

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ ВБЛИЗИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ МАНГАНИТАХ ЛАНТАНА

*Н. И. Солин**

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 29 апреля 2005 г.

В температурном интервале от 77 до 400 К изучены свойства монокристаллов слаболегированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Sr}, x = 0, 0.07\text{--}0.1$). Обнаружены (кроме обычных и характерных для манганитов лантана в области температуры магнитного упорядочения особенностей) изменения электрических и магнитных свойств вблизи комнатной температуры $T \approx 270\text{--}300$ К, вблизи температуры примерно в 2 раза выше температуры Кюри T_C и вдали от температуры структурных переходов образцов. Результаты объясняются фазовым расслоением — возникновением магнитных кластеров в непроводящей среде. Из-за выигрыша в обменной энергии и из-за упругих напряжений в решетке расслоение происходит путем объединения магнитных поляронов малого радиуса в магнитный кластер большого размера с несколькими носителями заряда. Вследствие этого ближний порядок в кластере и фазовое расслоение наступают при температуре T_{ps} , близкой к $T_C \approx 300$ К легированных проводящих манганитов. Магнитными исследованиями оценены размеры суперпарамагнитных капель, увеличивающихся примерно от 8 до 15 Å с понижением температуры от 300 до 190 К.

PACS: 71.38.-k, 72.15.Gd, 75.30.-m

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нет единой точки зрения на механизмы электропроводности в манганитах лантана. Модель двойного обмена самостоятельно не может объяснить экспериментальные данные перехода полупроводник – металл и эффект колоссального магнитосопротивления в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2\text{--}0.3$) в области их температуры Кюри $T_C \approx 300$ К. Предполагается [1], что электрические свойства связаны с поляронным механизмом, обусловленным сильной электрон-фононной связью и ян-теллеровским расщеплением иона Mn^{+3} . В пользу поляронного механизма свидетельствует большая разница между значениями энергии активации, определенными из температурной зависимости электросопротивления и термоэдс [2]. Магнитные и электрические свойства манганитов обсуждались и в рамках модели двойного обмена в предположении локализации носителей заряда вследствие спинового

беспорядка и случайного распределения немагнитных неоднородностей [3, 4]. Вычисления [4] показывают, что в присутствии некоторого немагнитного беспорядка спиновый беспорядок в парамагнитной области может быть причиной локализации носителей заряда на уровне Ферми и возникновения около температуры Кюри T_C андерсоновского перехода полупроводник – металл при $x = 0.2\text{--}0.3$. В работах [5] предполагается, что в легированных манганитах с сильной электрон-фононной связью два полярона могут объединиться и создать в парамагнитной области неподвижный биполарон с узкой поляронной зоной. В ферромагнитной области обменное взаимодействие поляронных носителей с локализованными спинами разрушает биполарон, увеличивает электропроводность из-за резкого увеличения концентрации носителей заряда при сохранении поляронного характера проводимости ниже T_C .

Исследования последних лет показали [6–8], что свойства манганитов могут объясняться [9–11] и в рамках модели фазового расслоения [12, 13]. В

*E-mail: solin@imp.uran.ru

этой модели [13] предполагается, что электрону выгодно из-за выигрыша в обменной энергии создавать в непроводящей антиферромагнитной матрице проводящий ферромагнитный кластер. Такие магнитные капли в антиферромагнитной матрице были обнаружены нейтронными методами [8, 14–16] в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) с $x = 0.05\text{--}0.08$. При гелиевых температурах капли анизотропны и имеют форму сплюснутых эллипсоидов с размерами от 8 до 17 Å. В нелегированном LaMnO_3 капли не обнаружены. В $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x \geq 0.1\text{--}0.2$ магнитные кластеры размером 14–17 Å также не обнаружены [15]. Авторы полагают, что при $x \geq 0.1$ происходит срастание этих кластеров. Нейтронные исследования показали [17], что при увеличении уровня легирования от $x = 0.06$ до $x = 0.07$ в $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ происходит переход от мелкомасштабного ($2R_{kl} \approx 17$ Å) фазового расслоения к крупномасштабному и при 4.2 К средний линейный размер магнитных кластеров увеличивается до $2R_{kl} \approx 200$ Å.

Показано [8], что эти капли существуют в интервале температур от 2 К до температур, близких к $T_C \approx 120\text{--}140$ К этих соединений. В обычных магнитных материалах магнитные поляроны распадаются вблизи их температуры Кюри T_C [11]. Предполагается [18], что в манганитах лантана фазовое расслоение может происходить при более высоких температурах. Для доказательства этого предположения нужны исследования коэффициентов линейного расширения, электрических, магнитных и других свойств манганитов до высоких (примерно 1000 К) температур [18]. Действительно, если эти кластеры [15, 17] обусловлены фазовым расслоением, то они, по-видимому, имеют намагниченность насыщения и температуру Кюри $T_C \approx 300$ К, характерные для сплошных сильнолегированных манганитов лантана и не обязательно должны распаться вблизи $T_C \approx 120\text{--}140$ К слаболегированных манганитов лантана. И некоторые результаты экспериментов в манганитах можно было трактовать как проявления начала фазового расслоения в далекой парамагнитной области [19–21]. Обнаруженные особенности вблизи комнатной температуры в электро- и магнитосопротивлении, термоэдс и магнитной восприимчивости монокристалла $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ [19], а также в коэффициентах линейного и объемного расширения монокристалла $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ [21] объяснялись возникновением вблизи комнатной температуры магнитных кластеров. Электрические и магнитные свойства манганитов ($\text{Pr}_{0.71}\text{Ca}_{0.29}\text{MnO}_3$, $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{MnO}_3$ и др.) в

широкой парамагнитной области температур обсуждаются [22] на основе модели неоднородного состояния, развитой авторами, и результаты объясняются присутствием магнитных капель размером примерно 30 Å.

Эффекты разделения фаз наиболее ярко могут проявляться в свойствах слаболегированных манганитов. Однако к настоящему времени их электрические свойства мало изучены и отсутствует количественная теория электропроводности фазово-разделенных сред [18], которая позволяет сделать вывод о связи их с разделением фаз. Хотя качественная связь между магнитосопротивлением и существованием магнитных кластеров около T_C в проводящих ферромагнитных манганитах известна [6, 7], по-видимому, только с выяснением механизмов электро- и магнитосопротивления манганитов, эволюции их с изменением легирования, сравнением результатов эксперимента с выводами кластерной модели можно ожидать прогресса в понимании влияния фазового расслоения на электрические явления и природу колоссального магнитосопротивления в манганитах. Развитию этой проблемы посвящена настоящая работа.

В широкой области температур и магнитных полей проведены исследования электро- и магнитосопротивления на постоянном и переменном токе, термоэдс и магнитных свойств целого ряда монокристаллов слаболегированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Sr}, x = 0.07\text{--}0.1$). Обнаружены, в том числе и в нелегированном LaMnO_3 , в районе комнатной температуры $T = 270\text{--}300$ К, примерно в 2 раза превышающей температуры Кюри и Нееля $T_C \approx T_N \approx 120\text{--}140$ К, и существенно ниже температуры структурных переходов этих образцов, изменения электрических и магнитных свойств: энергий активации электросопротивления ΔE_ρ и термоэдс ΔE_s , предэкспоненциального коэффициента электропроводности σ^0 и кинетического коэффициента S_0 термоэдс, возникновение магнитосопротивления и спонтанной намагниченности с поведением, характерным при внедрении магнитных наночастиц в парамагнитную среду [23]. В данной работе более подробно исследованы два монокристалла — $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ — резко различающиеся (согласно нейтронным исследованиям этих образцов [8, 17]) размерами имеющихся в них магнитных кластеров. Результаты обсуждаются в модели фазового расслоения [9–13, 18] — возникновение магнитно-неоднородного состояния (кластеров) и эволюции его с изменением температуры. В парамагнитной области при высоких ($T > 300$ К) тем-

