

**ЭФФЕКТ ХОЛЛА В  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$** *Н. Г. Бебенин\**, *Р. И. Зайнуллина*, *В. В. Машкауцан*,*А. М. Бурханов*, *В. В. Устинов**Институт физики металлов  
Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия**В. В. Васильев*, *Б. В. Слободин**Институт химии твердого тела  
Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 11 июля 1997 г.

Исследован эффект Холла в поликристаллическом манганите лантана  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  в интервале температур  $298 < T < 355$  К. Установлено, что аномальный коэффициент Холла в этом материале на два порядка превышает нормальный. При  $T_0 = 333$  К нормальный коэффициент Холла меняет знак, что указывает на изменение типа проводимости. Особенности температурных зависимостей нормального коэффициента Холла, электросопротивления и магнитосопротивления объяснены на основе представления о движении края подвижности при изменении температуры.

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Создание многослойных металлических пленок, обладающих большим магнитосопротивлением при комнатной температуре и имеющих ясные перспективы практического применения [1], стимулировало поиск других материалов с аналогичными свойствами. Несколько лет назад «колоссальное» магнитосопротивление (КМС) было обнаружено в пленках манганитов лантана (см. обзоры [2, 3]). Последовавший за этим рост интереса к этим полузабытым соединениям привел к резкому возрастанию информации об их магнитных и электрических свойствах. К настоящему времени подробно описано влияние различных факторов на величину КМС [2, 3]. К сожалению, понимание механизма КМС в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) до сих пор не достигнуто. Исторически первой моделью, объясняющей взаимосвязь электрических и магнитных эффектов в этих соединениях, была модель двойного обмена Зинера [4], однако эта модель не дает удовлетворительного объяснения ряду экспериментальных фактов [5–7]. Попытки дать более адекватное описание магнитных и транспортных свойств манганитов лантана основаны на весьма различных предположениях. Так, в [5–7] подчеркивается важность учета деформации решетки и делается вывод о том, что носителями тока в этих соединениях являются поляроны малого радиуса. В работах [2, 8, 9] подчеркивается сходство явлений в материалах на основе  $\text{LaMnO}_3$  и в магнитных полупроводниках.

---

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

Ряд авторов полагает, что состояние этих материалов является двухфазным (ферро- и антиферромагнитным) и один из возможных механизмов КМС состоит в изменении такого состояния магнитным полем [2, 10].

Различие точек зрения на природу КМС обусловлено отчасти недостаточностью экспериментальных данных. Обычно анализируются результаты исследований магнитных и резистивных свойств. Существенную информацию могли бы дать измерения эффекта Холла, но сведения о них в литературе практически отсутствуют. Нам известна лишь одна работа [11], в которой сообщается об исследовании эффекта Холла в пленках  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Полученные в ней результаты, однако, малопонятны: во-первых, вдали от температуры Кюри  $T_c = 232$  К концентрация дырок почти на порядок меньше того, что можно было бы ожидать исходя из уровня легирования, во-вторых, подвижность имеет максимум, а концентрация — минимум в точке Кюри. Возможно, столь странные результаты получились из-за того, что не проводилось выделение аномального эффекта Холла.

Предлагаемая работа посвящена экспериментальному изучению эффекта Холла в  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  в области экстремума магнитосопротивления. Определены нормальный  $R_0$  и аномальный (спонтанный)  $R_s$  коэффициенты Холла. Анализ температурных зависимостей  $R_0$  и  $R_s$  позволяет предположить, что особенности транспортных свойств манганитов лантана в окрестности точки Кюри связаны с изменением положения края подвижности относительно уровня Ферми.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проводились на поликристаллических образцах с номинальным составом  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Исходные порошки, синтезированные методом соосаждения из растворов [12], подвергались холодному прессованию, после чего отжигались в потоке кислорода при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 18 ч. Рентгеновский анализ показал, что полученный таким образом поликристалл является однофазным и имеет решетку, которую можно считать кубической с периодом  $a = 3.9$  Å. Содержание ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  определялось методом потенциометрического титрования. Оказалось, что ионы  $\text{Mn}^{4+}$  составляют 40% от общего числа ионов марганца, так что концентрация  $\text{Mn}^{4+}$  равна  $6.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

Образцы для измерения эффекта Холла и магнитосопротивления вырезались в виде прямоугольных пластин размером  $10 \times 3 \times 0.9$  мм<sup>3</sup>. Измерения намагниченности проводились на меньших пластинках, но с сохранением соотношений размеров. Кривые намагничивания снимались на вибрационном магнитометре. Измерения эффекта Холла проводились четырехконтактным потенциометрическим методом на постоянном токе  $I = 50$  мА в полях до 15 кЭ при двух взаимно противоположных направлениях напряженности магнитного поля и двух взаимно противоположных направлениях тока.

