

Кинетические эффекты в $\text{La}_{0.67-x}\text{R}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}$)

© Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, 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: bebenin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 августа 2000 г.)

Приведены результаты экспериментального исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости, электро- и магнитосопротивления, термо- и магнитотермоэдс и эффекта Холла поликристаллических манганитов лантана $\text{La}_{0.67-x}\text{R}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.07$, $\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}$) в интервале температур 77–430 К. Обнаружено, что замещение малого количества лантана европием или гадолинием приводит к значительному уменьшению сопротивления и изменению характера его температурной зависимости. Показано, что температурная зависимость как нормального, так и аномального коэффициентов Холла вблизи температуры Кюри определяется изменением числа носителей в делокализованных состояниях. Предложен способ разделения дырочного и электронного вкладов в термоэдс в ферромагнитной области. Обсуждение механизмов проводимости основано на представлении о движении краев подвижности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-17544 и 00-15-96745).

Большие (“колоссальные”) величины магнитосопротивления, наблюдающиеся вблизи температуры Кюри T_C в манганитах лантана $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ (D — двухвалентный металл), обуславливают интерес к этим материалам. В течение долгого времени считалось, что магнитные и кинетические эффекты в указанных манганитах определяются содержанием ионов Mn^{4+} . Результаты работ последних лет показали, что такой взгляд является чрезмерно упрощенным и имеется ряд других факторов, существенным образом влияющих на свойства этих сложных оксидов [1,2]. Например, дополнительное замещение части лантана иттрием [3,4] или алюминием [5] приводит к значительному понижению температуры Кюри, хотя эти элементы имеют одинаковую валентность. Заметное изменение температуры Кюри и намагниченности наблюдалось при замещении в $\text{La}_{0.67-x}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ небольшой части лантана другими редкоземельными элементами [6,7], причем эти изменения нельзя объяснить деформацией элементарной ячейки при замещении лантана ионом меньшего радиуса.

В настоящей работе мы представляем результаты комплексного исследования магнитных и транспортных свойств поликристаллов $\text{La}_{0.67-x}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (далее LaSr), $\text{La}_{0.60}\text{Gd}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LaGdSr) и $\text{La}_{0.60}\text{Eu}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LaEuSr). Сопоставление температурных зависимостей магнитных свойств, сопротивления, эффекта Холла и термоэдс этих соединений позволяют сделать ряд выводов относительно зарядового состояния редкоземельного элемента, а также выявить изменения свойств отдельных кристаллов при изменении их размеров. Сравнительный анализ полученных экспериментальных результатов и литературных данных по сопротивлению и термоэдс монокристаллов различных манганитов лантана дает возможность

разделить вклады электронов и дырок в проводимость и термоэдс в ферромагнитной области температур. Обсуждение ведется на основе развитой в следующем разделе полуфеноменологической теории, позволяющей описать основные особенности температурных зависимостей проводимости и термоэдс.

1. Теория

Общепринятое объяснение аномалий кинетических эффектов в манганитах лантана отсутствует. Микроскопические модели, изложение которых можно найти в обзорах [1,2], содержит трудно определяемые константы; кроме того, расчеты обычно проводятся только для сопротивления, что исключает возможность их использования для обсуждения результатов комплексных исследований. Более приемлемым в настоящее время представляется полуфеноменологический подход с использованием небольшого набора параметров, которые имеют ясный физический смысл и могут быть определены экспериментально. Приводимые далее формулы являются обобщением результатов, опубликованных в [8,9].

При расчете проводимости σ используем выражение, предложенное Моттом,

$$\sigma = \int_{E_1}^{E_2} \left(-\frac{\partial F}{\partial E} \right) \sigma_E dE, \quad (1)$$

где $F(E)$ — функция Ферми, а интегрирование ведется в интервале между энергиями E_1 и E_2 , которые являются соответственно нижним и верхним краями подвижности. Для вычисления термоэдс S удобно использовать форму-

лу Мотта–Фриче [10]

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{1}{\sigma} \int_{E_1}^{E_2} \frac{E - E_F + D(E)}{T} \left(-\frac{\partial F}{\partial E} \right) \sigma_E dE, \quad (2)$$

где k_B — константа Больцмана, e — модуль заряда электрона, а с помощью функции $D(E)$ учитывается вклад спиновых и решеточных степеней свободы в поток тепла. Обычно рассматривается ситуация, когда энергия Ферми E_F находится вблизи одной из этих энергий при существенном удалении от другой, так что либо верхний, либо нижний предел в (1) и (2) можно считать равным бесконечности. Как будет видно далее, есть основания полагать, что в манганитах лантана близкими к уровню Ферми оказываются оба края подвижности. Формулы, пригодные для описания такой ситуации, в литературе, по-видимому, отсутствуют, поэтому далее дается их краткий вывод.

