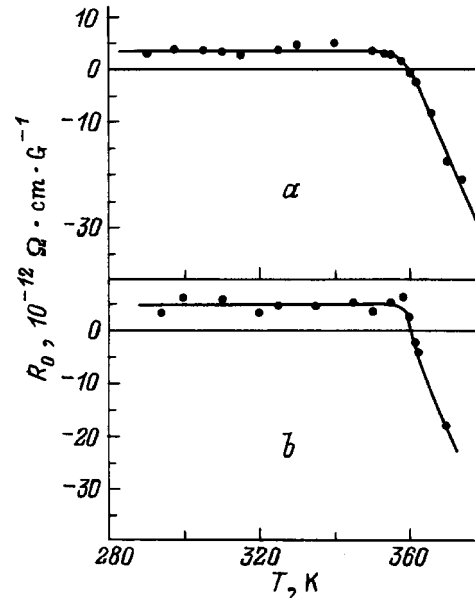


Рис. 3. Температурная зависимость нормального коэффициента Холла в  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (a) и  $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (b).

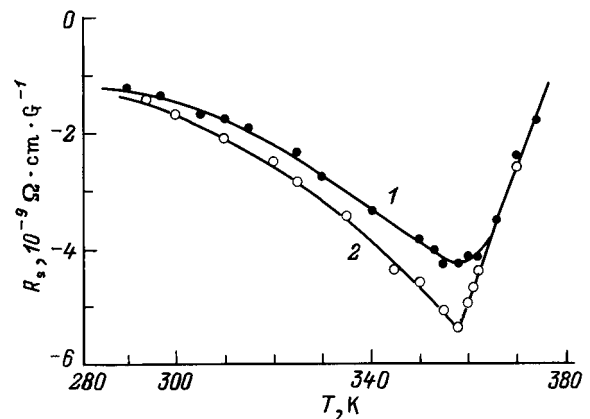


Рис. 4. Температурная зависимость аномального коэффициента Холла в  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (1) и  $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (2).

$\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  ( $4.8 \cdot 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm/G}$ ) превосходит значение  $R_0$  для образца без церия ( $3.6 \cdot 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm/G}$ ) в 1.3 раза.

На рис. 4 приведены температурные зависимости аномального коэффициента Холла. В обоих случаях  $R_s < 0$  и  $|R_s|$  на два-три порядка превосходит  $|R_0|$ . При легировании церием  $|R_s|$  возрастает. При  $T \approx T_0$  на кривых  $R_s(T)$  имеются минимумы, причем для образца с церием экстремум выражен более четко.

4. Переходя к обсуждению полученных результатов, обратим внимание прежде всего на незначительное изменение  $\Delta T_c$  температуры Кюри (всего 5 К) при введении 7% церия. Это близко к сдвигу температуры Кюри, обусловленному легированием  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  таким же количеством трехвалентного иттрия, где  $\Delta T_c = 3$  К [10],

но на порядок меньше изменения  $T_c$ , вызванного введением в образец  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  4% кислородных вакансий [11], которые, как и церий (см. далее), являются в манганитах лантана донорами, но в отличие от церия — двухзарядными. Причины указанных различий в величине  $\Delta T_c$  остаются неясными.

Отметим теперь те особенности на температурных зависимостях магнитосопротивления и коэффициентов Холла, которые наблюдаются как в  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  [7], так и в  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Для каждого образца, во-первых, существует температура  $T_0 < T_c$ , при которой нормальный коэффициент Холла обращается в нуль, причем при  $T < T_0$  этот коэффициент положителен и практически не зависит от температуры; во-вторых,  $R_s$  имеет минимум при  $T \approx T_0$ ; в-третьих, абсолютная величина магнитосопротивления достигает максимума также практически при  $T_0$ . Наличие во всех изученных нами манганитах лантана указанных особенностей позволяет считать, что их интерпретация, данная в [7] применительно к  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ , справедлива для всех материалов на основе  $\text{LaMnO}_3$  с достаточно высоким уровнем легирования. Именно температура  $T_0 < T_c$  является температурой перехода металл-диэлектрик, при которой происходит смена зонного механизма проводимости, доминирующего при  $T < T_0$ , на механизмы, характерные для неупорядоченных материалов: перескоки между локализованными состояниями и/или активация на край подвижности. Смена типа проводимости обусловлена движением края подвижности, вызванным усилением магнитных флуктуаций вблизи температуры Кюри.

Положительный знак  $R_0$  при  $T < T_0$  показывает, что в этой температурной области основными носителями заряда являются дырки. Отношение концентрации дырок в образцах с церием и без него, оцененное по изменению  $R_0$ , практически совпадает с величиной этого отношения вычисленной по изменению номинального состава. Однако величины  $R_0$ , рассчитанные по содержанию стронция и церия, оказываются существенно большими экспериментально наблюдаемых, что может быть связано с наличием неосновных носителей заряда — электронов. Рост величины нормального коэффициента Холла при частичном замещении лантана церием указывает на то, что концентрация дырок при таком легировании уменьшается. Естественно объяснить это тем, что церий обладает по сравнению с лантаном одним добавочным электроном, который, попадая в валентную зону, уменьшает число дырок. Иными словами, церий в нашем случае является (как, например, в  $\text{CeO}_2$ ) четырехвалентным и играет роль однозарядного донора подобно гадолинию в  $\text{EuO}$  [12].

