

Estudio de la Magnetorresistencia Colosal y el Efecto Hall en la Manganita $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$

R. Fernández[†], E. Monteblanco[†], H. Sánchez, R. Ochoa[‡], A. Gutarra[†]

[†]Laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente

[‡]Grupo de Física Fundamental

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

E-mail: Rodolfo.f.r@gmail.com, nmonteblanco@hotmail.com,

rochoaj@uni.edu.pe, agutarra@uni.edu.pe

Recibido el 03 julio del 2006; aceptado el 24 de julio del 2006

Se prepararon manganitas, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ por el método de complejación con citratos con sustitución de Sr verificada por espectroscopia de emisión en plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y estructura perovskita verificada por difracción de rayos X (DRX) [9]. En este trabajo se utilizó $x=0.2$. La muestra fue compactada y sinterizada en forma de disco y se le colocó electrodos metálicos para medir las variaciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en presencia de un campo magnético externo. El rango del campo magnético aplicado fue de 0 a 1,3 T y el de temperatura entre 87 y 330 K. Los resultados experimentales mostraron un valor de magnetorresistencia colosal (MRC) de aproximadamente 50% alrededor de 300 K. También se apreció un incremento de la temperatura crítica de aproximadamente 20°C cuando se aplicó un campo de 1,3 T. Las mediciones de efecto Hall fueron consistentes con el modelo que propone una contribución anómala al efecto Hall clásico, que consiste en la dispersión de los portadores por su interacción con la magnetización M del material.

Palabras claves: Magnetorresistencia colosal, efecto Hall, manganitas.

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ manganites were prepared by a citrate method with controllable content of Sr according to inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP-AES) and with perovskite structure according to x-ray diffraction (DRX) [9]. For the present work we have utilized $x = 0,2$. The sample was compacted and sinterized into a disc shape. Metallic electrodes were placed on it in order to measure electric resistance variations as a function of the temperature in the presence of an external magnetic field. The measuring range went from 0 to 1,3 T for external magnetic field and from 87 to 330 K for temperature. The experimental results showed a Colossal Magnetoresistance (CMR) value of 50% near 300 K. An increment in the critical temperature of approximately 20°C in the presence of a 1,3 T magnetic field has been seen. The Hall effect measurements showed a good agreement with the model that propose an additional contribution to the Classic Hall Effect, which consists of a carrier dispersion on account of their interaction with the magnetization M .

Keywords: Colossal Magnetoresistance, Hall Effect, manganites.

1. Introducción

Los óxidos mixtos son una clase de materiales con buenas perspectivas para su utilización en aplicaciones de spin- electrónica [1].

Estos materiales exhiben una amplia variedad de propiedades magnéticas y de transporte. Un subgrupo de estos materiales son los que presentan estructura perovskita y poseen propiedades como superconductividad a alta temperatura, magnetorresistencia colosal (MRC) y ferroelectricidad.

Las manganitas tipo $R_{1-x}A_xMnO_3$ (donde: $R = La, Nd, Pr$; $A = Ca, Sr, Ba, Pb$) forman parte de este subgrupo [2]. Para el caso de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ en el rango de 0, $175 < x < 0,3$ la curva de resistividad $\rho(T)$ muestra un pico a cierta temperatura T_P indicando una transición de comportamiento metálico ($d\rho/dT > 0$) para $T < T_P$ y no metálico ($d\rho/dT < 0$) para $T > T_P$ [3].

Cuando se aplica un campo magnético externo, ρ disminuye significativamente y el pico de resistividad se desplaza a temperaturas más altas, produciendo el efecto de MRC en los alrededores de T_P .

La explicación de este fenómeno de transporte está ligada a las propiedades magnéticas del material. El primer modelo que intentó explicar este fenómeno es el de *doble intercambio* propuesto por Zener[4], mejorado

luego en 1955 por Anderson y Hasegawa[5] y posteriormente por De Gennes[6].

El compuesto inicial $LaMnO_3$ es un aislante-antiferromagnético con estructura ortorrómbica distorsionada. El átomo de manganeso se encuentra en el centro de un octaedro formado por seis iones oxígeno. El campo cristalino producido por el octaedro levanta la degeneración de los orbitales 3d del Mn en tres orbitales de menor (t_{2g}) y mayor (e_g) energía.

