

## УСИЛЕНИЕ ЭФФЕКТА КОЛОССАЛЬНОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$

*В. В. Глушков<sup>a,b\*</sup>, М. А. Анисимов<sup>a,b</sup>, А. В. Богач<sup>a</sup>, С. В. Демичев<sup>a</sup>,  
А. В. Духненко<sup>c</sup>, А. В. Кузнецов<sup>d</sup>, А. В. Левченко<sup>c</sup>, Н. А. Самарин<sup>a</sup>,  
В. Б. Филиппов<sup>c</sup>, О. А. Чуркин<sup>d</sup>, Н. Ю. Шицевалова<sup>c</sup>, Н. Е. Случанко<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> *Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

<sup>b</sup> *Московский физико-технический институт  
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

<sup>c</sup> *Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины  
03680, Киев, Украина*

<sup>d</sup> *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
115409, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 30 октября 2009 г.

Выполнено комплексное исследование транспортных и магнитных свойств монокристаллических образцов твердых растворов замещения  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.26$ ) при температурах 1.8–300 К в магнитных полях до 80 кЭ. Показано, что рост концентрации кальция приводит к «диэлектризации» зарядового транспорта с увеличением амплитуды эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС) вплоть до значений  $(\rho(0) - \rho(H))/\rho(H) \approx 7 \cdot 10^5$ , регистрируемых для состава с  $x = 0.26$  при гелиевых температурах в поле 80 кЭ. Для твердого раствора  $\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{V}_6$  обнаружен переход от дырочного к электронному типу проводимости при увеличении магнитного поля в режиме КМС при  $T < 40$  К. Оценки холловской подвижности  $\mu_H$  носителей заряда показывают, что значения  $\mu_H = 200\text{--}350 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , характеризующие сильноразупорядоченную матрицу твердого раствора  $\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{V}_6$ , сопоставимы с подвижностью носителей заряда  $\mu_H = 400\text{--}600 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  в нелегированном  $\text{EuV}_6$ . Аномальное поведение транспортных и магнитных характеристик  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  обсуждается в терминах перехода металл–диэлектрик, предсказанного в рамках модели двойного обмена для этой системы с низкой плотностью носителей заряда.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Природа эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС), наблюдаемого в гексабориде европия  $\text{EuV}_6$  в широкой окрестности перехода в ферромагнитное состояние ( $T_C \approx 13.9$  К), остается предметом активных дискуссий [1–4]. Удобным модельным объектом для исследования механизмов взаимодействия локализованных магнитных моментов ионов  $\text{Eu}^{2+}$  ( $4f^7$ ,  $s = 7/2$ ) и электронов проводимости в этой системе с низкой концентрацией носителей заряда являются твердые растворы замещения  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$ . Замещение магнитных ионов

$\text{Eu}^{2+}$  немагнитными ионами  $\text{Ca}^{2+}$  приводит не только к «разбавлению» магнитной подрешетки, но и к изменению плотности  $5d$ -состояний европия в зоне проводимости и связанных с ними корреляционных эффектов. В частности, анализ концентрационной фазовой диаграммы  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  в рамках модели двойного обмена [5] указывает на возможность реализации перехода металл–диэлектрик (metal–insulator, MI) при промежуточной концентрации кальция  $x_{MI}$  вдали от перколяционного предела  $x_c \approx 0.7$ , отвечающего разрушению дальнего магнитного порядка [6]. В магнитооптических экспериментах наблюдалось подавление магниточувствительной компоненты друдевского вклада в проводимость  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  при приближении к критической