пературах поляроны малого радиуса могут образоваться вследствие сильной электрон-фононной связи [1, 5] и локализоваться на ян-теллеровских искажениях решетки. Взаимодействие носителей заряда с магнитными моментами понижает энергию системы при параллельной ориентации их моментов, создавая вокруг носителя заряда «ферромагнитную» область — магнитный полярон. В обычных магнитных материалах эти «термические» поляроны появляются вблизи T_C [11]. А в случае малого легирования ниже порога перколяции ($x \leq 0.1 < x_{per} = 1/3$) минимум энергии может быть достигнут за счет фазового расслоения [12] (образования магнитных капель) и при температурах гораздо выше температуры Кюри слабелегированных манганитов лантана $T_C \approx 125$ К. Из-за выигрыша в обменной энергии и упругих напряжений в решетке поляроны малого радиуса могут объединиться и содержать не один, а несколько электронов (число электронов равно числу поляронов в кластере). Вследствие этого ближний порядок в кластере наступает при температуре $T_{ps} \approx 250\text{--}300$ К, приблизительно равной T_C проводящих манганитов с $x \approx 0.2\text{--}0.3$, образуя молекулу с моментом примерно $10\text{--}12\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора) [19] и радиусом $R_{pol} = R_{Mn-Mn} = 1a \approx 4 \text{ \AA}$ (a — параметр решетки) и вызывая изменения в коэффициентах линейного расширения [21]. С понижением температуры размеры кластеров монотонно возрастают. Результаты согласуются с магнитными измерениями: исследования магнитной восприимчивости $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ в магнитном поле до 45 кЭ показали возникновение при $T \approx 300$ К суперпарамагнитных кластеров, размеры которых возрастают с понижением температуры.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ

Образец $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ является скошенным антиферромагнетиком с углом скоса $\theta \approx 13^\circ$, $T_C = 126$ К, $T_N = 122$ К с ферромагнитным обменом $J_1 = 1$ мэВ в слое и антиферромагнитным обменом $J_2 = -0.28$ мэВ между слоями, температурой структурного перехода $T_{OO'} = 580$ К [15, 16]. Образец $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ — скошенный антиферромагнетик с углом скоса $\theta \approx 25^\circ$, $T_C = 128$ К, $T_N = 121$ К [17] и с температурой структурного перехода $T_{OO'} \approx 490$ К. Некоторые параметры других исследованных образцов приведены в таблице.

Измерения электросопротивления на постоянном токе проведены стандартным четырехточечным методом на цифровом вольтметре с входным сопротивлением более 10^9 Ом. Сверхвысокочастотная

(СВЧ) проводимость и диэлектрическая проницаемость ϵ' измерены резонаторным методом на частоте 9.2 ГГц [27]. Термоэдс измерена четырехточечным методом при разности температуры примерно 4–8 К между датчиками температуры образца, находящегося в вакууме. Магнитные измерения проведены в центре магнитометрии Института физики металлов УрО РАН на СКВИД-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

По измерениям термоэдс, исследованные монокристаллы являются полупроводниками p -типа. Видно (рис. 1), что при фиксированной температуре с увеличением легирования кальцием или стронцием значения термоэдс уменьшаются. Температурная зависимость термоэдс для всех образцов качественно имеет одинаковый характер. В интервале температур 400–300 К (рис. 1) она описывается, в том числе и в нелегированном LaMnO_3 , характерным для полупроводников активационным выражением [28]

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{\Delta E_s}{kT} + S_0 \right), \quad (1)$$

где ΔE_s — энергия активации термоэдс, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана. При дальнейшем понижении температуры значения термоэдс увеличиваются, но наклон S в зависимости от $1/T$ вблизи $T \approx 270$ К уменьшается скачкообразно, оставаясь почти постоянным в некотором интервале тем-

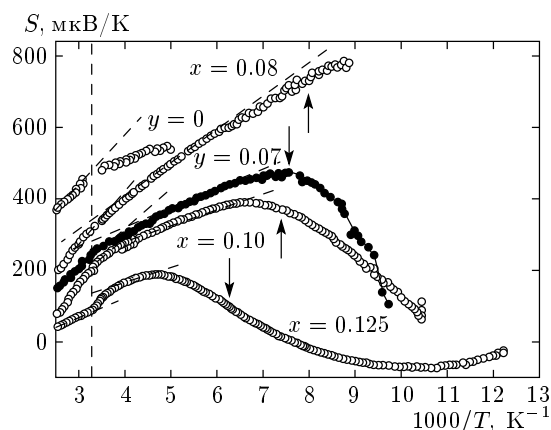


Рис. 1. Температурные зависимости термоэдс монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.08, 0.10, 0.125$) и $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ ($y = 0, 0.07$). Вертикальными стрелками отмечены значения T_C

Значения энергии активации электросопротивления ΔE_ρ , термоэдс ΔE_s , коэффициентов электропроводности σ^0 и термоэдс S_0 , температур Кюри T_C , Нееля T_N (скошенного антиферромагнетика) и структурного фазового перехода $T_{OO'}$ монокристаллов слабелегированных манганитов лантана

	T , К	ΔE_ρ , мэВ	σ^0 , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	ΔE_s , мэВ	S_0	W_1 , мэВ	T_C , К	T_N , К	$T_{OO'}$, К
LaMnO ₃ ¹⁾	400 > T > 300	330	2300	100	1.1	230	142	140	750
	T < 270	250	120					[16]	[16]
La _{0.93} Ce _{0.07} MnO ₃ ¹⁾ Ar	400 > T > 300	390	2700				138		≈ 750
	T < 270	310	120				–		?
La _{0.92} Ca _{0.08} MnO ₃ ²⁾	400 > T > 300	220	1350	160	–2.4	60	128	122	580
	270 > T > 90	170	200	115	–0.4	55	–	[16]	[15]
La _{0.9} Ca _{0.1} MnO ₃ ²⁾	370 > T > 300	325	2 · 10 ⁴	180	–4.5	145	138	112	510
	270 > T > 170	145	300	70	≈ 0	75	[15]	[15]	[15]
	170 > T > 80	93	8	–	–	–	–	–	–
La _{0.875} Ca _{0.125} MnO ₃ ²⁾	400 > T > 300	145	1600	60	–1.3	85	158	–	340
	T < 270	130	600	45	0	85	[15]	–	[15]
La _{0.93} Sr _{0.07} MnO ₃ ¹⁾	400 > T > 300	280	2100	120	–2.1	160	132	121	≈ 490
	270 > T > 170	145	160	65	≈ 0	80	–	[17]	[26]

1) Выращен Л. Пинсард (L. Pinsard) и др. [24] в лаборатории химии твердого тела Парижского университета.
 2) Выращен А. М. Балбашовым и др. [25] в Московском энергетическом институте.

ператур. Такое поведение термоэдс может быть описано введением зависящих от температуры значений ΔE_s и S_0 (см. таблицу).

С приближением к T_C в La_{0.92}Ca_{0.08}MnO₃ наблюдается небольшое изменение наклона S в зависимости от $1/T$, а в остальных образцах здесь термоэдс резко уменьшается. Значения термоэдс La_{0.875}Ca_{0.125}MnO₃ (как и электросопротивления на рис. 2) претерпевают скачок в области температур структурного перехода $T_{OO'} = 340$ К [15], меняют знак и становятся отрицательными при приближении к T_C , достигают некоторого минимума и при дальнейшем понижении температуры увеличиваются. Отметим, что аналогичное изменение знака термоэдс при подходе к T_C наблюдалось в монокристаллах La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ [29].