Положение краев подвижности определяется степенью беспорядка в системе. При низких температурах существенным является немагнитный беспорядок. Нарастание магнитных флуктуаций вблизи температуры Кюри приводит к сдвигу краев подвижности к центру зоны, в результате чего область делокализованных состояний сужается. В соответствии с [8,9] будем предполагать, что изменение E_1 и E_2 при изменении магнитного поля H и температуры можно описать следующим образом:

$$\begin{aligned} E_1(H, T) &= \Delta_{10} + \Delta_{11}m^2, \\ E_2(H, T) &= \Delta_{20} - \Delta_{21}m^2, \end{aligned} \quad (3)$$

где $m = M/M_s(0)$, $M(H, T)$ — намагниченность, H — магнитное поле, $M_s(T)$ — спонтанная намагниченность, Δ_{ij} — параметры, определяемые из эксперимента. В основном нас будет интересовать ситуация, когда в ферромагнитной области реализуется металлическое, а в парамагнитной — диэлектрическое состояние.

Кристалл находится в металлическом состоянии, если уровень Ферми расположен между E_1 и E_2 и $|E_F - E_1|, |E_F - E_2| \gg T$. В этом случае $\sigma = \sigma_{E=E_F}$, и изменение проводимости происходит из-за изменения подвижности носителей заряда. Для термоэдс из (2) следует известная формула Мотта

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{\sigma'(E_F)}{\sigma} T, \quad (4)$$

где $\sigma'(E_F) = (\partial\sigma_E/\partial E)_{E=E_F}$. Здесь учтено, что в области металлической проводимости концентрация носителей заряда в делокализованных состояниях велика и следует считать $D = 0$ [9].

Вблизи температуры Кюри происходит переход металл–диэлектрик, в результате которого уровень Ферми оказывается в области локализованных состояний. Поскольку из измерений эффекта Холла следует, что основными носителями тока в интересующих нас материалах являются дырки, будем полагать, что переход

обусловлен пересечением E_F и E_2 ; тогда в диэлектрической фазе $E_F > E_2 > E_1$. Принимая, что $\sigma_E = \sigma_m$ (σ_m — минимальная металлическая проводимость), если $E_1 < E < E_2$, из (1) имеем

$$\sigma = \sigma_m(f(y_2) - f(y_1)), \quad (5)$$

где $y_{1,2} = (E_F - E_{1,2})/T$, $f(y) = (e^y + 1)^{-1}$. Чтобы получить выражение для термоэдс, оценим интеграл, содержащий функцию $D(E)$, с помощью теоремы о среднем, что приводит к появлению в выражении для термоэдс слагаемого, пропорционального \bar{D}/T . Полагая, как и выше, $\sigma_E = \sigma_m$, получаем

$$S = \frac{k_B}{e} \left(\frac{y_2 f(y_2) + \ln(1 + e^{-y_2}) - y_1 f(y_1) - \ln(1 + e^{-y_1})}{f(y_2) - f(y_1)} - \frac{\bar{D}}{T} \right). \quad (6)$$

Как видно из (5) и (6), близость нижнего края подвижности приводит к уменьшению проводимости и термоэдс. Эти изменения являются несущественными, если $y_1 \gg |y_2|$, $y_1 \gg 1$. В этом случае слагаемые, содержащие y_1 , можно не учитывать, и для окрестности перехода металл–диэлектрик получаются простые выражения [9]

$$\rho = \rho_m \left(\exp\left(\frac{E^\rho}{T}\right) + 1 \right), \quad (7)$$

$$S = \frac{k_B}{e} \left(\frac{E^S}{T} + 1 \right). \quad (8)$$

Здесь $\rho_m = \sigma_m^{-1}$, энергия активации сопротивления $E^\rho = E_0^\rho - E_1^\rho m^2$, где $E_0^\rho = E_F - \Delta_{20}$, $E_1^\rho = \Delta_{21}$, а энергия активации термоэдс $E^S = E^\rho - \bar{D}$. Типичные значения термоэдс должны быть порядка $100 \mu V/K$. С помощью формул (7) и (8) удалось удовлетворительно описать пик сопротивления и термоэдс вблизи T_c в монокристалле $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, в котором переход металл–диэлектрик не происходит, однако в ферромагнитной области уровень Ферми находится недалеко от края подвижности [9].