\*E-mail: glushkov@lt.gpi.ru

концентрации  $x_{MI} \approx 0.5$  [7]. Однако очевидное несоответствие результатов исследований оптических [8] и транспортных [6, 9] свойств составов  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$ , отвечающих промежуточной концентрации кальция  $x = 0.3-0.5$ , не позволяет сделать окончательный вывод о применимости модели двойного обмена [5] для описания аномальных свойств этой системы с низкой концентрацией носителей заряда.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения дополнительной информации о природе эффекта КМС в гексабориде европия в работе выполнено комплексное исследование транспортных и магнитных свойств монокристаллических образцов  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  ( $x \leq 0.26$ ) в широком диапазоне температур (1.8–300 К) и магнитных полей (до 80 кЭ). Исследуемые монокристаллы были выращены в атмосфере инертного газа методом вертикальной бестигельной индукционной зонной плавки с двукратным переплавом. Второй переплав осуществлялся с монокристаллической затравкой, выращенной *in-situ* при первом проходе. Микронзондовый анализ показал высокую степень однородности монокристаллов (около 0.5 ат. %), при этом вследствие высокой упругости паров кальция реальная концентрация кальция в твердом растворе значительно отличается от номинальной для всех исследуемых составов ( $x = 0.03, 0.08, 0.17, 0.26$  вместо номинальных значений соответственно  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ).

Для проведения измерений из исходных монокристаллов был вырезан набор образцов в форме параллелепипеда размерами  $5 \times 0.8 \times 0.5 \text{ мм}^3$  и ориентацией граней вдоль соответствующих кристаллографических направлений  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}10 \rangle$ . Измерения удельного сопротивления и эффекта Холла проводились по стандартной шестиконтактной схеме с использованием экспериментальной установки, позволяющей изменять ориентацию образца относительно магнитного поля [10]. Температурные зависимости намагниченности,  $M(T)$ , образцов ряда  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  измерялись в постоянном магнитном поле  $H_0 = 10-100 \text{ Э}$  на СКВИД-магнитометре оригинальной конструкции [11].

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости удельного сопротивления,  $\rho(T)$ , в ряду  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  представлены на рис. 1. Данные рис. 1 показывают, что увеличе-

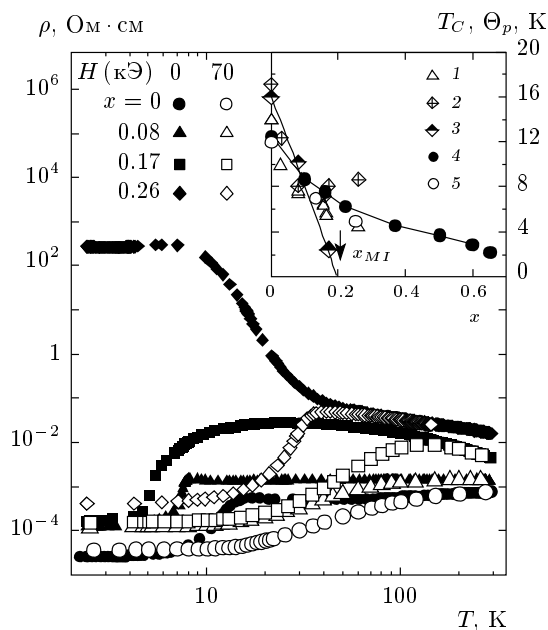


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления твердых растворов замещения  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  ( $x \leq 0.26$ ) в магнитных полях 0 и 70 кЭ. На вставке представлены концентрационные зависимости температуры Кюри  $T_C$ , определенной из транспортных измерений (1), и парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_p$ , рассчитанной по данным магнитной (2) и локальной (3) восприимчивостей, в сопоставлении с данными  $T_C(x)$  из работ [6] (4) и [8] (5). Стрелкой указано значение  $x_{MI} \approx 0.2$ , отвечающее концентрационному переходу металл–диэлектрик в  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$

ние концентрации кальция до 26 ат. % приводит к значительному росту удельного сопротивления, достигающего при гелиевых температурах значений  $\rho \approx 300 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  для  $\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{V}_6$ . Отмеченная «диэлектризация» зарядового транспорта в  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  (рис. 1), на наш взгляд, является первым прямым экспериментальным наблюдением перехода металл–диэлектрик, предсказанного в рамках модели двойного обмена [5]. Следует особо отметить, что концентрационное поведение температуры Кюри, определенное по излому на кривых  $\rho(T)$  (см., например, работы [12, 13]), хорошо согласуется с литературными данными [8] (вставка на рис. 1).