Наличие большого магниторезистивного эффекта предъявляет жесткие требования к качеству контактов и к стабильности температуры при измерении изотерм ЭДС Холла. Индиевые контакты изготавливались с помощью ультразвукового паяльника. Стабильность температуры была не хуже 0.05 К.

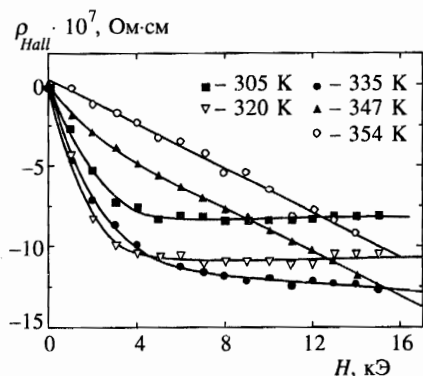


Рис. 1. Зависимость холловского сопротивления от магнитного поля при разных температурах

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кривые намагничивания исследованного образца  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  имеют вид, типичный для ферромагнетиков. Насыщение достигается в полях  $H < 5$  кЭ. Температура Кюри, определенная методом термодинамических коэффициентов, равна  $T_c = 349$  К.

Удельное сопротивление при комнатной температуре  $\rho(T = 293 \text{ К}) = 3.5 \times 10^{-2}$  Ом-см. Температурная зависимость сопротивления типична для поликристаллических образцов манганитов лантана. На кривой  $\rho(T)$  при  $H = 0$  наблюдается пик сопротивления при  $T_R = 339$  К. Наложение магнитного поля смещает пик в сторону более высоких температур. Отметим, что пики на кривых  $\rho(T)$ , снятых при разных  $H$ , соответствуют одному и тому же значению намагниченности  $M \approx 140$  Гс.

Магнитосопротивление, определяемое равенством  $r = (\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$ , отрицательно. На температурной зависимости  $r(T)$  имеется минимум при  $T = T_{MR}(H)$ . Например, в поле  $H = 5$  кЭ имеем  $T_{MR} = 334$  К и  $r(T_{MR}) = -4.7\%$ .

Зависимость холловского сопротивления  $\rho_{Hall}$  от  $H$  при разных температурах показана на рис. 1. В исследованном интервале температур  $\rho_{Hall} < 0$ . С ростом температуры зависимость  $\rho_{Hall}$  от  $H$  меняется от нелинейной с крутым ростом в малых полях до линейной вблизи  $T_c$ .

Как известно, в ферромагнетиках [13]

$$\rho_{Hall} = R_0 B + R_s M, \quad (1)$$

где  $B$  — индукция магнитного поля в образце, в нашем случае  $B \approx H$ . В исследованной области температур намагниченность существенным образом зависит от напряженности поля. В ферромагнитной области можно полагать  $M(H) = M_s + \chi H$ , где  $M_s$  — спонтанная намагниченность,  $\chi$  — восприимчивость парапроцесса. Определив  $M_s$  и  $\chi$  из кривых намагничивания, легко найти холловские коэффициенты [14]. Поскольку  $M(H)$  и  $\rho_{Hall}(H)$  известны,  $R_0$  и  $R_s$  можно определить и иным образом, построив зависимость  $\rho_{Hall}/H$  от  $M/H$ . Этим способом можно анализировать и результаты, относящиеся к парамагнитной области.