Кроме того, формула (7) оказалась пригодной для описания зависимости $\rho(T, H)$ в антиферромагнетике $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ [11], хотя в последнем случае смысл E_1^ρ может быть другим. Величина E_0^ρ уменьшается при возрастании степени легирования; E_1^ρ во всех случаях порядка $10^3 K$, что, по-видимому, отражает близость структуры волновых функций во всех манганитах.

Если концентрация ионов Mn^{4+} превышает 0.5, манганиты лантана являются диэлектриками при любой температуре. Очевидно, при несколько меньшей концентрации Mn^{4+} должна реализоваться ситуация, когда разность $E_2 - E_1$ оказывается малой по сравнению с T , по крайней мере в парамагнитном состоянии. В этом случае температурные зависимости сопротивления и термоэдс качественно отличаются от (7) и (8). Чтобы убедиться в этом, выпишем выражения, которые следуют из (5) и (6)

для случая $E_2 - E_1 \ll T$, $|E_F - E_{1,2}| \ll T$,

$$\rho = \rho_m \frac{4T}{E_2 - E_1}, \quad (9)$$

$$S = -\frac{k_B \bar{E} - E_F}{e} \frac{1}{T}, \quad (10)$$

где $\bar{E} = (E_1 + E_2)/2$. Из этих формул видно, что линейный рост сопротивления с температурой в парамагнитном состоянии, когда $E_{1,2} = \text{const}$, не является достаточным свидетельством реализации "хорошего" металлического состояния и вполне совместим с температурной зависимостью термоэдс активационного типа. Судя по температурным зависимостям сопротивления и термоэдс монокристалла $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ [12], мы можем предположить, что в этом монокристалле реализуется такая ситуация.

Представление о скачке функции σ_E на краю подвижности является довольно грубым приближением. В действительности σ_E является непрерывной функцией, и в окрестности края подвижности (для определенности верхнего) можно полагать [13] $\sigma_E = C(E_2 - E)$, $C > 0$, при $E < E_2$. Характер температурных зависимостей проводимости и термоэдс для $y_1 \gg 1$ оказывается таким же, как и вытекающий из формул (4), (7), (8), однако, поскольку $\sigma'_F = -C$, для области металлической проводимости $E_2 > E_F > E_1$ из (4) следует

$$S = \frac{k_B \pi^2}{e} \frac{T}{3(E_2 - E_F)}. \quad (11)$$

Заметим, что в манганитах лантана с содержанием Mn^{4+} порядка 25–30% имеются носители различных типов. Выделения соответствующих вкладов в кинетические коэффициенты до сих пор, по-видимому, не проводилось, хотя в некоторых благоприятных случаях это возможно. Пример такого анализа будет дан далее.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Порошки номинального состава $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.60}\text{R}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}$) приготовлялись методом соосаждения из раствора. Полученные прекурсоры прессовались при комнатной температуре, а затем отжигались в токе кислорода при 1200°C в течение 12 h. Методики измерения магнитных свойств, сопротивления, термоэдс и эффекта Холла описаны в наших предыдущих работах [9,14,15].

Кривые намагничивания имеют вид, типичный для ферромагнетиков. Значения температуры Кюри T_C , определенные по методу термодинамических коэффициентов, приведены в таблице. Легирование Eu или Gd приводит к уменьшению T_C . При $T < T_C$ в магнитных полях $H \geq 6 \text{ kOe}$ намагниченность M описывается соотношением $M = M_s + \chi H$.

Значения температуры Кюри и коэффициентов a_0 , a_1 и a_2 в (14) для $\text{La}_{0.67-x}\text{R}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$

| Образец | T_C , К | a_0 , $\mu\text{V/K}$ | a_1 , $10^{-2} \mu\text{V/K}^2$ | a_2 , $10^{-4} \mu\text{V/K}^3$ |
|--|--------------|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| LaSr | 369 | -7.2 | 6.7 | -1.9 |
| LaSrEu | 328 | -3.9 | 7.4 | -2.5 |
| LaSrGd | 349 | -4.0 | 6.7 | -2.1 |
| Монокристалл $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (по данным [12]) | 342 | -3 | 9.1 | -2.6 |

На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости восприимчивости $\chi(T)$. Для LaGdSr в ферромагнитной области температур наблюдается рост χ при уменьшении T , для LaEuSr этот рост менее выражен, а для LaSr отсутствует. Увеличение χ с понижением температуры можно связать с наличием парамагнитных ионов. В LaGdSr такими ионами являются, очевидно, ионы Gd^{3+} , находящиеся в s -состоянии со спином $S = 7/2$. Поскольку магнитный момент иона Eu^{3+} в основном состоянии равен нулю, наличие парамагнитных ионов в LaEuSr указывает на присутствие ионов Eu^{2+} . Это подтверждает предположение [6,7,15] о том, что в LaEuSr европий находится в смешанном валентном состоянии.