Con la sustitución del La por Sr , se producen cambios en la estructura cristalina y en la estructura electrónica. Debido a la valencia de los átomos Sr^{2+} , los átomos Mn^{3+} cambian a Mn^{4+} . El proceso de *doble intercambio* propone una transferencia electrónica entre los manganesos Mn^{3+} y Mn^{4+} a través de los orbitales $O2p$ del O^{2-} . Cada ión Mn^{3+} posee cuatro electrones 3d, tres en los estados t_{2g} y uno en el estado e_g . El ión Mn^{4+} posee sólo tres electrones que se encuentran en los estados t_{2g} . Los tres electrones t_{2g} , en el Mn^{3+} y en el Mn^{4+} están localizados en el sitio del ión debido a su poca hibridización con los orbitales $O2p$ y pueden considerarse como un espín local S de magnitud 3/2, mientras que el electrón e_g , al que llamaremos itinerante, puede saltar hacia los estados e_g de los iones Mn^{4+} que se encuentran vacíos a través del *doble intercambio*.

La interacción de Hund es bastante fuerte en estos materiales, forzando a los espines de los electrones localizados S y al electrón itinerante de un mismo ión a estar paralelos. Tomando en consideración los espines localizados S , se puede visualizar una red de espines localizados que actúan como un fondo sobre el cual los electrones itinerantes se mueven a través de saltos entre cada sitio de la red. Estos electrones itinerantes interactúan con el fondo de espines S a través de la interacción de Hund.

Por lo tanto un arreglo antiferromagnético, donde cada sitio de red tiene un espín localizado S con dirección antiparalela a la de sus primeros vecinos, va a tener una transferencia de electrones nula. De otro lado un arreglo ferromagnético favorece el salto de los electrones itinerantes de un sitio de red a sus sitios vecinos. Este orden ferromagnético puede deberse a la magnetización intrínseca del material (ferromagnetismo) o a la aplicación de un campo magnético externo (paramagnetismo).

El orden ferromagnético en los ferromagnetos se destruye a temperaturas mayores a la temperatura de Curie. La caída brusca de ρ cerca de la Temperatura de Curie T_C se puede atribuir a la magnetización M_S que aparece en la fase ferromagnética [7] del material por debajo de T_C , que reduce el scattering por desorden de espín e incrementa la movilidad de los portadores de carga.

El hamiltoniano del modelo de doble intercambio es:

$$H = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} - J_H \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{S}_i \quad (1)$$

donde el primer sumando describe el movimiento del electrón por los sitios de la red i, j con espín σ , y el segundo sumando representa la interacción de Hund, donde \vec{s}_i es el espín del electrón itinerante, \vec{S}_i es el espín del ión localizado y J_H es la interacción de intercambio de Hund además se considera que $J_H \gg zt$, donde z es el número de los iones vecinos más cercanos.

La resistividad de Hall para materiales no magnéticos se describe por la ecuación

$$\rho_H = R_0 H \quad (2)$$

donde R_0 es la constante de Hall clásica y H es el campo magnético externo. Las manganitas presentan un comportamiento anómalo que modifica la expresión de conductividad, particularmente a campos bajos. Según modelos teóricos, la nueva resistividad de Hall se puede describir por la siguiente relación [8]:

$$\rho_H(H, T) = R_0(T)H + R_A(T)M(H, T) \quad (3)$$

donde R_A es el coeficiente de Hall anómalo y M es la magnetización. El segundo término de la ecuación (3) hace perder linealidad respecto a H .

El origen del efecto Hall anómalo se atribuye a la interacción spin-órbita que origina dos fenómenos importantes: el *scattering asimétrico* que es un efecto clásico provocado por la interacción de los portadores de carga con la magnetización del sistema y el *desplazamiento lateral* que es un efecto cuántico producido por el scattering asimétrico con impurezas y fonones [8].

2. Procedimiento Experimental

Las muestras de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ se obtuvieron por el método químico conocido como complejación con citratos [9] que consiste en mezclar cantidades estequiométricas de CH_3COOMn y los nitratos $La(NO_3)_3$, $Sr(NO_3)_2$, para obtener un complejo. Luego de la obtención del gel seco de $LaSrMn$ (precursor) se realiza un tratamiento térmico para obtener el óxido en polvo. Estos polvos son compactados en pastillas de 6,6mm de diámetro por una prensa hidráulica a aproximadamente 15MPa. Luego fueron sinterizadas 1450 °C durante 12 horas, obteniendo suficiente resistencia mecánica para su manipulación.

Estas muestras fueron analizadas estructuralmente por DRX; y su composición elemental por ICP-AES [9]. Con estas técnicas se confirmó la estructura cúbica del tipo perovskita, y se midieron los diferentes niveles de dopaje de Sr . Se utilizó el método de las cuatro puntas para medir la resistencia. Se colocó cuatro contactos de plata por la técnica de sputtering en la pastilla. Para depositar la plata se utilizó una máscara de papel de aluminio con cuatro rendijas rectangulares igualmente espaciadas.

