

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 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 $5 \cdot 10^3$ kg/cm² с последующим отжигом в токе кислорода при 1200°C в течение 12 h. Однофаз-

ность образцов контролировалась рентгеновским методом. Образцы для гальваномагнитных измерений имели форму параллелепипедов размером $10 \times 3 \times 0.9$ 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 $H \geq 6$ кОе описываются соотношением $M = M_s + \chi H$. Определенные таким образом значения спонтанной намагниченности M_s и восприимчивости парапроцесса χ 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_{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 ρ_{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 ρ_{Hall} от H , а при $H > 6$ кОе 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

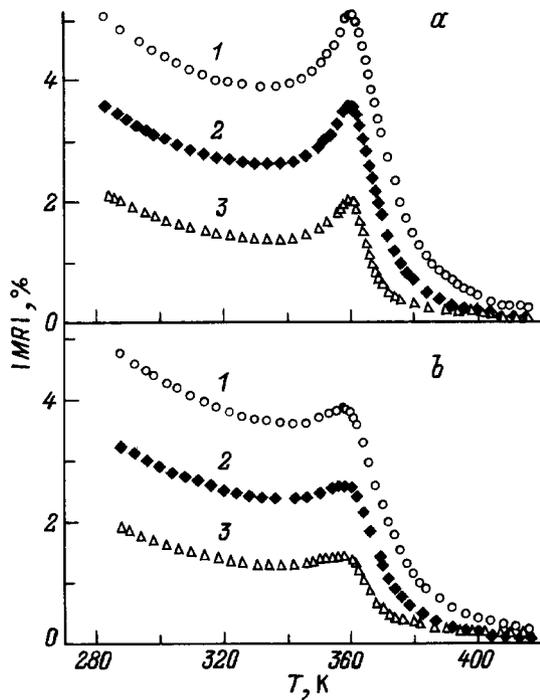


Рис. 1. Температурная зависимость магнитосопротивления образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (a) и $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (b) в различных полях. H (kOe): 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15.

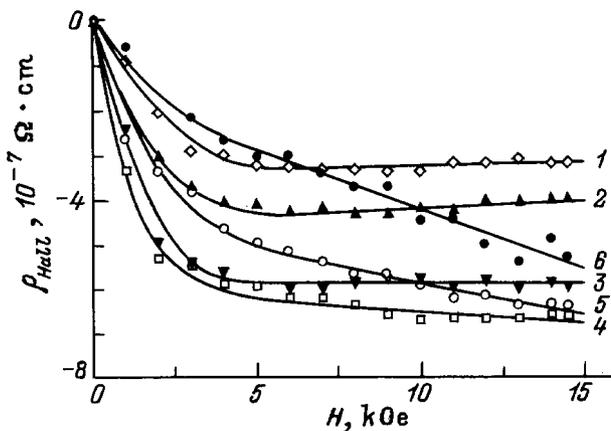


Рис. 2. Изотермы холловского сопротивления в $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ при различных температурах. T (K): 1 — 194, 2 — 310, 3 — 335, 4 — 350, 5 — 361, 6 — 370.

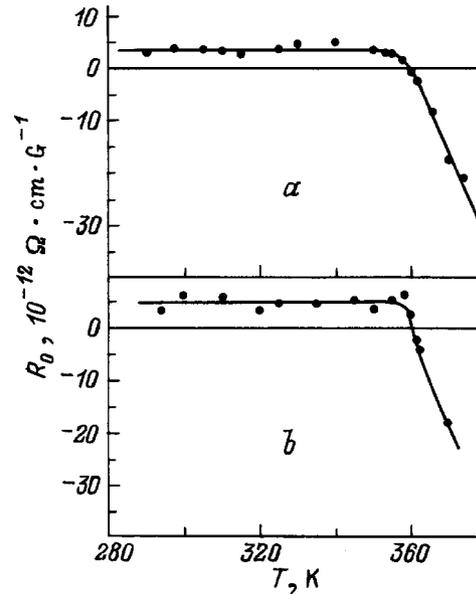


Рис. 3. Температурная зависимость нормального коэффициента Холла в $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (a) и $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (b).

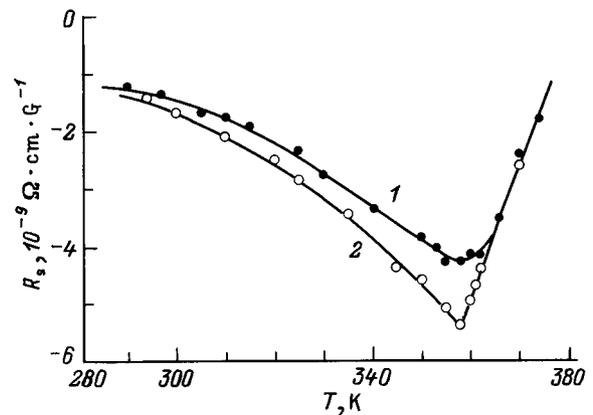


Рис. 4. Температурная зависимость аномального коэффициента Холла в $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (1) и $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (2).

$\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($4.8 \cdot 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm/G}$) 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 ΔT_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 ΔT_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 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 CeO_2) четырехвалентным и играет роль однозарядного донора подобно гадолинию в EuO [12].

Большая величина R_s согласуется с тем, что, согласно зонным расчетам [13–15], валентная зона материалов на основе 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 ρ (по крайней мере вблизи T_0), если под ρ понимать сопротивление внутри кристаллитов. Для простоты будем считать R_s монотонной функцией ρ ; тогда наблюдаемое возрастание $|R_s|$ при легировании церием объясняется тем, что уменьшение концентрации носителей тока (дырок) приводит к увеличению ρ . 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 ρ 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 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. Trappeniens, 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] C.M. Hurd. *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).