Кинетический коэффициент S_0 в формуле (1), обычно положительный в полупроводниках и характеризующий процессы рассеяния, в легированных Ca- и Sr-образцах отрицателен и изменяется от –4.5 до –1.3 в зависимости от состава. В нелегированном LaMnO₃ значение $S_0 \approx 1.1$, что близко к значению S_0 для неупорядоченных сред [28]. Об отрицатель-

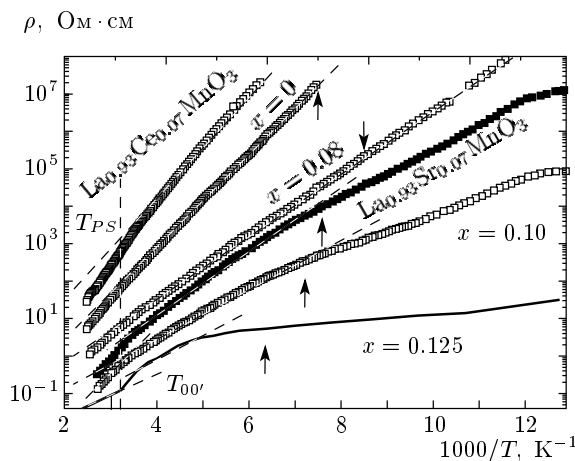


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления при постоянном токе монокристаллов La_{1-x}Ca_xMnO₃ ($x = 0, 0.07, 0.10, 0.125$), La_{0.93}Sr_{0.07}MnO₃ (темные значки) и La_{0.93}Ce_{0.07}MnO₃. Вертикальными стрелками отмечены значения T_C

ных значениях $S_0 \approx -0.5$ в манганитах лантана общалось ранее [2, 30] и обсуждалось в работе [19].

Температурная зависимость электросопротивления монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce}$) выше $T \approx 300$ К описывается активационным выражением (рис. 2)

$$\rho_0(T) \equiv \frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma^0} \exp \frac{\Delta E_\rho}{kT} = \frac{1}{\sigma^0} \exp \left(\frac{\Delta E_s + W_1}{kT} \right), \quad (2)$$

а ниже $T \approx 300$ К также выражением (2) с зависящими от температуры параметрами: значениями предэкспоненциального коэффициента электропроводности σ^0 и энергии активации электросопротивления ΔE_ρ . Значения σ^0 и ΔE_ρ уменьшаются при приближении к ферромагнитной области, что характерно для манганитов. Но кроме того, при понижении температуры от 400 К значения ΔE_ρ и σ^0 образцов уменьшаются вблизи комнатной температуры ($T \approx 300\text{--}320$ К), почти в 2 раза превышающей температуры магнитного упорядочения образцов $T_C = 125\text{--}140$ К, и вдали от температур структурных переходов (см. таблицу). При этом значения ΔE_ρ уменьшаются примерно на 150 мэВ, а значения σ^0 — на порядок или более (см. таблицу). Значения электросопротивления нелегированного и легированного церием манганитов лантана с понижением температуры быстро растут и становятся неизмеримыми ($\rho_0 > 10^8$ Ом · см) уже при $T < T_C$. В широкой области изменения электросопротивления зависимости $\rho_0(1/T)$ для них имеют примерно активационный характер при $T < 300$ К. Для $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ при понижении температуры ниже 300 К в широкой области изменения электросопротивления более чем на 7 порядков значение ΔE_ρ остается неизменным. При легировании церием значение ΔE_ρ увеличивается. Можно полагать, что увеличение сопротивления и ΔE_ρ при легировании Ce^{4+} связано с компенсацией дырок (ионов Mn^{4+}), по-видимому, имеющих в нелегированном LaMnO_3 из-за вакансий по лантану и кислороду. С увеличением степени легирования Ca или Sr значения ΔE_ρ и σ^0 имеют тенденцию к уменьшению.

В исследованных образцах вблизи комнатной температуры обнаружены и изменения магнитосопротивления. На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости электро-, магнитосопротивления и термоэдс монокристаллов $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$. При комнатной температуре 297 К их магнитосопротивление на постоянном токе $\text{MR}_H \equiv [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H) \sim H^2$, и оно мало.

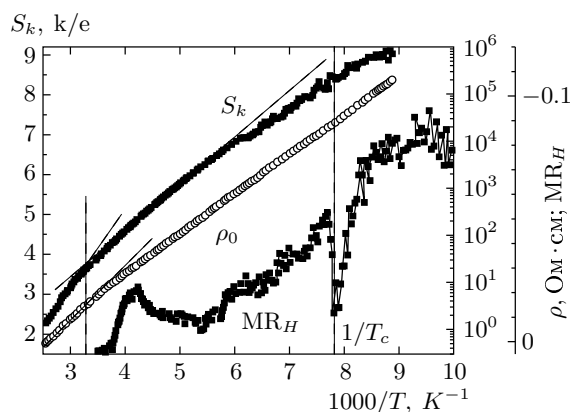


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс $S_k \equiv S/(k/e)$, электросопротивления ρ_0 и магнитосопротивления MR_H при $H = 17$ кЭ при постоянном токе монокристалла $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$

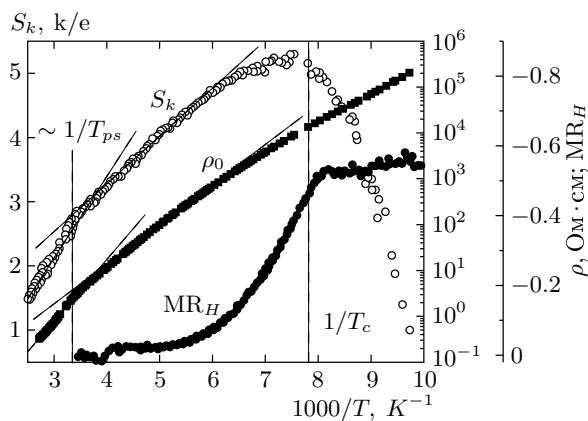


Рис. 4. Температурные зависимости термоэдс $S_k \equiv S/(k/e)$, электросопротивления ρ_0 и магнитосопротивления MR_H при $H = 17$ кЭ при постоянном токе монокристалла $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$

Например, для $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ соответственно $\text{MR}_H = -10^{-3}, -2 \cdot 10^{-3}$ в магнитном поле $H = 17$ кЭ. Для обоих образцов (рис. 3 и 4) магнитосопротивление резко возрастает около $T \approx 260\text{--}280$ К до значений $\text{MR}_H \approx -(2\text{--}3)\%$, затем постепенно увеличивается с повышением температуры до T_C . Образец $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ имеет резкий провал MR_H в узкой области температур ± 5 К при $T \approx T_C = 128$ К. В области 100 К магнитосопротивление в $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ почти на порядок больше, чем в $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$. На рис. 3 и 4 видно, что возрастание MR_H происходит при температуре $T = 260\text{--}280$ К, что немного ниже, чем температура изменения значений ΔE_s и ΔE_ρ .

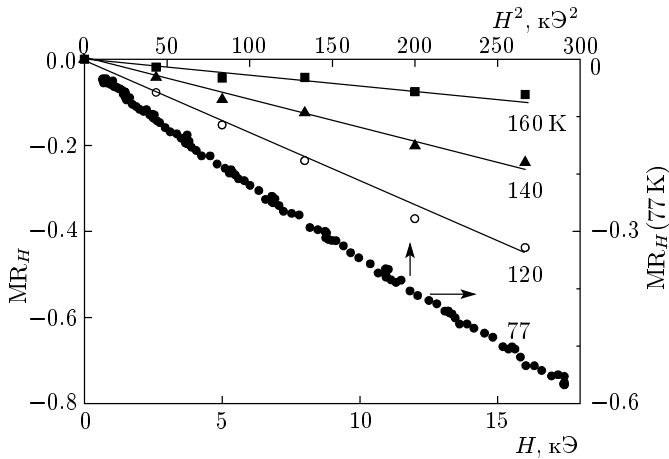


Рис. 5. Зависимости магнитосопротивления монокристалла $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ от напряженности магнитного поля при 120, 140, 160 К (нижняя и левая оси) и при 77 К (верхняя и правая оси)

На рис. 3 и 4 видно, что во всем исследованном температурном интервале изменения значений ΔE_s термоэдс сопровождаются соответствующим изменением ΔE_ρ электросопротивления. Ниже $T = 300$ К при приближении к T_C в $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ характер температурных зависимостей S и ρ_0 меняется незначительно, а в $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ — существенно: значения ΔE_ρ и термоэдс уменьшаются с понижением температуры. Отклонения зависимостей $S(1/T)$ и $\rho_0(1/T)$ (рис. 3 и 4) от линейной и резкий рост магнитосопротивления происходят также при приблизительно одинаковой температуре $T \approx 160$ К. Такое же соответствие между термоэдс и электросопротивлением можно заметить на рис. 1 и 2 и в других слаболегированных манганитах.