El circuito eléctrico se muestra en la Figura 1. A través de los contactos 1 y 4 se proporciona una corriente constante de 30mA, y el voltaje se mide entre los contactos 2 y 3. Para medir el efecto Hall se empleó los contactos 5 y 6.

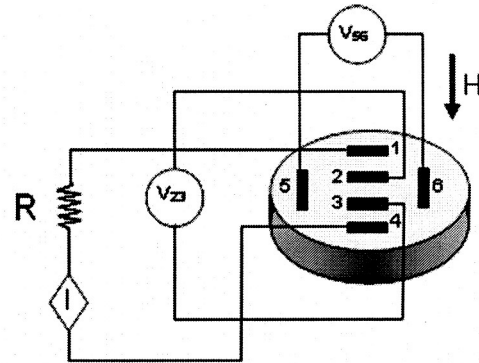


Figura 1. Circuito eléctrico empleado en la medición de la resistividad de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ compactado en pastilla.

La resistividad del material está determinada por la relación:

$$\rho = C(V_{23}/I) \quad (4)$$

donde V_{23} es el voltaje medido entre los contactos 2 y 3 de la muestra, I es la intensidad de corriente que pasa por el circuito y C es una constante de proporcionalidad relacionada con la geometría de la muestra y la posición de los electrodos (experimentalmente se comprobó que C no depende de I para los valores de corriente utilizados). Para todas las pruebas eléctricas se considera la proporcionalidad entre ρ y V_{23} . Por lo tanto en lo que sigue de este estudio, los gráficos de resistividad se expresan en unidades arbitrarias (u.a.).

Las mediciones de voltaje se hicieron con un multímetro Fluke modelo 8840A con resolución de $\pm 1\mu V$.

La temperatura fue medida con un sensor lineal RTD (Resistance Temperature Detector) con resolución de $\pm 0.01 K$. Se utilizó nitrógeno líquido para enfriar la muestra entre 87 K y 295 K.

Para las temperaturas mayores, hasta 330 K, se utilizó un calentador eléctrico de $4mm \times 4mm$ colocado debajo de la pastilla. La pastilla fue fijada en uno de los extremos de una varilla de aluminio y rodeada de una vaina de aluminio. Finalmente, el conjunto fue introducido en un dewar que se llenó de nitrógeno líquido para las mediciones a baja temperatura.

El campo magnético externo se dispuso como se muestra en la Figura 1 con la dirección del campo perpendicular a la dirección de la corriente, debido a que la resistividad es máxima en este caso [10]. Se agregó nitrógeno líquido al dewar, hasta alcanzar 87 K y luego se realizaron las mediciones de V_{23} mientras la temperatura aumentaba.

El calentador eléctrico fue activado para llevar la temperatura a valores mayores que la ambiental. El campo magnético fue producido por un electromagneto VAR- IAN y fue medido con un sensor de Hall.

3. Resultados

Se fabricó una muestra de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ con dopaje $x = 0,2$. Se realizaron mediciones utilizando $\mu_0 H = 0 T$ (sin campo) y $\mu_0 H = 1,3 T$ con la dirección del campo magnético perpendicular a la corriente I que atraviesa la muestra.

En la Figura 2, se observa un aumento de ρ con la temperatura para valores menores a 305 K, característico de un comportamiento metálico.

En la Figura 3 se aprecia en detalle un incremento sustancial en la resistividad en el rango entre 290 y 305 K. Para temperaturas mayores a 305 K, ρ disminuye con la temperatura, lo cual es característico de un comportamiento no metálico.

Se evidencia entonces que para una temperatura específica, que denominaremos temperatura de transición T_P , el material experimenta un cambio de metal a no-metal (aislante).

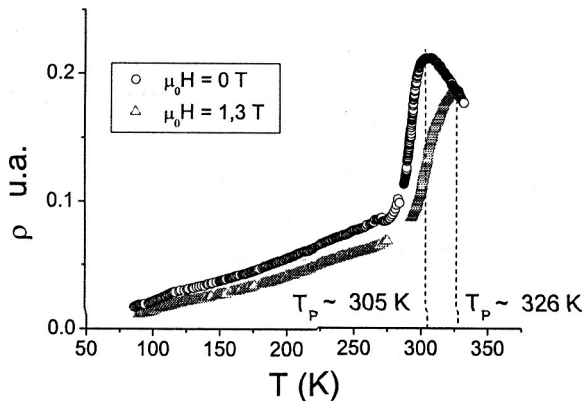


Figura 2. Variación de ρ con la temperatura, y para dos valores de $\mu_0 H$.