Рост концентрации кальция в  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  сопровождается значительным усилением эффекта КМС (рис. 1). Сравнение полевых зависимостей магнитосопротивления  $\rho(H)/\rho(0)$  (рис. 2) показывает, что в отличие от состава с  $x = 0.08$ , для которого максимальная амплитуда эффекта

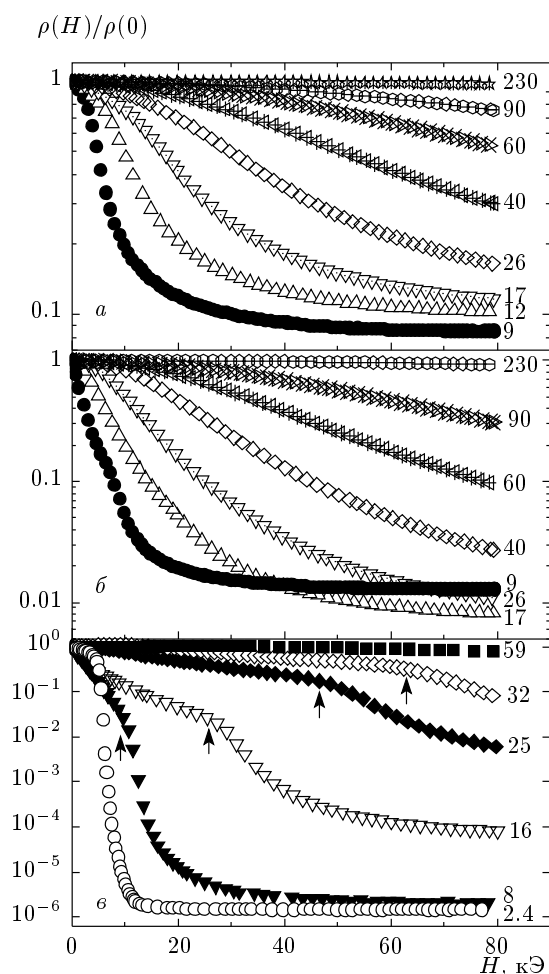


Рис. 2. Магнитосопротивление  $\rho(H)/\rho(0)$  для составов ряда  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$  с  $x = 0.08$  (а),  $0.17$  (б),  $0.26$  (в). Числами, расположенными справа от кривых, показана температура измерений в Кельвинах. Для состава с  $x = 0.26$  стрелками отмечены поля инверсии знака эффекта Холла (см. рис. 4)

КМС  $(\rho(0)/\rho(H))|_{max} \approx 11$ , рис. 2а) сопоставима с нелегированным  $\text{EuB}_6$  [13], для твердого раствора  $\text{Eu}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{B}_6$  максимальное значение магнитосопротивления увеличивается до значений  $\rho(0)/\rho(H) \approx 120$  (рис. 2б). При этом температурный интервал  $T < 60\text{--}80$  К, отвечающий амплитуде эффекта КМС  $\rho(0)/\rho(H) > 2$ , остается практически неизменным для всех составов с  $x < 0.2$  (см. рис. 1). Переход в «диэлектрическое» состояние приводит к дальнейшему росту амплитуды эффекта КМС, достигающей рекордных для данного класса материалов значений  $\rho(0)/\rho(H) \approx 7 \cdot 10^5$  (рис. 2в). Так, для  $\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{B}_6$  при  $T = 2.4$  К удельное сопротивление меняется от  $\rho(0) = 280$  Ом·см до