Зависимости магнитосопротивления от напряженности магнитного поля при $T = 77$ К для $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ имеют приблизительно одинаковый характер: значения MR_H монотонно возрастают с увеличением напряженности магнитного поля приблизительно до одинаковых значений, ниже T_C зависят от направления магнитного поля к кристаллографическим осям с анизотропией $\delta \text{MR}_H \approx 10\%$ в поле $H = 17$ кЭ при 77 К [21]. На рис. 5 приведены полевые зависимости магнитосопротивления для $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ при температурах выше и ниже T_C . Видно, что $\text{MR}_H \propto H$ при $T > T_C$; $\text{MR}_H \propto H^2$ при 77 К ($T < T_C$).

Приблизительно одинаковый характер температурной зависимости электросопротивления ρ_{mw} на

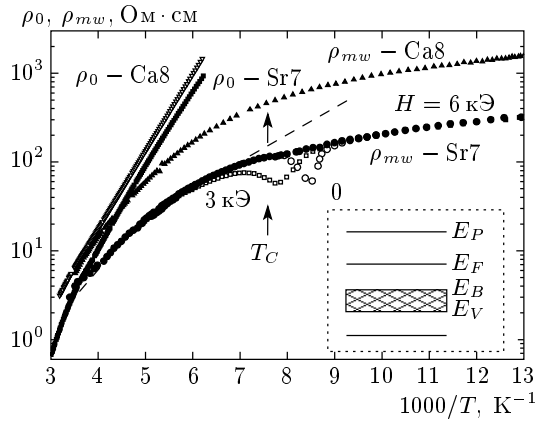


Рис. 6. Температурные зависимости электросопротивления ρ_0 при постоянном токе и на частоте 9.2 ГГц ρ_{mw} монокристаллов $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ (Sr7) и $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ (Ca8). Штриховая линия ρ_{mw} — расчет (см. текст). Вставка — предполагаемая зонная структура слаболегированных манганитов лантана в парамагнитной области температур. Локализованные состояния заштрихованы, P — полярная зона

сверхвысокой частоте (СВЧ) равной 9.2 ГГц наблюдается в $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ вдали от T_C (рис. 6). Для обоих образцов при температурах выше $T \approx 275$ К значения ρ_{mw} определяются полностью вкладом на постоянном токе: $\rho_{mw} = \rho_0$. С понижением температуры вклад проводимости на постоянном токе быстро уменьшается и ниже $T = 150$ – 160 К он становится пренебрежимо малым по сравнению с вкладом механизмов проводимости на переменном токе, $\rho_{mw} \ll \rho_0$. В $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ при понижении температуры на фоне приблизительно экспоненциального роста $\rho_{mw}(1/T)$ с $\Delta E_{mw} \approx 80$ мэВ около T_C в узком температурном интервале $T = (115 \pm 15)$ К обнаружены минимумы ρ_{mw} . В магнитном поле аномалии ρ_{mw} сдвигаются на $T \approx 20$ – 25 К в сторону высоких температур и почти исчезают в поле выше 6–7 кЭ. Аномалии ρ_{mw} сопровождаются увеличением диэлектрической проницаемости ϵ' от 19.5 до 21 с понижением температуры и аномалия ϵ' также подавляется магнитным полем [31]. Такая температурная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ характерна для полярной проводимости и соответствует релаксационным потерям типа Дебая [32, 33]. Такие аномалии ρ_{mw} и ϵ' на 9.2 ГГц около T_C в $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ полностью отсутствуют. Изменения ϵ' и ϵ'' вблизи температуры Кюри обнаружены и в других слаболе-

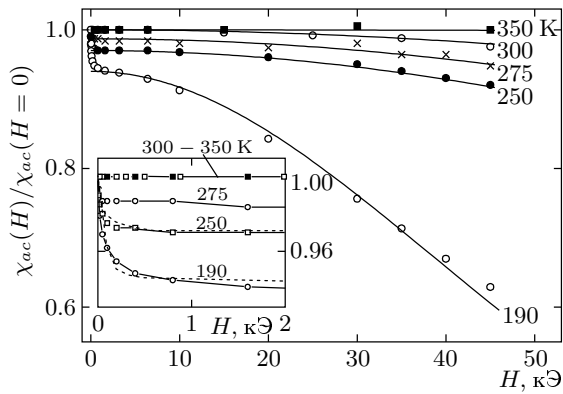


Рис. 7. Полевые зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ при разных температурах (вставка — то же самое для малых магнитных полей). Штриховые и сплошные линии — расчет (см. текст)

гированных манганитах [26, 34].

Вблизи комнатной температуры обнаружены изменения и магнитных свойств слаболегированных манганитов лантана. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ_0 нелегированного, слаболегированных Sr-, Се-, и Са-манганитов лантана в парамагнитной области $T = 200\text{--}300$ К приблизительно описываются законом Кюри–Вейса с эффективными моментами μ_{eff} , превышающими теоретическое значение на $1\text{--}2\mu_B$ [35]. Но характерной особенностью слаболегированных манганитов лантана является зависимость их магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля ниже $T \approx 270$ К [19, 21]. Например, дифференциальная магнитная восприимчивость χ_{ac} $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$, измеренная на частоте 80 ГГц, при температурах выше $T_{ps} \approx 270$ К не зависит, а ниже $T_{ps} \approx 270$ К зависит от напряженности постоянного магнитного поля (вставка на рис. 7). Значение χ_{ac} резко уменьшается в магнитном поле менее $H_N \leq 500$ Э, далее оно слабо зависит от напряженности магнитного поля. Значение H_N увеличивается с понижением температуры. Приблизительно такие же полевые зависимости χ_{ac} и с той же характерной температурой $T_{ps} \approx 270\text{--}300$ К обнаружены в $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ [19] и $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ [21] в малых полях $H \leq 1$ кЭ. Казалось, что значение χ_{ac} может стабилизироваться в более высоких полях. Однако исследования χ_{ac} соединения $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ в полях до 45 кЭ показали (рис. 7), что насыщение χ_{ac} с увеличением напряженности магнитного поля не наблюдается. При $T = 350$ К влияние магнитного по-

ля до 45 кЭ на значения χ_{ac} не обнаружено (в пределах точности измерений). Однако при более низких температурах $T = 300\text{--}190$ К значения χ_{ac} уменьшаются с повышением напряженности магнитного поля, причем с уменьшением температуры эта зависимость увеличивается. Такие магнитные свойства обычно наблюдаются при внедрении магнитных наночастиц в парамагнитную среду и в суперпарамагнетиках [23].

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемые температурные зависимости электросопротивления и термоэдс с изменяющимися значениями энергий активации ΔE_ρ и ΔE_s (рис. 1–4) обычно характерны для неупорядоченных полупроводников. Для простой зонной структуры (вставка на рис. 6), учитывающей нелокализованные (валентные) и локализованные вблизи валентной зоны носители заряда, электропроводности на постоянном и переменном токе, термоэдс могут определяться следующими механизмами [28].