De la Figura 3 se determina que el valor de esta temperatura de transición es $T_P = 305 K$ para $\mu_0 H = 0 T$. Cuando se aplica el campo magnético de 1,3 T la curva de resistividad mantiene la misma forma, sin embargo en todo el rango de temperatura se aprecia una disminución de la resistividad.

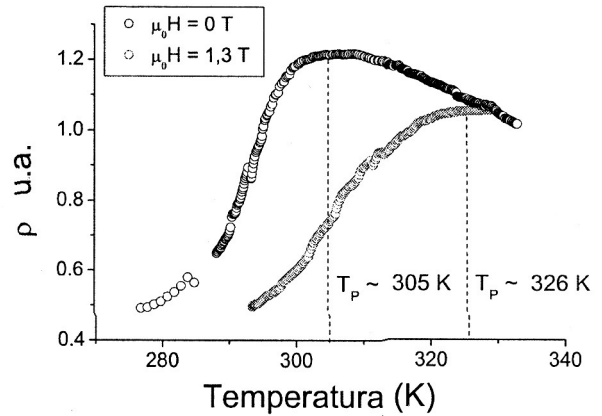


Figura 3. Variación de ρ para $T > 288 K$ y para dos valores de $\mu_0 H$.

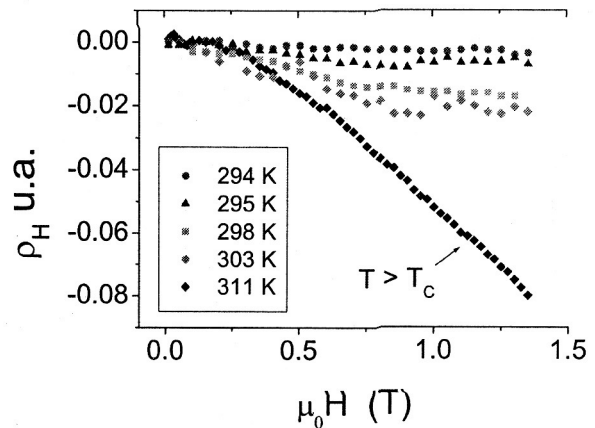


Figura 4. Variación de ρ_H con el campo magnético externo $\mu_0 H$ para varias temperaturas.

A partir de las Figura 2 y de la Figura 3 se observa un desplazamiento de la temperatura de transición T_P (pico de resistividad) de 305 K a un valor mayor de 326 K debido al campo magnético aplicado.

Mediciones a mayores temperaturas son necesarias para mayor claridad. En la Figura 4 se observa la dependencia de la resistividad Hall con el campo magnético en el rango de 0 a 1,3 T a diferentes temperaturas.

Se observa que a temperaturas menores que la crítica la resistividad Hall se mantiene y alcanza un valor estable. Sin embargo, para una temperatura mayor que la crítica la relación entre resistividad Hall y campo es lineal, tal como lo predice el efecto Hall clásico.

Se puede apreciar que las curvas de resistividad Hall para temperaturas menores a T_C indican una saturación, atribuida a la dependencia de la componente anómala de la resistividad Hall con la magnetización. Esta última llega a un punto de saturación aproximadamente $1 T$ [8].

Se observa que para temperaturas mayores a T_C existe una mayoría de portadores negativos en el material y ninguna contribución anómala, que se relaciona con la desaparición de la magnetización intrínseca del material y con la saturación de la magnetización [8].

4. Discusión

A partir de la dependencia de la resistividad con la temperatura se observa una transición metal-no metal en $T_P = 305 K$ para $\mu_0 H = 0$ (ver Figura 3).

Es interesante notar que para la muestra con dopaje $x = 0,2$ se reporta $T_C = 309 K$ [11], que indica la transición paramagnética-ferromagnética de la muestra.

Para temperaturas menores a T_C , el material tendría entonces una magnetización espontánea M_S , propia de la fase ferromagnética de la muestra, que depende de la temperatura. Esto indica una alineación de los dominios magnéticos de la muestra con una dirección determinada.