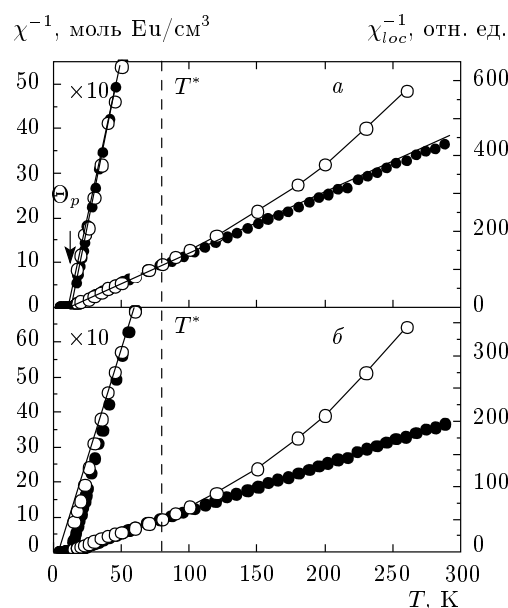


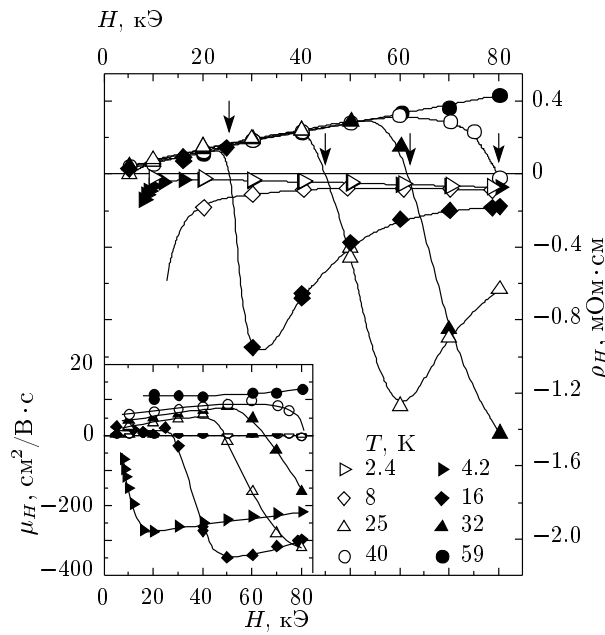
Рис. 3. Температурные зависимости обратных магнитной ( $\chi$ , темные символы) и локальной ( $\chi_{loc}$ , светлые символы) восприимчивостей для твердых растворов  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$  с  $x = 0.08$  (а) и  $x = 0.17$  (б). На левой части рисунков с 10-кратным увеличением представлены низкотемпературные зависимости  $\chi^{-1}(T)$  и  $\chi_{loc}^{-1}(T)$ . Линиями показаны результаты аппроксимации законом Кюри – Вейсса  $\chi^{-1} \propto (T - \Theta_p)$

$\rho(80 \text{ кЭ}) = 3.96 \cdot 10^{-4}$  Ом·см. Следует отметить, что верхняя граница температурного интервала, отвечающего эффекту КМС  $\rho(0)/\rho(H) > 2$ , смещается в сторону низких температур до  $T \approx 30$  К (см. рис. 1).

Для интерпретации эволюции эффекта КМС в  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$ , по аналогии с результатами предыдущего исследования [13], было выполнено сопоставление температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi = M/H$  и локальной восприимчивости  $\chi_{loc}$  (рис. 3). Величина

$$\chi_{loc} = \frac{2}{H} \left( \frac{d[-\Delta\rho(H, T = \text{const})/\rho(0)]}{dH} \right)^{1/2},$$

характеризующая режимы рассеяния носителей заряда на локализованных магнитных моментах в парамагнитной фазе  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$ , определялась из полевых зависимостей удельного сопротивления в пределе малых магнитных полей в рамках модели Йосиды [14, 15]. Для составов с «металлическим» поведением  $\rho(T)$  по аналогии с  $\text{EuB}_6$  при  $T < T^* \approx 80$  К наблюдается скоррелированное поведение параметров



**Рис. 4.** Полевые зависимости холловского сопротивления  $\rho_H$  и холловской подвижности  $\mu_H = R_H/\rho$  (вставка) для твердого раствора замещения  $\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{V}_6$ , измеренные во внешнем магнитном поле до 80 кЭ. Для удобства восприятия положительная и отрицательная вертикальные полуоси на вставке представлены в разном масштабе