а) Переносом нелокализованных носителей заряда. Температурные зависимости проводимости на постоянном токе (для дырок) и термоэдс имеют вид

$$\sigma_0 = \sigma_{min} \exp\left(-\frac{E_F + E_V}{kT}\right) = \sigma_{min} \exp\left(-\frac{\Delta E_\rho}{kT}\right), \quad (3)$$

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_F - E_V}{kT} + S_0\right) = \frac{k}{e} \left(\frac{\Delta E_s}{kT} + S_0\right), \quad (4)$$

где E_F — уровень Ферми, E_V — край подвижности, который отделяет нелокализованные состояния от локализованных, а $\sigma_{min} \approx 300\text{--}1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ — минимальная металлическая проводимость. На переменном токе ниже примерно 10^{15} Гц этот механизм вклада не дает. Видно, что значения энергии активации термоэдс и электропроводности совпадают, $\Delta E_s = \Delta E_\rho$.

б) Прыжками локализованных в хвосте валентной зоны носителей заряда. Для такого процесса проводимость на постоянном и переменном токе, термоэдс определяются выражениями

$$\sigma_0 = \sigma_2 \exp\left(-\frac{E_F - E_B + W_1}{kT}\right) = \sigma_2 \exp\left(-\frac{\Delta E_\rho}{kT}\right), \quad (5)$$

$$\sigma_{\omega} \sim \sigma(\omega) \exp\left(-\frac{E_F - E_B}{kT}\right) = \sigma(\omega) \exp\left(-\frac{E_{mw}}{kT}\right), \quad (6)$$

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_F - E_B}{kT} + S_0\right) = \frac{k}{e} \left(\frac{\Delta E_s}{kT} + S_0\right), \quad (7)$$

где W_1 — энергия активации прыжка, $E_B - E_V$ — хвост локализованных состояний, $\sigma(\omega) \sim \omega^s$, где $s = 0.8-1$ [28, 33]. Видно, что $\Delta E_{\rho} = \Delta E_s + W_1$, $\Delta E_{mw} = \Delta E_s$, т. е. значения энергии активации термоэдс и электропроводности на постоянном токе различаются, а на переменном токе совпадают. Обычно $\sigma_2 \approx 1-10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. σ_2 примерно на два порядка меньше, чем σ_{min} [28].

в) Прыжками локализованных вблизи уровня Ферми носителей заряда:

$$\sigma_0 = \sigma_3 \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right) = \sigma_3 \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right), \quad (8)$$

где $\sigma_3 \leq \sigma_2$, а W_2 — энергия активации прыжка. Здесь проводимость на переменном токе пропорциональна температуре или не меняется с температурой, а $\sigma(\omega) \sim \omega^s$, $s \approx 0.8-1$. Обычно этот механизм проявляется при достаточно низких температурах, где $\sigma_0 \sim \exp(-B/T^{1/4})$, и в наших образцах в исследованной области температур не обнаружен.

Высокие значения σ^0 ($10^3-2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) в слабелегированных манганитах при высоких температурах (см. таблицу) можно было бы объяснить вкладом нелокализованных носителей заряда. Температурные зависимости проводимости на постоянном токе и СВЧ-проводимости монокристалла $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ ниже $T = 300 \text{ К}$ объяснялись [31] (штриховая линия ρ_{mw} на рис. 6) вкладами нелокализованных и локализованных в хвосте валентной зоны носителей заряда (выражениями (3) и (6)). Однако разные значения ΔE_{ρ} и ΔE_s , наличие энергии активации прыжка W_1 свидетельствуют об отсутствии здесь вклада нелокализованных носителей заряда. Малую проводимость образцов при сравнительно больших концентрациях акцепторов $x \leq 0.1$ можно объяснить тем, что носители заряда, кроме локализации в хвостах валентной зоны, могут локализоваться на ионе Mn^{+4} с образованием поляронной зоны E_p в запрещенной зоне (вставка на рис. 6). Тогда термоэдс и электропроводность на постоянном токе описываются [28, 32] выражениями вида (5) и (7), в которых вместо $E_F - E_B$ надо записать $E_F - E_p$ с слабо зависящим от температуры значением $\sigma_2 \rightarrow \sigma_p$, величина которого может быть больше σ_{min} в зависимости от концентрации и подвижности поляронов [28].

Характерной особенностью поляронов является частотная зависимость их диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ и проводимости $\sigma_{\omega}^{pol} \sim \omega\varepsilon''$ на переменном токе [32, 33]:

$$\sigma_{\omega}^{pol} \sim \frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \varepsilon' \sim \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (9)$$

где время прыжка $\tau = \tau_0 \exp(E_D/kT)$, E_D — энергия Дебая, постоянная $1/\tau_0 \sim \omega_{ph}$ имеет величину порядка оптической частоты фонона. Для локализованных в хвосте валентной зоны носителей проводимость возрастает пропорционально частоте, а для поляронов проводимость меняется немонотонно, она имеет дебаевский характер с максимумом при $\omega\tau = 1$ в зависимости от температуры или частоты, а значения ε' монотонно изменяются.

Аномалии на температурных зависимостях ε' и ρ_{mw} $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ вблизи T_C (рис. 6) характерны для поляронной проводимости и могут быть объяснены прыжками электронов между двумя ближайшими локализованными состояниями (например, ионами Mn^{+3} и Mn^{+4}) на расстоянии R и разделенных потенциальным барьером E_D . Узкий температурный интервал аномалии ρ_{mw} означает, что энергия Дебая — энергия локализации полярона — изменяется с температурой. Возможную причину этого обсудим ниже. Отметим, что на частотных и температурных зависимостях $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ слабелегированных монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ близкого состава с $x = 0.075$ также обнаружены [36] релаксационные потери типа Дебая и сделан вывод, что частотные и температурные зависимости σ_{ω} показывают наличие в этом образце вклада проводимости за счет туннелирования между поляронами большого радиуса.

Таким образом, высокие значения предэкспоненциального коэффициента σ^0 (см. таблицу), наличие релаксационных потерь типа Дебая (рис. 6) и результаты исследований частотных зависимостей $\sigma(\omega, T)$ [36] позволяют сделать заключение о присутствии в слабелегированных манганитах вклада типа поляронной проводимости. Изменения характера проводимости ниже $T \approx 300 \text{ К}$ можно было бы попытаться объяснить увеличением вклада проводимости локализованных в хвосте валентной зоны носителей заряда с понижением температуры. Однако сравнительно высокие значения $\sigma^0 > 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см. таблицу) и возникновение особенностей магнитных и электрических свойств в образцах с различным легированием при одинаковой температуре $T \approx 300 \text{ К}$ позволяют предположить, что причина этого явления заключается в изменении самой поля-

ронной проводимости. Предполагалось [19, 21], что эти особенности можно объяснить возникновением магнитных нанокластеров.

Возникновением магнитных нанокластеров можно объяснить и особенности магнитных свойств (рис. 7) и в некоторых случаях оценить их размеры из магнитных измерений. В достаточно больших однодоменных частицах силы анизотропии удерживают вектор намагниченности вдоль направления, соответствующего минимуму энергии. Когда размеры каплей приближаются к межатомным и энергия капли $K_{eff}V_{kl}$ (K_{eff} — эффективная энергия магнитной анизотропии, V_{kl} — объем кластера) становится меньше тепловой, вектор намагниченности становится неустойчивым и начинает совершать тепловые движения броуновского типа [23], хотя намагниченность насыщения и температура Кюри и могут сохранить значения, характерные для сплошного вещества. Зависимость намагниченности I_{kl} такого кластера (суперпарамагнитного) от температуры и напряженности магнитного поля описывается формулой Ланжевена, если $K_{eff}V_{kl} < k_B T$ [37]:

$$I_{kl} = NM_{kl} \left(\text{cth } x - \frac{1}{x} \right), \quad (10)$$

где $x = M_{kl}H/k_B T$, $M_{kl} = n_{kl}S$ — магнитный момент кластера, S — магнитный момент молекулы, n_{kl} — число молекул в кластере, N — число суперпарамагнитных частиц в единице объема образца.

Вклад суперпарамагнитной частицы в низкочастотную дифференциальную магнитную проницаемость может быть записан в виде

$$\chi_{ac}^{kl} = \frac{dI_{kl}}{dH} = C \left(-\frac{1}{\text{sh}^2 x} + x^{-2} \right), \quad (11)$$

где $C = NM_{kl}^2/k_B T$ — не зависящая от магнитного поля величина. При больших значениях M_{kl} весь ход изменения $I_{kl}(H)$ и $\chi_{ac}(H)$ в суперпарамагнетиках даже при высоких температурах может проходить [37] в легко достижимых полях около 10^4 Э.