Температура Кюри поликристалла LaEuSr меньше, чем для LaGdSr , что может быть связано с дополнительным беспорядком, обусловленным наличием ионов Eu^{2+} со сравнительно большим ионным радиусом. Разница в значениях T_C для наших образцов оказалась значительно больше, чем в [6,7]. Это указывает на большую чувствительность температуры Кюри к дефектам, с наличием которых, возможно, связано и существование ионов Eu^{2+} .

Температурная зависимость сопротивления ρ представлена на рис. 2. На кривой $\rho(T)$ для LaSr имеются два слабо выраженных максимума: один вблизи температуры Кюри, а второй в ферромагнитной области при $T \approx 280 \text{ K}$. Легирование европием или гадолинием приводит к значительному уменьшению сопротивления, особенно, в ферромагнитной области, причем на кривых $\rho(T)$ имеется только один максимум, расположенный несколько выше T_C . Известно [1], что такого рода различия в температурном поведении и величине сопротивления манганитов обусловлены возрастанием вклада межкристаллитных границ в сопротивление образца при уменьшении размеров кристаллитов, поэтому можно полагать, что размер кристаллитов в образцах LaEuSr и LaGdSr заметно больше, чем в LaSr .

О механизмах проводимости по форме кривой $\rho(T)$ судить затруднительно, поскольку даже наличие участка с $d\rho/dT > 0$ не является доказательством перехода в металлическое состояние [9]. Существенную информацию может дать анализ температурной зависимости нормального коэффициента Холла R_0 , которая приведена на рис. 3. В отличие от кривых $\rho(T)$ температурные

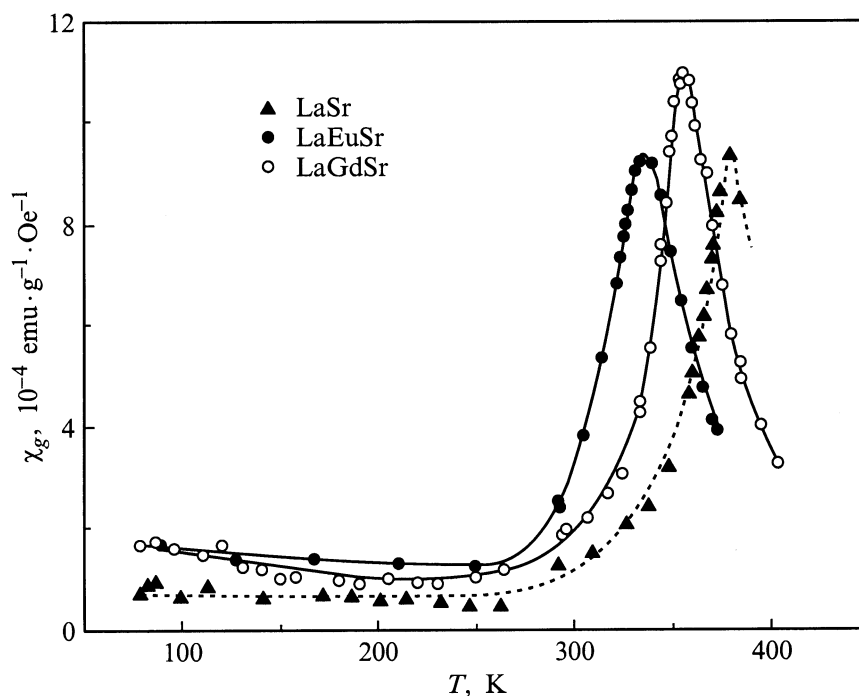


Рис. 1. Температурная зависимость восприимчивости парапроцесса $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (LaSr), $La_{0.60}Eu_{0.07}Sr_{0.33}MnO_3$ (LaEuSr) и $La_{0.60}Gd_{0.07}Sr_{0.33}MnO_3$ (LaGdSr).