$\chi$  и  $\chi_{loc}$  (рис. 3а), указывающее на переход к аномальному режиму магнитного рассеяния носителей заряда с формированием спиновых поляронов [13]. Рост концентрации кальция до 17 ат. % приводит к заметному отклонению кривых  $\chi^{-1}(T)$  и  $\chi_{loc}^{-1}(T)$  от высокотемпературной асимптотики  $\chi^{-1} \propto (T - \Theta_p)$  в интервале температур ниже 30 К (см. представление данных в масштабе 10:1 на рис. 3б). При этом аппроксимация экспериментальных данных законом Кюри–Вейсса в интервале  $10 \text{ К} < T < 30 \text{ К}$  (рис. 3) дает существенно различающиеся значения парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_p$  для  $\chi(T)$  и  $\chi_{loc}(T)$  (символы 2 и 3 на вставке к рис. 1). В результате анализ концентрационной зависимости  $\Theta_p(x)$ , полученной по данным локальной восприимчивости, позволяет оценить критическое значение  $x_{MI} \approx 0.2$ , характеризующее концентрационный переход металл–диэлектрик в системе  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  (см. вставку к рис. 1).

Переход к «диэлектрическому» состоянию в системе  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  ( $x > x_{MI}$ ) сопровождается качественным изменением характера полевых зависимостей магнитосопротивления (см. рис. 2в). В част-

ности, для состава с  $x = 0.26$  при  $T < 50 \text{ К}$  на кривых  $\lg[\rho(H)/\rho(0)] = f(H; T = \text{const})$  появляются особенности в виде перегиба (отмечены стрелками на рис. 2в). Результаты измерения эффекта Холла для состава  $\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{V}_6$  показали, что отмеченная аномалия на кривых  $\rho(H)/\rho(0)$  (см. рис. 2в) связана с изменением режима зарядового транспорта, отвечающим переходу от отрицательных значений холловского сопротивления  $\rho_H < 0$  в  $\text{EuV}_6$  [13] к положительным величинам  $\rho_H > 0$ , впервые обнаруженным в  $\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{V}_6$  (рис. 4). Указанное наблюдение хорошо согласуется с результатами термоэлектрических измерений [16], которые показали, что рост концентрации кальция в системе  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_6$  сопровождается переходом от отрицательных значений коэффициента термоэдс  $S(300 \text{ К}) \approx -100 \text{ мкВ/К}$ , характеризующих составы с  $x < x_{MI}$ , к положительному термоэлектрическому эффекту  $S(300 \text{ К}) \approx 220 \text{ мкВ/К}$ , наблюдаемому для  $x > x_{MI}$ . Отметим, что для состава с  $x = 0.26$  коэффициент Холла  $R_H$  практически не зависит от температуры при  $T > 15 \text{ К}$  в поле  $H < 20 \text{ кЭ}$ , при этом значение  $R_H \approx 0.51 \text{ см}^3/\text{Кл}$  соответствует приведенной концентрации носителей примерно  $9 \cdot 10^{-4}$  сост./эл. яч. С понижением температуры в диапазоне  $T < 50 \text{ К}$  рост магнитного поля приводит к инверсии знака эффекта Холла, при этом поле инверсии (показано стрелками на рис. 4) уменьшается от  $H_{inv} \approx 80 \text{ кЭ}$  для  $T = 40 \text{ К}$  до  $H_{inv} \approx 26 \text{ кЭ}$  при  $T = 16 \text{ К}$ .

Оценки холловской подвижности  $\mu_H = R_H/\rho$  в парамагнитной фазе  $\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{V}_6$  показали, что переход к режиму КМС с увеличением магнитного поля в парамагнитной фазе  $\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{V}_6$  приводит к существенному росту абсолютной величины  $\mu_H$  (вставка на рис. 4). Например, при  $T = 16 \text{ К}$  значение  $\mu_H$  меняется от  $\mu_H \approx 2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  ( $H < H_{inv} \approx 26 \text{ кЭ}$ ) до  $\mu_H \approx -350 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  ( $H > H_{inv}$ ). В ферромагнитном состоянии при  $T < T_C \approx 4.55 \text{ К}$  холловская подвижность характеризуется значениями  $\mu_H \approx -250 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  (вставка на рис. 4). Полученные значения  $\mu_H$ , сопоставимые по абсолютной величине с холловской подвижностью нелегированного  $\text{EuV}_6$  ( $\mu_H \approx (-400 \dots 600) \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  [13, 17]), оказываются неожиданно большими для сильноразупорядоченной матрицы  $\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{V}_6$ . При этом оценки эффективной массы носителей заряда  $m_{eff} = e\tau/\mu_H$  ( $\tau$  — время их релаксации) с учетом значений частоты релаксации  $\Gamma_1 = 18\text{--}40 \text{ см}^{-1}$ , полученных из измерений оптической проводимости [18], приводят к довольно большим значениям  $m_{eff} = (4.3\text{--}13)m_0$