Для нахождения коэффициентов Холла нами использовались результаты измерений  $M(H)$  и  $\rho_{Hall}(H)$  в области  $5 \leq H \leq 15$  кЭ. Оба указанных способа нахождения  $R_0$  и  $R_s$  дают идентичные результаты. На рис. 2 и 3 показаны температурные зависимости

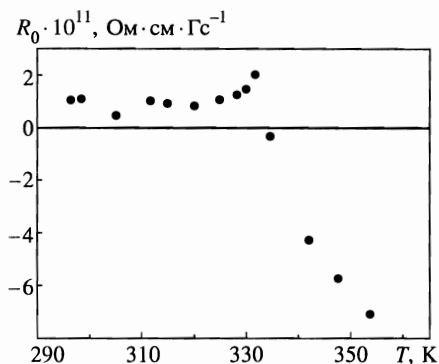


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость нормального коэффициента Холла

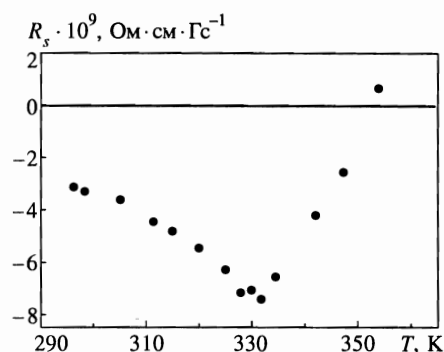


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость аномального коэффициента Холла

коэффициентов Холла. Нормальный коэффициент Холла при  $T \leq 325$  К положителен, от температуры практически не зависит и равен  $R_0 = (9 \pm 2) \cdot 10^{-12}$  Ом·см·Гс $^{-1}$ . Если температура начинает превышать 325 К, то  $R_0$  сначала быстро возрастает, достигает острого максимума, после чего резко уменьшается до нуля и меняет знак при  $T_0 \approx 333$  К. При дальнейшем повышении температуры нормальный коэффициент Холла остается отрицательным, возрастая по модулю.

Аномальный коэффициент Холла в ферромагнитной области температур отрицателен, причем  $|R_s|$  на два порядка превышает  $|R_0|$ . При  $T = T_0$  аномальный коэффициент Холла имеет широкий минимум, а при  $T = T_c$  меняет знак.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [15, 16] показано, что в ферромагнитной области сопротивление поликристаллов манганитов лантана определяется в основном межкристаллитными границами и сопротивление поликристаллических образцов может на два-три порядка превышать сопротивление монокристаллических. В этих условиях эффект Холла определяется главным образом кристаллитами [14].

Вычисляя концентрацию дырок  $n_p$  в области  $T \leq 325$  К с помощью формулы  $R_0 = (ecn_p)^{-1}$ , находим  $n_p = (7 \pm 2) \cdot 10^{21}$  см $^{-3}$ , что практически совпадает с концентрацией ионов  $Mn^{4+}$ . Предполагая, что сопротивление кристаллитов хотя бы на один-два порядка меньше, чем сопротивление исследованного нами поликристалла, для дырочной подвижности получаем величину порядка  $1$  см $^2$ ·В $^{-1}$ ·с $^{-1}$ . Эти оценки позволяют заключить, что при  $T < T_0$  проводимость  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$  определяется зонными носителями заряда, испытывающими сильное рассеяние. Этот вывод, а также большая величина аномального коэффициента Холла согласуются с тем, что валентная зона  $LaMnO_3$ , как показывают зонные расчеты (см., например, [17]), образована в основном  $d$ -состояниями марганца и имеет ширину  $W \sim 1$  эВ.