La aparición de esta magnetización y su posible efecto es consistente con el modelo de *doble intercambio* que predice una caída abrupta de la resistividad con la aparición de un arreglo ferromagnético de momentos locales, precisamente M_S . Al reducirse el scattering por desorden de espín debido a la alineación paralela de los espines locales S , el mecanismo de *doble intercambio* es favorecido y por lo tanto se incrementa la movilidad de los electrones itinerantes. Este aumento de la movilidad generaría la caída de la resistividad de la muestra. Se produciría entonces la coexistencia, en la muestra, de la fase paramagnética y la no metálica, para temperaturas mayores a T_C y entre la ferromagnética y la metálica para temperaturas menores a T_C .

La magnetorresistencia (MR) se define como

$$MR(\%) = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \times 100 = \frac{\Delta\rho}{\rho(0)} \times 100$$

En la Figura 5 se grafica, la magnetorresistencia en función de la temperatura para $\mu_0 H = 1,3 T$, y se observa claramente que el mayor cambio de resistividad debido al campo magnético externo se produce alrededor de $298 K$. Este campo magnético externo favorece también, en el modelo de doble intercambio, la movilidad de los electrones itinerantes, incrementándola al forzar la alineación de los momentos localizados S con la dirección de H .

El hecho de que la MR sea mucho mayor en las cercanías de T_C concuerda con la relación existente entre la

MRC y la transición ferromagnética-paramagnética en la teoría de *doble intercambio*.

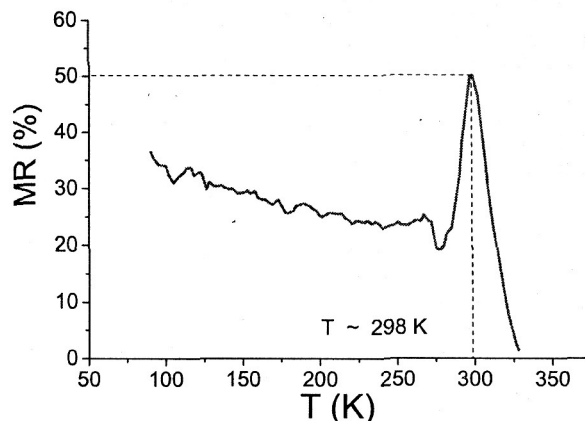


Figura 5. Magnetorresistencia en función de la temperatura. Se puede apreciar el pico en la vecindad de $298 K$.

5. Conclusiones

Se preparó la manganita $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ por el método de citratos. Este material presentó un máximo de resistividad en $305 K$ (temperatura de transición T_P). Se observó un comportamiento metálico para $T < 305 K$ y un comportamiento no metálico para $T > 305 K$.

En la presencia de campo magnético externo se produjo una disminución en la resistividad para el rango de temperaturas de $87 K$ a $326 K$, además de un desplazamiento del máximo de resistividad T_P de $305 K$ a un valor mayor de $326 K$ que produjo una variación máxima de la resistividad alrededor de $298 K$. Lo anterior es consistente con el resultado de Urushibara [11] quien reporta $T_C = 309 K$ y el modelo de doble intercambio que predice una disminución abrupta de la resistividad para $T < T_C$ con la aparición de la magnetización espontánea M_S en la manganita, así como un efecto de magnetorresistencia colocal en las cercanías de T_C .

Las curvas de resistividad Hall (ver figura 4) pueden interpretarse con el modelo anómalo (3) que incluye un término dependiente de la magnetización cuyo efecto es notorio a temperaturas menores que T_C .

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias por el financiamiento del proyecto; a Carlos Vásquez por el apoyo en la preparación de las muestras; al Dr. Arturo Talledo por los equipos de sputtering.

1. G. Prinz, K. Hathaway, *Physics Today*, 24 (Abril, 1995).
2. N. Tsuda, A. Fujimori, K. Nasu, K. Siratori, *Electronic Conduction in Oxides* (Springer - Verlag Berlin Heidelberg, New York, Segunda Edición, 2000).
3. L. Sheng, *Phys. Rev. B* 56 R7053 (1997).
4. C. Zener, *Phys. Rev.* 82, 403 (1951).
5. P.W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* 100, 675 (1955).
6. P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* 118, 141 (1960).
7. N. Ashcroft y B. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart y Winston, New York, 1976).
8. J. C. Chen, S. C. Law, L. C. Tung, C. C. Chi, and W. Guan *Phys. Rev. B* 60, 12143-12148 (1999).
9. Carlos Vásquez, Silvia Ponce, Abel Gutarra. Obtención y caracterización de óxidos mixtos de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ para electrodos en celdas de combustible. *TECNIA*, 11, 85, (2001)
10. J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.* 85, 5576 (1999).
11. Urushibara, *Phys. Rev. B* 51, 14103 (1995).