Изменения $\chi_{ac}(H)$ соединения $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ до 2 кЭ очень грубо могут быть описаны выражением (11) при $M_{kl} = (8-12) \cdot 10^4 \mu_B$ (пунктирные линии на вставке рис. 7), что соответствует в сферической модели кластеру с размером примерно 150 \AA или $V_{kl} = 3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$ при $S = 2$ и расстоянии $R_{\text{Mn-Mn}} = 4 \text{ \AA}$ между ионами марганца. Из значения магнитной анизотропии в перовскитах порядка $H_{eff} \approx 1 \text{ кЭ}$ [38] можно оценить $K_{eff} \approx 10^6 \text{ эрг/см}^3$ и сделать вывод, что эти капли, по-видимому, не являются суперпарамагнитными. Увеличение поля насыщения χ_{ac} с понижением температуры, которое

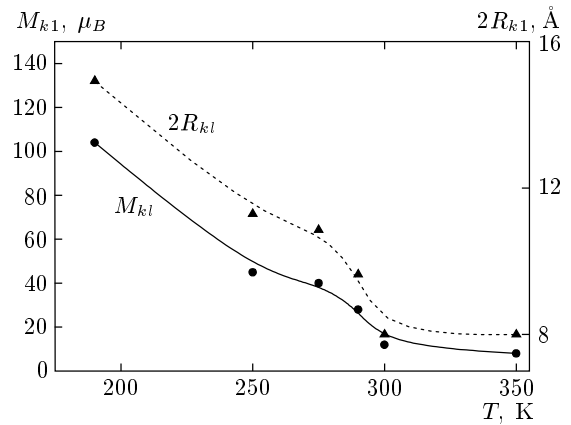


Рис. 8. Температурные зависимости магнитного момента M_{kl} и размера суперпарамагнитных кластеров R_{kl} в $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$

видно на вставке рис. 7, можно объяснить увеличением поля размагничивания капли $H_N = N_{dem}M$ при возрастании намагниченности с температурой (N_{dem} — размагничивающий фактор капли). Предполагая, что повышение значения эффективного момента μ_{eff} $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ примерно на $1 \mu_B$ от теоретического обусловлено только этими кластерами, из выражения для магнитной восприимчивости магнитных кластеров $\chi(T)$ [22] можно оценить значения концентрации $n \approx 10^{13}-10^{14} \text{ см}^{-3}$ для крупных кластеров. Такая концентрация соответствует расстоянию между кластерами более 10^3 \AA . Очевидно, концентрация их мала, а расстояния между ними велики, чтобы крупными кластерами объяснить изменения электрических свойств вблизи $T = 300 \text{ К}$. Для объяснения поведения χ_{ac} в больших магнитных полях нужно предположить, что кроме крупных $\geq 150 \text{ \AA}$ частиц имеются более мелкие кластеры. Изменения $\chi_{ac}(H)$ в больших полях при фиксированных температурах могут быть описаны (сплошные линии рис. 7) выражением (11), причем магнитный момент кластера увеличивается от $\leq 8 \mu_B$ при 350 К до $100 \mu_B$ с понижением температуры до 190 К (рис. 8). Таким моментам в сферической модели соответствуют кластеры с размерами от 8 примерно до 15 \AA .

На рис. 9 приведены температурные зависимости ΔE_ρ , ΔE_s и W_1 для трех образцов, определенные из формул (1) и (2). При определении энергий активации ΔE_ρ мы полагали, что σ^0 в формуле (2) не зависит от температуры и в небольшом анализируемом температурном интервале это предположение несущественно влияет на ΔE_ρ . Видно, что в ин-

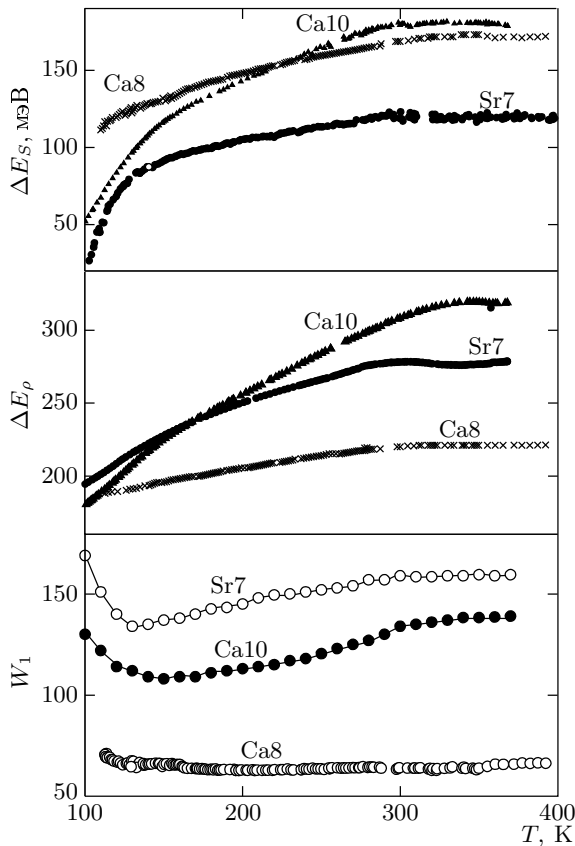


Рис. 9. Температурные зависимости энергий активации термоэдс (ΔE_s), электросопротивления (ΔE_ρ) и активации прыжка W_1 монокристаллов $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ — Sr7, $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ — Ca8 и $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ — Ca10

тервале $T \approx 270\text{--}400$ К значения ΔE_ρ , ΔE_s и W_1 для трех образцов являются почти постоянными. Отметим схожесть в зависимостях ΔE_ρ , ΔE_s и W_1 для $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ по сравнению с этими зависимостями для $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$. Ниже $T \approx 270$ К значения ΔE_ρ , ΔE_s монотонно уменьшаются с понижением температуры, причем в $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ значения ΔE_s резко уменьшаются вблизи их значений T_C , а в $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ заметных аномалий ΔE_s вблизи T_C не обнаружено. Значения W_1 ниже $T \approx 270$ К в $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ уменьшаются с понижением температуры и резко увеличиваются вблизи T_C . А в $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ значения W_1 во всем температурном интервале слабо меняются и остаются почти постоянными.

В настоящее время отсутствуют более или менее простые формулы для описания электрических свойств фазово-разделенных материалов [18]. Ка-

чественно представленные выше результаты можно объяснить при следующих предположениях.

а) При высоких температурах (> 300 К) носители заряда в манганитах локализируются (пиннигуются) с образованием поляронов [1] или связанных (неподвижных) биполяронов [5] вследствие сильной электрон-фононной связи либо вследствие спинового беспорядка и случайного распределения немагнитных неоднородностей [3] или ян-теллеровских искажений решетки и образуют локализованную примесную зону с щелью $\Delta/2$ в запрещенной зоне [5]. Вследствие этого концентрация участвующих в проводимости носителей тока значительно меньше числа акцепторов и будет определяться выражением вида $n \sim \exp(-\Delta E_s/kT)$. В этой области температур значения ΔE_ρ , ΔE_s и W_1 не зависят от температуры.