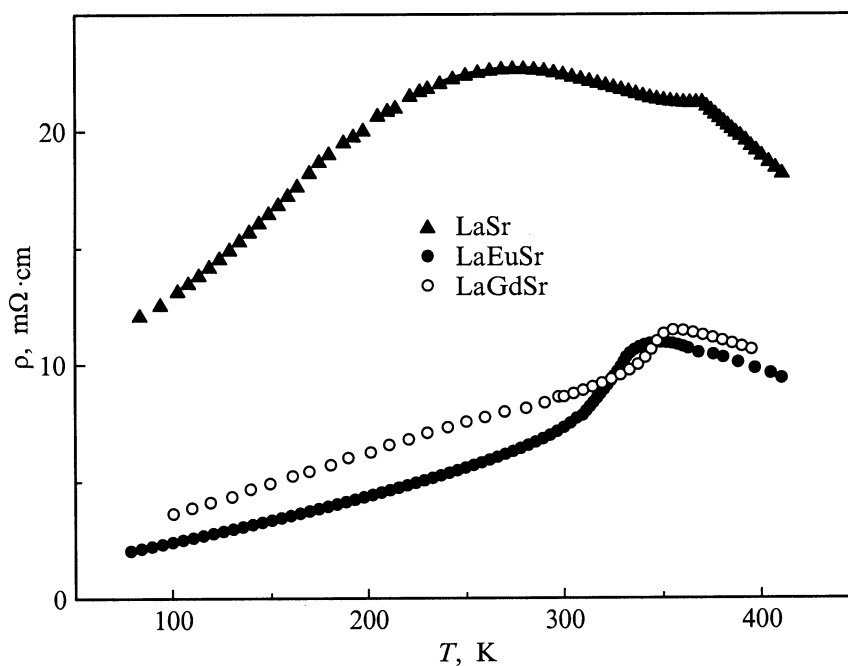


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления LaSr, LaEuSr и LaGdSr.

зависимости $R_0(T)$ во всех образцах подобны. В ферромагнитной области при $T < 200$ К величины R_0 положительны и лежат в пределах $(4-6) \cdot 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm/G}$. Следовательно, основными носителями являются дырки, находящиеся в металлическом состоянии. При формальном вычислении их концентрации по формуле $R_0 = (ecn_h)^{-1}$

получаем n_h порядка 0.8 дырки/Мп. Заметное отличие вычисленного значения n_h от того, которое можно ожидать исходя из уровня легирования, свидетельствует о наличии электронного вклада в R_0 ; к этому же выводу приводит анализ данных по термоэдс (см. далее). На кривой $R_0(T)$ для LaSr нет каких-либо особенностей при

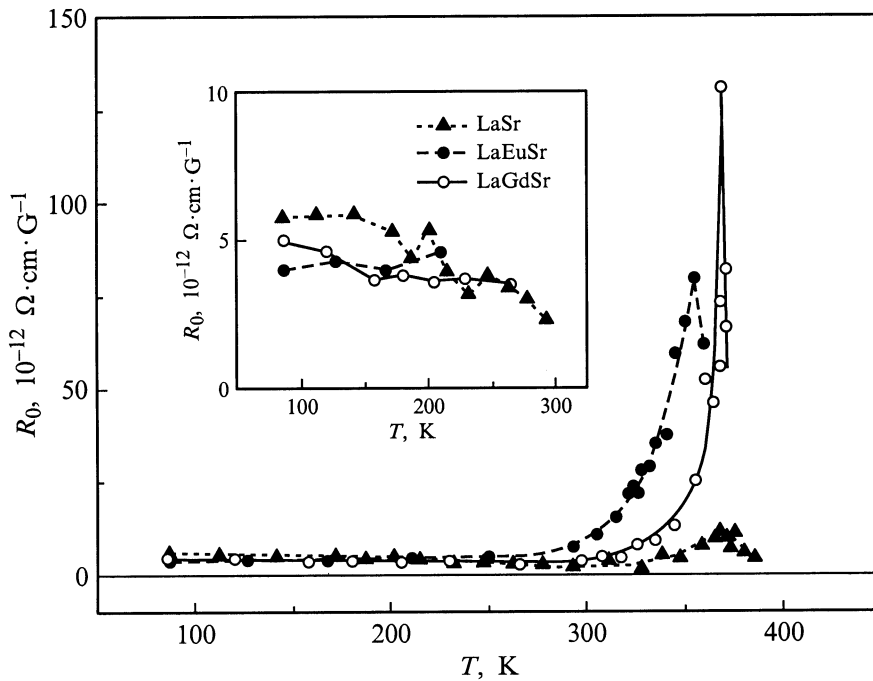


Рис. 3. Температурная зависимость нормального коэффициента Холла LaSr, LaEuSr и LaGdSr.