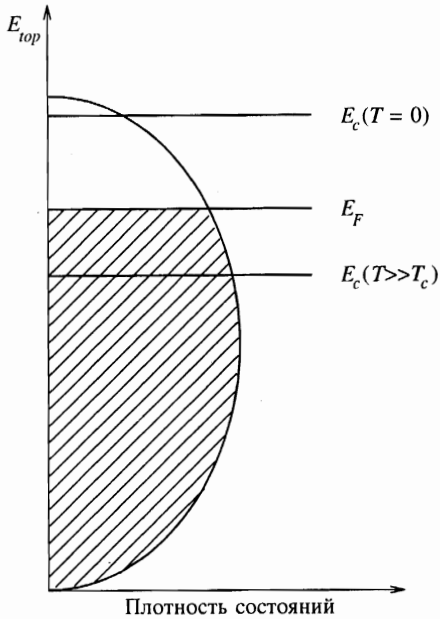


Рис. 4. Схема расположения уровня Ферми и края подвижности

Изменение характера температурной зависимости и знака нормального коэффициента Холла свидетельствует о смене типа проводимости при  $T = T_0$ . На различные типы проводимости в ферро- и парамагнитной областях указывают также данные оптических измерений [18]. По нашему мнению, смена типа проводимости обусловлена движением края подвижности в окрестности температуры Кюри. Валентная зона  $\text{LaMnO}_3$  является узкой, поэтому состояния носителей весьма чувствительны к наличию беспорядка. Беспорядок, обусловленный наличием примесных атомов, вакансий и т. д., можно считать не зависящим от температуры, тогда как магнитный беспорядок, обусловленный флуктуациями намагниченности, зависит от  $T$ . Для случая узкозонного ферромагнитного полупроводника положение края подвижности (с учетом только магнитного беспорядка) было вычислено в [19] в рамках  $s$ - $d$ -модели. Было показано, что при переходе из ферромагнитной в парамагнитную область температур магнитные флуктуации обуславливают сдвиг края подвижности на величину, сравнимую с шириной зоны. Хотя полученные в этой работе результаты не могут быть прямо использованы для анализа механизмов проводимости в манганитах лантана, однако совместно с хорошо известными общими идеями физики неупорядоченных систем [20–22] они позволяют дать качественное объяснение изложенным выше экспериментальным фактам.

При  $T = 0$  беспорядок обусловлен наличием легирующей примеси и дефектов решетки. Край подвижности  $E_c$  при этом расположен внутри зоны (см. рис. 4), так что  $E_c(T = 0) < E_{top}$ , где  $E_{top}$  — энергия, соответствующая потолку валентной зоны (для простоты рассуждений мы не учитываем деформацию зоны и образование хвостов плотности состояний). При возрастании температуры край подвижности сдвигается к центру зоны из-за появления магнитного беспорядка, причем, согласно [19], большая часть сдвига  $E_c$  приходится на ферромагнитную область температур. Наибольшей величины разность  $E_{top} - E_c$  достигает в далекой парамагнитной области. Если немагнитный беспорядок отсутствует, то в случае узкозонного материала  $E_c(T = 0) - E_c(T \gg T_c) = \alpha W$ ,

поскольку  $W$  есть наименьший энергетический параметр; в [19] получено  $\alpha = 1/4$ . Магнитное поле подавляет магнитный беспорядок и, следовательно, сдвигает край подвижности от центра к потолку валентной зоны.

Уровень Ферми  $E_F$  в нашем случае находится внутри валентной зоны. Используя эллиптическую модель плотности состояний, легко получить оценку для энергии Ферми:  $E_{top} - E_F \approx 0.4W$ , что близко к разности  $E_c(T=0) - E_c(T \gg T_c)$ . Следовательно, движение края подвижности может приводить к сильному изменению числа носителей в делокализованных состояниях.

Проводимость при  $T < 325$  К имеет металлический характер, откуда следует, что уровень Ферми при этих температурах расположен на достаточно большом удалении от края подвижности. При приближении к  $T_c$  из-за сдвига  $E_c$  разность  $E_c - E_F$  уменьшается, что приводит к уменьшению числа носителей в делокализованных состояниях и, следовательно, росту нормального коэффициента Холла. При некоторой температуре  $T_{MS}$  край подвижности пересекает уровень Ферми, т. е. происходит переход металл-полупроводник. Если температура превышает  $T_{MS}$ , то уровень Ферми лежит в области локализованных состояний и проводимость не носит зонного характера. Известно [21], что если проводимость обусловлена активацией носителей тока на край подвижности, то нормальный коэффициент Холла, как правило, отрицателен независимо от того, являются носителями электроны или дырки. Следовательно, наблюдаемая в наших образцах смена знака  $R_0$  с положительного при  $T < T_0$  на отрицательный при  $T > T_0$  может быть объяснена переходом при  $T = T_0$  от зонного типа проводимости к проводимости, обусловленной активацией дырок на край подвижности; тогда  $T_{MS} = T_0$ .