б) Захваченный на ионе Mn^{+3} электрон связан между 6 ионами Mn^{+3} ближайшего окружения вокруг акцептора, образуя полярон с радиусом $R_{pol} = R_{\text{Mn-Mn}} = 1a \approx 4 \text{ \AA}$ (a — параметр решетки). Взаимодействие носителя заряда с магнитными моментами понижает энергию при параллельной ориентации их моментов, создавая вокруг носителя заряда «ферромагнитную» область — парамагнитный полярон [39]. В обычных магнитных полупроводниках магнитные поляроны могут возникнуть только в непосредственной близости к температуре Кюри [11]. «Термическими ферронами» нельзя объяснить возникновение ферромагнитных кластеров при температуре в 2–2.5 выше T_C (рис. 8) и сильный рост их размеров с понижением температуры из-за слабой зависимости от температуры, $R_{pol} \propto T^{-1/5}$ [3, 11]. В слаболегированных манганитах лантана имеется уникальная возможность возникновения таких магнитных кластеров при температурах гораздо выше их температуры Кюри. При степени легирования ниже порога перколяции, $x \leq 0.1 < x_{per} \approx 0.2\text{--}0.3$, носителей мало и кристаллы имеют $T_C \approx 120\text{--}140$ К. Однако при таком легировании из-за статистического распределения примесей могут быть кластеры — островки разных размеров, в которых содержатся несколько акцепторов, и носителей достаточно, чтобы в них возник ферромагнитный порядок с $T_C \approx 300$ К проводящих манганитов. Достаточно крупные капли дают вклад в χ_{ac} только в малых полях (вставка на рис. 7).

Но имеется гораздо большее число кластеров, в которых носителей недостаточно, чтобы в них возник ферромагнитный порядок с $T_C \approx 300$ К проводящих манганитов. При $x = 0.07\text{--}0.1$ среднее расстояние между акцепторами, равное примерно 9 \AA ,

близко к размеру полярона 8 \AA , в котором локализован электрон и волновые функции электронов между ближайшими поляронами могут перекрываться, что может способствовать, кроме анизотропии поляронов [21], объединению кластеров и возникновению связанных поляронов. Из-за выигрыша в обменной энергии и упругих напряжений в решетке магнитные кластеры большого размера могут образоваться путем объединения поляронов малого радиуса (двоек, троек и т. д.) и содержать несколько электронов. Вследствие этого ближний порядок в кластере и фазовое расслоение возникают при температуре $T_{ps} \approx 250\text{--}300 \text{ К}$, приблизительно равной T_C проводящих манганитов с $x \approx 0.2\text{--}0.3$. Достаточно малые капли проявляют суперпарамагнитные свойства.

в) Энергия щели $\Delta/2$ примесной зоны вследствие обменного взаимодействия локализованных p -носителей с нелокализованными d -носителями зависит от намагниченности [5]. Как показывают расчеты [5], при достаточно большом обмене $J_{pd}S > \Delta$ (J_{pd} — энергия pd -обмена) в сильнолегированных манганитах лантана с $x = 0.25$ при переходе в ферромагнитную область щель исчезает, концентрация носителей заряда возрастает и сопротивление резко уменьшается. А в слаболегированных манганитах при переходе в ферромагнитную область вследствие малой их намагниченности щель, по-видимому, только уменьшается, но не исчезает, как видно из температурных зависимостей ΔE_s (рис. 9). Это предположение согласуется с нашими магнитными измерениями намагниченности: в $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ она при 100 К почти в 3 раза меньше, чем в $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$, соответственно ΔE_s в $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ почти не меняется, а в $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ резко уменьшается вблизи T_C . Появление магнитных кластеров ниже $T \approx 300 \text{ К}$ и связанный с этим рост намагниченности могут объяснить наблюдаемое уменьшение ΔE_s в парамагнитной области на рис. 9.

г) В теории транспортных свойств фазово-расслоенных манганитов [11] предполагается, что энергия активации прыжков W_1 , характеризующая подвижность носителей заряда $\mu \sim \exp(-W_1/kT)$, определяется кулоновской энергией, зависящей от размера кластера [32]:

$$W_1 \approx \frac{e^2}{2\varepsilon_p R_{kl}}, \quad (12)$$

где $1/\varepsilon_p = 1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0$, ε_∞ и ε_0 — высокочастотное и низкочастотное значения диэлектрической проницаемости [32]. Оценки $W_1 \approx 0.2 \text{ эВ}$, полученные из формулы (12) при $\varepsilon_p = 10$ и $R_{kl} = 4 \text{ \AA}$, согласуются с экспериментальными значениями W_1 (см. таблицу и

рис. 9) при высоких температурах. Несколько пониженное значение W_1 соединения $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ может быть связано с анизотропией параметров (подвижности) носителей заряда, как было обнаружено для $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ [21].

Наблюдаемое уменьшение W_1 в $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ ниже $T = 300 \text{ К}$ (рис. 9) качественно согласуется с увеличением размера кластеров (рис. 8). Однако резкий рост значений W_1 вблизи T_C в $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ не согласуется с нейтронными данными увеличения R_{kl} до 100 \AA ниже T_C в этом образце [17]. Подвижность носителей заряда, характеризуемая энергией активации прыжков W_1 , зависит не только от R_{kl} , а также от расстояния между кластерами L_{kl} из-за перекрытия волновых функций ям [32]. Превращение поляронов в кластеры приводит к увеличению расстояния между ними и к изменению W_1 . При объединении N_{pol} поляронов малого радиуса в N_{kl} кластеров с радиусом R_{kl} расстояние между кластерами возрастает $L_{kl} = (4\pi/3x)^{1/3} R_{kl}$ пропорционально R_{kl} (как при выпадении капель росы из тумана) и $L_{kl} \gg a$, где $N_{pol} = xa^{-3}$, $N_{kl} = N_{pol}/n_{pol}^{kl}$, а $n_{pol}^{kl} = 4\pi(R_{kl}/a)^3/3$ — число поляронов в кластере. Например, $L_{kl} \approx 4R_{kl}$ при $x = 0.05\text{--}0.08$ в согласии с нейтронными данными $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) [8, 15, 17]. Вероятность прыжка между кластерами определяется выражением [28, 32]

$$W \sim \exp\left(-\frac{W_1}{kT}\right) \cdot \exp(-\alpha_0 L_{kl}), \quad (13)$$

где $\alpha_0 \approx a^{-1}$ характеризует перекрытие волновых функций соседних узлов. Первая часть вероятности прыжка (13), обусловленная кулоновской блокадой, исчезнет или существенно уменьшится при крупномасштабном фазовом расслоении. Например, W_1 уменьшится примерно от 200 до 10 мэВ при увеличении R_{kl} примерно до 10^2 \AA . А вторая часть формулы (13), связанная с длиной туннелирования, при $\alpha_0 L_{kl} \gg 1$ может привести к такому уменьшению подвижности, что перекроет исчезновение кулоновской блокады, выключит проводимость кластеров и начнут играть роль другие механизмы, например, связанные с прыжками в хвосте края подвижности. Рост W_1 в $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ вблизи T_C (рис. 9) выражает, по-видимому, просто факт уменьшения дрейфовой подвижности носителей вследствие увеличения длины туннелирования.

Исследования магнитосопротивления также подтверждают кластерную природу электросопротивления этих образцов. Источником магнитосопротивления в фазово-расслоенных манганитах является изменение R_{pol} и соответственно кулоновской энер-

гии W_p в магнитном поле [11]. При температурах $T > 270$ К намагничивание поляронов идет за счет подворачивания магнитных моментов Mn^{+3} и до очень высоких магнитных полей размер полярона не будет зависеть от магнитного поля, $R_{pol}(H) = 1a$ и $MR_{pol} \approx 0$. Магнитосопротивление $MR \sim H^2 \approx 10^{-3}$ при 297 К и 17 кЭ связано уменьшением рассеяния на магнитных неоднородностях.

Для оценок магнитосопротивления в парамагнитной области можно воспользоваться результатами расчетов $MR_H = 1 - \exp(W_1 b H / 2kT)$ для парамагнитного состояния, где $b \equiv b_{PM} = gS\mu_B / 5kT \ln(2S + 1)$, g — гиромагнитное отношение [11, 40]. В парамагнитной области $MR_H^{PM} \sim b^{PM} H / T^2$. Видно (рис. 4), что $MR_H^{PM} \sim H$ и возрастает с понижением температуры при $T < T_C$, а оценки $MR_H^{PM} = 3-5\%$ согласуются с наблюдаемыми значениями MR в $La_{0.92}Ca_{0.08}MnO_3$ и $La_{0.93}Sr_{0.07}MnO_3$.