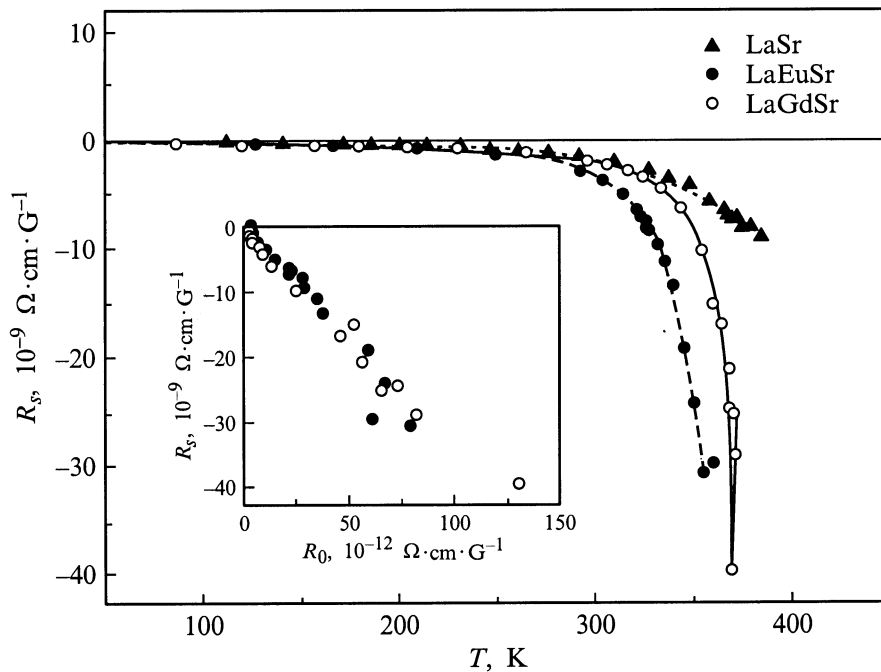


Рис. 4. Температурная зависимость аномального коэффициента Холла LaSr, LaEuSr и LaGdSr.

$T = 280$ К, поэтому максимум на кривой $\rho(T)$ при этой температуре не может быть связан с процессами внутри кристаллитов. При температурах порядка 100 К и ниже величина R_0 для образца LaEuSr несколько меньше, чем для LaSr и LaGdSr, что не противоречит предположению о наличии ионов Eu^{2+} , которые играют роль дополнительных акцепторов.

При приближении к температуре Кюри в образцах LaEuSr и LaGdSr наблюдается резкий рост R_0 и сопротивления. В [15] было показано, что в LaEuSr этот рост связан с движением края подвижности и обусловлен переходом в диэлектрическое состояние при температуре $T_{MI} = 300$ К, причем температурная зависимость $\rho(T)$ в области пика описывается соотношении-

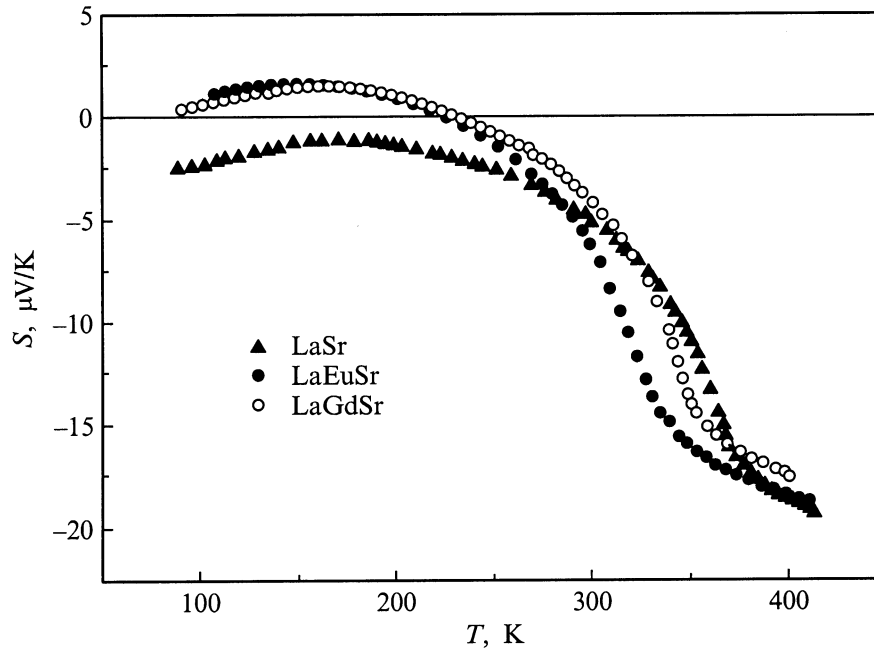


Рис. 5. Температурная зависимость термоэдс LaSr, LaEuSr и LaGdSr.

ем (7) с $E_0^p \approx 530$ К, $E_1^p \approx 2000$ К. Для образцов LaGdSr и LaSr определить E_0^p и E_1^p не удалось из-за более высоких значений T_C в этих образцах. Однако, поскольку кривые $R_0(T)$ во всех трех образцах подобны, можно предполагать, что в LaGdSr и LaSr величина T_{MI} также примерно на 30 К ниже температуры Кюри.