( $m_0$  — масса свободного электрона) в интервале 4.2–20 К, что, на наш взгляд, подтверждает гипотезу о спин-поляронной природе носителей заряда в  $\text{EuB}_6$  [13, 17].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование транспортных и магнитных свойств твердых растворов замещения на основе гексаборида европия, выполненное в настоящей работе, позволило впервые идентифицировать концентрационный переход металл–диэлектрик, реализующийся в системе  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$  в окрестности критической концентрации кальция  $x_{MI} \approx 0.2$ . Полученное значение  $x_{MI}$  качественно согласуется с параметрами концентрационной фазовой диаграммой  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$  [5], предсказывающей переход металл–диэлектрик для промежуточной концентрации кальция внутри области ферромагнитного упорядочения магнитных моментов европия  $x < x_c \approx 0.7$  [6]. Однако обнаруженный нами при  $x \sim x_{MI}$  переход от электронного ( $x < x_{MI}$ ) к дырочному ( $x > x_{MI}$ ) типу проводимости твердых растворов  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$  не находит объяснения в рамках модели двойного обмена [5] и требует дальнейшего исследования спин-поляронных эффектов в этой системе с КМС.

Работа выполнена в рамках Программы ОФН РАН «Сильно коррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах» и РФФИ (гранты №№ 05-08-33463, 07-02-90903).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. X. Zhang, S. Molnar, Z. Fisk et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 167001 (2008).
2. M. Kreissl and W. Nolting, Phys. Rev. B **72**, 245117 (2005).
3. J. Kim, Y.-J. Kim, J. Kuneš et al., Phys. Rev. B **78**, 165120 (2008).
4. A. V. Semeno, V. V. Glushkov, A. V. Bogach et al., Phys. Rev. B **79**, 014423 (2009).
5. V. M. Pereira, J. M. B. Lopes dos Santos, E. V. Castro et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 147202 (2004).
6. G. A. Wigger, C. Beeli, E. Felder et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 147203 (2004).
7. G. Caimi, A. Perucchi, L. Degiorgi et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 016403 (2006).
8. J. Kim, S. Jung, J. H. Noh et al., J. Phys.: Condens. Matter **19**, 106203 (2007).
9. J.-S. Rhyee, B. K. Cho, and H.-C. Ri, Phys. Rev. B **67**, 125105 (2003).
10. Н. Е. Случанко, А. В. Богач, В. В. Глушков и др., ЖЭТФ **125**, 906 (2004).
11. V. N. Trofimov, Cryogenics **32**, 513 (1992).
12. S. Süllo, I. Prasad, M. C. Aronson et al., Phys. Rev. B **57**, 5860 (1998).
13. В. В. Глушков, А. В. Богач, К. В. Гоньков и др., ЖЭТФ **132**, 150 (2007).
14. K. Yosida, Phys. Rev. **107**, 396 (1957).
15. Н. Е. Случанко, А. В. Богач, В. В. Глушков и др., ЖЭТФ **131**, 133 (2007).
16. V. V. Glushkov, M. A. Anisimov, A. V. Bogach et al., Sol. St. Phen. **152–153**, 307 (2009).
17. V. Glushkov, A. Bogach, S. Demishev et al., Physica B **403**, 820 (2008).
18. A. Perucchi, G. Caimi, H. R. Ott et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 067401 (2004).