Смена типа проводимости отражается и на температурной зависимости аномального коэффициента Холла, о чем свидетельствует наличие минимума при  $T = T_0$  на кривой  $R_s(T)$ .

Вблизи  $T_{MS}$  рост температуры приводит к быстрому росту сопротивления. С другой стороны, при значениях  $T$ , заметно превышающих  $T_{MS}$ , разность  $E_F - E_c$  меняется слабо, поэтому сопротивление имеет активационный характер с энергией активации, равной этой разности, и уменьшается с ростом  $T$ . Следовательно, при температуре  $T_R > T_{MS}$  должен находиться пик сопротивления, что и наблюдается.

Магнитное поле сдвигает край подвижности к потолку зоны. В слабом магнитном поле вызванное этим сдвигом изменение сопротивления должно быть наибольшим в точке перехода металл-полупроводник, поэтому экстремум магнитосопротивления должен находиться при  $T = T_{MS}$ . В исследованных образцах  $T_{MR} = 334$  К при  $H = 5$  кЭ, т. е.  $T_{MR}$  действительно практически совпадает с  $T_{MS} = 333$  К.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное нами исследование эффекта Холла поликристаллических образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  показало, что аномальный эффект Холла в этом материале намного превышает нормальный. В ферромагнитной области температур при достаточном удалении от точки Кюри коэффициент нормального эффекта Холла  $R_0$  положителен, его величина практически не меняется при изменении температуры, а концентрация дырок  $n_p$ , определенная с помощью  $R_0$ , близка к концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . При  $T = 333$  К нормальный коэффициент Холла меняет знак; при дальнейшем повышении температуры  $R_0$  остается отрицательным, а его модуль увеличивается. Такое поведение  $R_0(T)$

указывает на то, что при  $T = 333$  К происходит изменение типа проводимости.

Обнаруженные особенности температурной зависимости нормального коэффициента Холла, а также особенности температурных зависимостей электросопротивления и магнитосопротивления можно объяснить на основе представления о движении края подвижности при изменении температуры, приводящем к изменению числа носителей тока в делокализованных состояниях. Такой механизм изменения проводимости в окрестности  $T_c$ , по-видимому, является общим для всех сильнолегированных материалов на основе  $\text{LaMnO}_3$ . Необходимо, впрочем, отметить, что при низких уровнях легирования ситуация может оказаться более сложной.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-02-16008).

## Литература

1. R. White, IEEE Trans. Mag. **30**, 346 (1994).
2. R. von Helmolt, J. Wecker, K. Samwer, and K. Barner, JMMM **151**, 411 (1995).
3. Э. Л. Нараев, УФН **166**, 833 (1996).
4. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
5. A. J. Millis, P. W. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
6. A. J. Millis, R. Mueller, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. B **54**, 5389 (1996).
7. A. J. Millis, R. Mueller, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. B **54**, 5405 (1996).
8. R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
9. A. Nossou, J. Pierre, V. Vassiliev, and V. Ustinov, Solid State Commun. **101**, 361 (1997).
10. Л. И. Королева, Р. В. Демин, А. М. Балбашов, Письма в ЖЭТФ **65**, 449 (1997).
11. J. E. Núñez-Regueiro, D. Gupta, and A. M. Kadin, J. Appl. Phys. **79**, 5179 (1996).
12. В. Г. Васильев, А. А. Ивакин, А. А. Фотиев, ЖНХ **39**, 3 (1994).
13. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
14. Е. В. Кучис, *Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования*, Радио и связь, Москва (1990).
15. H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **77**, 2041 (1996).
16. A. Gupta, G. Q. Gong, Gang Xiao et al., Phys. Rev. B **54**, R15629 (1996).
17. S. Sathpathy, Z. S. Popovic, and F. R. Vukajlovic, J. Appl. Phys. **79**, 4555 (1996).
18. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, А. П. Носов и др., ФТТ **39**, № 9 (1997).
19. E. M. Kogan, M. I. Auslender, Phys. Stat. Sol. (b) **147**, 613 (1988).
20. Дж. Займан, *Модели беспорядка*, Мир, Москва (1982).
21. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982).
22. N. F. Mott, Adv. Phys. **34**, 329 (1985).