Температурные зависимости аномального (спонтанного) коэффициента Холла R_s имеют одинаковый вид (рис. 4). При $T < 300$ К зависимость R_s от намагниченности для всех трех образцов хорошо описывается полиномом второго порядка $R_s = (-6.9 + 16.8x - 10.2x^2) \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm/G}$, где $x = [M_s(T)/M_s(0)]^2$. В окрестности T_C в LaEuSr и LaGdSr аномальный коэффициент Холла пропорционален нормальному (вставка к рис. 4), отсюда следует, что температурное поведение R_s в этой области определяется изменением концентрации носителей тока в делокализованных состояниях, т. е. движением края подвижности.

Температурные зависимости термоэдс, представленные на рис. 5, имеют вид, типичный для манганитов лантана с большим содержанием Mn^{4+} . Кривые $S(T)$ для LaEuSr и LaGdSr близки друг к другу и заметно отличаются от кривой для LaSr, которая сдвинута в сторону отрицательных значений S . Пик вблизи T_C , характерный для манганитов со сравнительно низким содержанием двухвалентного иона, отсутствует; модуль производной $|dS/dT|$ максимален в окрестности температуры Кюри.

Результаты измерений термоэдс и эффекта Холла показывают, что в манганитах лантана имеются носители как дырочного, так и электронного типов. В ферромагнитной фазе вдали от T_C величина дырочного вклада в термоэдс S_h мала и пропорциональна температуре,

поскольку дырки находятся в металлическом состоянии. Анализ данных, полученных на монокристаллических образцах $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [12] с $x = 0.18, 0.25$ и 0.4 , позволяет предположить, что электроны в этих материалах характеризуются малой (заметно меньшей 100 К) энергией активации. Ограничиваясь областью $T \geq 100$ К, мы можем пренебречь зависимостью электронной проводимости σ_e и электронной термоэдс S_e от температуры. Поскольку электроны находятся в неметаллическом состоянии, должно выполняться неравенство $|S_e| \gg S_h$. Сопротивление таких монокристаллов при $T \leq 200$ К хорошо описывается выражением [16]

$$\rho(T) = \rho(0) + AT^2. \quad (12)$$

Следовательно, есть основания полагать, что при $100 < T < 200$ К термоэдс манганитов таких составов описывается выражением

$$S = S_h - |S_e|\sigma_e\rho. \quad (13)$$

Иными словами, кривая $S(T)$ должна аппроксимироваться полиномом второго порядка

$$S = a_0 + a_1T + a_2T^2, \quad (14)$$

где $a_0 = -|S_e|\sigma_e\rho(0)$, выражение для a_1 следует из (4), $a_2 = -|S_e|\sigma_e A$. Очевидно имеет место равенство $a_2/a_0 = A/\rho(0)$. Наш анализ температурной зависимости термоэдс монокристалла $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, опубликованной в [12], показал, что кривая $S(T)$ для этого монокристалла хорошо описывается выражением вида $C_1T - C_2\rho$ с подгоночными константами C_1 и C_2 , что

свидетельствует о правильности предлагаемой интерпретации коэффициентов a_i . Поскольку содержание стронция в указанном монокристалле близко к концентрации стронция в наших образцах, мы обработали кривые $S(T)$ для наших поликристаллов и монокристалла $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ согласно (14). Полученные значения a_i приведены в таблице. Во всех наших поликристаллических образцах $a_1 \approx 0.07 \mu\text{V}/\text{K}^2$, что свидетельствует о равенстве концентрации дырок. В $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ значение a_1 несколько выше, что согласуется с меньшим содержанием стронция. Если в формулу (11) подставить $E_2 - E_F = E_1^p - E_0^p = 1500 \text{ K}$, то получим для $a_1 = 0.19$. Поскольку расчетное значение почти в 3 раза превышает экспериментальное, то, по-видимому, край подвижности расположен за пределами области, где σ_E может считаться линейной функцией энергии.

Типичные значения $\rho(0)$ и A для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x > 0.2$ равны $0.1 \text{ cm}\Omega \cdot \text{cm}$ и $10^{-5} \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^2$ [16], поэтому отношение $A/\rho(0)$ составляет величину порядка 10^{-4} K^{-2} . Для наших поликристаллов отношение a_2/a_0 имеет такой же порядок величины: $0.6 \cdot 10^{-4}$ для LaEuSr , $0.5 \cdot 10^{-4}$ для LaGdSr и $0.3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-2}$ для LaSr , что указывает на правильность предлагаемого объяснения температурной зависимости термоэдс. Вместе с тем следует отметить, что величина коэффициента a_0 для образца LaSr почти в 2 раза больше, чем для других образцов, тогда как коэффициенты a_1 и a_2 отличаются значительно меньше. Можно предположить, что в образце LaSr сопротивление внутри кристаллитов приблизительно в 2 раза больше, чем в двух других поликристаллах, из-за роста дефектности материала при уменьшении размеров кристаллитов.