Большая величина  $R_s$  согласуется с тем, что, согласно зонным расчетам [13–15], валентная зона материалов на основе  $\text{LaMnO}_3$  образована в основном  $d$ -состояниями марганца. В ферромагнитных монокристаллах аномальный коэффициент Холла связан с удельным сопроти-

влением равенством  $R_s = a\rho + b\rho^2$ , где  $a$  и  $b$  — константы [16]. Можно предположить, что в случае рассматриваемых поликристаллических образцов  $R_s$  также в основном определяется величиной  $\rho$  (по крайней мере вблизи  $T_0$ ), если под  $\rho$  понимать сопротивление внутри кристаллитов. Для простоты будем считать  $R_s$  монотонной функцией  $\rho$ ; тогда наблюдаемое возрастание  $|R_s|$  при легировании церием объясняется тем, что уменьшение концентрации носителей тока (дырок) приводит к увеличению  $\rho$ . Далее измерения сопротивления монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [17] показали, что в образцах с переходом металл-изолятор пик сопротивления тем острее, чем меньше концентрация дырок. Принимая, что это справедливо и по отношению к температурной зависимости сопротивления внутри кристаллитов, можно сделать вывод о том, что большая острота минимума на кривой  $R_s(T)$  для образца с церием также является следствием уменьшения дырочной концентрации. Таким образом, есть основания полагать, что температурная зависимость аномального коэффициента Холла в исследованных образцах отражает в общих чертах температурную зависимость электросопротивления внутри кристаллитов, по крайней мере, вблизи перехода металл-диэлектрик. Заметим, что в случае пространственно неоднородных систем такая корреляция не является, вообще говоря, правилом [18]. В нашем случае ее наличие связано, вероятнее всего, с тем, что в окрестности перехода металл-диэлектрик среди параметров, определяющих значение аномального коэффициента Холла, именно  $\rho$  меняется с температурой наиболее резко.

Таким образом, эффект Холла в различных манганитах лантана обнаруживает ряд общих особенностей, что отражает наличие общего механизма перехода металл-диэлектрик. Этот переход происходит при температуре, меньшей температуры Кюри. В поликристаллических образцах в окрестности указанного перехода температурная зависимость аномального коэффициента Холла определяется в основном температурной зависимостью сопротивления внутри кристаллитов. В манганите  $\text{La-Ce-Sr-Mn-O}$  церий является, по-видимому, четырехвалентным и играет роль однозарядного донора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-02-16008).

## Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 8, 833 (1996).
- [2] A.P. Ramirez. J. Phys.: Condens. Matter. **9**, 39, 8171 (1997).
- [3] G. Jeffrey Snyder, M.R. Beasley, T.H. Geballe. Appl. Phys. Lett. **69**, 27, 4254 (1996).
- [4] P. Wagner, D. Mazilu, L. Trappeniers, V.V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede. Phys. Rev. **B55**, 22, R 14 721 (1997).
- [5] M. Jaime, H.T. Hardner, M.B. Salamon, M. Rubinstein, P. Dorsey, D. Emin. Phys. Rev. Lett. **78**, 5, 951 (1997).

- [6] P. Wagner, I. Gordon, A. Vantomme, D. Dierickx, M.J. Van Bael, V.V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede. *Europhys. Lett.* **41**, 1, 49 (1998).
- [7] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Машкауцан, А.М. Бурханов, В.В. Васильев, Б.В. Слободин, В.В. Устинов. *ЖЭТФ* **113**, 3 (1998).
- [8] S. Das, P. Mandal. *Z. Phys.* **B104**, 1, 7 (1997).
- [9] В.Г. Васильев, А.А. Ивакин, А.А. Фотиев. *ЖНХ* **39**, 1, 3 (1994).
- [10] А.П. Носов, А.Б. Ринкевич, Р.И. Зайнуллина, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин, Н.Г. Бебенин, В.В. Устинов. *ФММ* **85**, 4, 72 (1998).
- [11] H.L. Ju, J. Gopalakrishnan, J.L. Peng, Qi Li, G.C. Xiong, T. Venkatesan, R.L. Greene. *Phys. Rev.* **B51**, 9, 6143 (1995).
- [12] Э.Л. Нагаев. *Физика магнитных полупроводников*. Наука, М. (1979). 432 с.
- [13] S. Satpathy, Z.S. Popovic, F.R. Vukajlovic. *J. Appl. Phys.* **79**, 8, 4555 (1996).
- [14] W.E. Pickett, D.J. Singh. *Phys. Rev.* **B53**, 3, 1146 (1996).
- [15] I. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura. *Phys. Rev.* **B53**, 11, 7158 (1996).
- [16] С.М. Хурд. *Hall effect in Metal and Alloys*. Plenum Press, N.Y. (1972). 400 p.
- [17] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. *Phys. Rev.* **B51**, 20, 14 103 (1995).
- [18] А.В. Ведяев, А.Б. Грановский, А.В. Калицов, Ф. Брауэрс. *ЖЭТФ* **112**, 6, 2198 (1997).