Учитывая, что термоэдс неметаллических электронов должна быть порядка $100 \mu\text{V}/\text{K}$, и принимая $|a_0| = 4 \mu\text{V}/\text{K}$, получаем $\sigma_e \rho(0) = 0.04$. С ростом температуры вклад электронов в проводимость возрастает, однако в области металлической проводимости отношение σ_e/σ остается меньше 10%. Этот вывод согласуется с данными по эффекту Холла и результатами зонных расчетов [17]. Таким образом, большая роль электронов в термоэдс в ферромагнитной области связана не с большой их концентрацией, а с малой величиной термоэдс дырок, находящихся в металлическом состоянии.

В окрестности T_C знаки нормального коэффициента Холла и термоэдс не совпадают. Как показано выше, основной вклад в проводимость вносят дырки, активированные на край подвижности. Отрицательный знак термоэдс указывает, однако, на то, что их вклад в S существенно меньше $100 \mu\text{V}/\text{K}$ и, следовательно, не описывается формулой (8). Изложенные в предыдущем разделе теоретические соображения показывают, что причиной уменьшения S_h может быть приближение нижнего края подвижности к уровню Ферми при переходе в парамагнитную фазу. Дырочная проводимость уменьшается при этом не так сильно, как термоэдс, поэтому дырки могут оставаться основными носителями.

Таким образом, в настоящей работе показано, что добавочное легирование $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ небольшим количеством Eu или Gd позволяет увеличить размеры кристаллитов и уменьшить их дефектность без увеличения температуры отжига. Европий в $\text{La}_{0.60}\text{Eu}_{0.07}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ находится в смешанном валентном состоянии.

Вблизи T_C температурное поведение нормального и аномального коэффициентов Холла определяется изменением концентрации носителей в делокализованных состояниях.

В ферромагнитной области концентрация электронов на порядок меньше концентрации дырок, однако соотношение дырочного и электронного вкладов в кинетические коэффициенты меняется при приближении к температуре Кюри. В окрестности T_C имеет место значительное уменьшение дырочной термоэдс, что может быть связано с узостью области существования делокализованных дырочных состояний.

Список литературы

- [1] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar. *Adv. Phys.* **48**, 2, 167 (1999).
- [2] Y. Tokura, Y. Tomioka. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1–3, 1 (1999).
- [3] S. Jin, H.M. O'Bryan, T.H. Tiefel, M. McCormack, W.W. Rhodes. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 33, 382 (1995).
- [4] A. Nossov, J. Pierre, V. Vassiliev, V. Ustinov. *J. Phys.: Cond. Matter.* **8**, 44, 8513 (1996).
- [5] J. Blasco, J. Garcia, J.M. de Teresa, M.R. Ibarra, J. Perez, P.A. Algarabel, C. Marquina, C. Ritter. *Phys. Rev.* **B55**, 14, 8905 (1997).
- [6] A. Nossov, J. Pierre, J. Beille, V. Vassiliev, B. Slobodin. *Eur. Phys. J.* **B6**, 467 (1998).
- [7] J. Pierre, A. Nossov, V. Vassiliev, V. Ustinov. *Phys. Lett.* **A250**, 435 (1998).
- [8] N.G. Bebenin, V.V. Ustinov. *J. Phys.: Cond. Matter.* **10**, 28, 6301 (1998).
- [9] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Машкауцан, В.С. Гавико, В.В. Устинов, Я.М. Муковский, Д.А. Шулятев. *ЖЭТФ* **117**, 6, 1181 (2000).
- [10] H. Fritzsche. *Solid State Commun.* **9**, 21, 1813 (1971).
- [11] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Morimoto, Y. Tokura. *Phys. Rev.* **B59**, 17, 11 151 (1999).
- [12] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura. *Phys. Rev.* **B53**, 6, R2952 (1996).
- [13] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 2, 287 (1985).
- [14] Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, В.В. Машкауцан, В.В. Устинов, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин. *ФТТ* **40**, 11, 2085 (1998).
- [15] Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, В.В. Машкауцан, А.М. Бурханов, Ю.П. Сухоруков, В.В. Устинов, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин. *ФТТ* **42**, 2, 284 (2000).
- [16] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. *Phys. Rev.* **B51**, 20, 14 103 (1995).
- [17] W.E. Pickett, D.J. Singh. *J. Magn. Magn. Mater.* **172**, 237 (1997).