Для анализа магнитосопротивления ниже T_C , по-видимому, нужно учитывать изменения не только подвижности, но и концентрации носителей, что может объяснить более высокие значения $MR_H \sim H^2$. В настоящее время неясна природа фазового расслоения в легированных манганитах. Обычно полагается, что фазовое расслоение имеет только магнитную природу и обусловлено выигрышем в обменной энергии. Однако это предположение не учитывает ян-теллеровского характера ионов Mn^{+3} и сильного взаимодействия электронной и решеточной подсистем в манганитах [1]. Неян-теллеровский ион Mn^{+4} вызывает появление упругих деформаций решетки. Об этом свидетельствуют резкие изменения коэффициентов объемного и линейного расширения в манганитах около T_C [7, 21]. Для анализа роли фазового расслоения, особенно крупномасштабного, в электрических свойствах манганитов необходим учет упругой энергии, связанной с искажением решетки при образовании неоднородного состояния [11].

Различия в размерах кластеров в соответствии с нейтронными данными [8, 17] могут объясняться минимумы ρ_{mw} (рис. 6) и резкие их изменения на зависимости от температуры и магнитного поля в образце $La_{0.93}Sr_{0.07}MnO_3$ с крупными кластерами и отсутствие их в образце $La_{0.92}Ca_{0.08}MnO_3$ с мелкими кластерами. Время туннелирования между кластерами, определяемое выражением $\tau = \tau_0 \exp(E_D / kT)$ из формулы (9), вследствие сильных и резких изменений W_1 и ΔE_s $La_{0.93}Sr_{0.07}MnO_3$ (рис. 9) от температуры меняется в широком интервале, и условие дебаевской релаксации $\omega\tau = 1$ выполняется в уз-

кой температурной области. Значительные изменения положения минимума ρ_{mw} от магнитного поля (рис. 6) также свидетельствуют о сильной зависимости W_1 и, соответственно, размера кластеров от магнитного поля. В $La_{0.92}Ca_{0.08}MnO_3$ значения W_1 и ΔE_s от температуры слабо меняются (рис. 9) и при 9.2 ГГц не выполняются условия дебаевской релаксации, поэтому отсутствуют аномалии ρ_{mw} и ε' .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования электро- и магнитосопротивления на постоянном токе и на сверхвысоких частотах, термоэдс, магнитных свойств слаболегированных манганитов лантана $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ca, Ce, Sr$, с $x = 0, 0.07-0.1$) от 77 до 400 К. Проводимость при высоких ($T > 300$ К) температурах объясняется в рамках поляронной проводимости. Поляроны в парамагнитной области образуются вследствие сильной электрон-фононной связи и, по-видимому, являются локализованными. Ниже комнатной температуры, $T \approx 270-300$ К, примерно в 2 раза выше их температуры Кюри и вдали от температуры структурных переходов образцов обнаружены изменения электрических (энергий активации электросопротивления и термоэдс, энергии активации прыжка, магнитосопротивления и др.), магнитных (возникновение спонтанной намагниченности и зависящей от напряженности магнитного поля дифференциальной магнитной восприимчивости) свойств. Предполагается, что эти изменения, как и аномалии в коэффициентах линейного расширения [21], обусловлены возникновением ближнего магнитного порядка и увеличением размера поляронов. Магнитные исследования показывают появление достаточно крупных (более 100 Å) и мелких (8–15 Å) магнитных кластеров. Концентрация крупных кластеров мала, $10^{13}-10^{14}$ см⁻³, и на проводимость в парамагнитной области температур в основном влияют, по оценкам из энергий активации прыжка поляронов, мелкие кластеры. Крупные кластеры — островки с температурой Кюри T_C проводящих манганитов, соответствующие степени легирования $x = 0.2-0.3$, могут возникнуть, кроме несовершенства технологии, вследствие статистического распределения акцепторов в монокристалле. Мелкие кластеры из-за выигрыша в обменной энергии и упругих напряжений в решетке могут образоваться путем объединения поляронов малого радиуса (с двумя, тремя акцепторами) и содержат несколько электронов. Вследствие этого ближний порядок в кластере и фазовое расслоение наступают при температуре $T_{ps} \approx 250-300$ К,

приблизительно равной T_C проводящих манганитов с $x \approx 0.2-0.3$.

Результаты исследований и оценки согласуются с моделью разделения фаз.

Автор благодарен А. В. Королеву за проведение магнитных измерений и полезные дискуссии, М. Аньон (M. Hennion), Л. Пинсард (L. Pinsard) и А. М. Балбашову — за предоставление монокристаллов, Н. Н. Лошкаревой — за полезные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 05-02-16303, 05-03-34971) и в рамках программы ОФН РАН «Новые материалы и структуры».

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and V. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
2. M. Jaime, M. B. Salamon, M. Rubinstein et al., *Phys. Rev. B* **54**, 11914 (1996).
3. C. M. Varma, *Phys. Rev. B* **54**, 7328 (1996).
4. L. Sheng, D. Y. Xing, D. N. Sheng, and C. S. Ting, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1710 (1997).
5. A. S. Alexandrov and A. M. Bratkovsky, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 141 (1999); A. S. Alexandrov and A. M. Bratkovsky, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1989 (1999).
6. R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen et al., *Physica B* **155**, 362 (1989).
7. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel et al., *Nature* **386**, 256 (1997).
8. M. Hennion, F. Mussa, G. Biotteau et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1957 (1998).
9. A. Moreo, S. Yunoki, and E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999).
10. Ю. А. Изюмов, Ю. И. Скрябин, *УФН* **171**, 121 (2001).
11. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
12. Э. Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996).
13. Э. Л. Нагаев, *Письма в ЖЭТФ* **6**, 484 (1967).
14. M. Hennion, F. Mussa, G. Biotteau et al., *Phys. Rev. B* **61**, 9513 (2000).
15. G. Biotteau, M. Hennion, F. Mussa et al., *Phys. Rev. B* **64**, 104421 (2001).
16. F. Mussa, M. Hennion, G. Biotteau et al., *Phys. Rev. B* **60**, 12299 (1999).
17. С. Ф. Дубинин, В. Е. Архипов, С. Г. Теплоухов и др., *ФТТ* **43**, 2192 (2003).
18. E. Dagotto, *New J. Phys.* **7**, 67 (2005).
19. Н. И. Солин, В. В. Машкауцан, А. В. Королев и др., *Письма в ЖЭТФ* **77**, 275 (2003).
20. Н. А. Бабушкина, Е. А. Чистотина, К. И. Кугель и др., *ФТТ* **45**, 480 (2003).
21. Н. И. Солин, В. А. Казанцев, Л. Д. Фальковская, С. В. Наумов, *ФТТ* **47**, 1816 (2005).
22. К. И. Кугель, А. Л. Рахманов, А. О. Сбойчаков и др., *ЖЭТФ* **125**, 648 (2004).
23. C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, Suppl., 120S (1959).
24. A. M. Balbashov, S. G. Karabashev, Ya. M. Mukovskii et al., *J. Cryst. Growth* **167**, 365 (1996).
25. F. Mussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal et al., *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996).
26. А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, В. Д. Травкин и др., *Письма в ЖЭТФ* **68**, 331 (1998).
27. Л. И. Бураков, И. Ф. Щеголев, *ПТЭ* **2**, 171 (1971); Н. И. Солин, С. В. Наумов, А. А. Самохвалов, *ФТТ* **42**, 899 (2000).
28. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982), гл. 2-4, 6.
29. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Э. А. Нейфельд и др., *ЖЭТФ* **117**, 440 (2000).
30. G. Zhao, Y. S. Wang, D. J. Kang et al., *Phys. Rev. B* **62**, R11949 (2001).
31. Н. И. Солин, С. В. Наумов, *ФТТ* **45**, 460 (2003).
32. I. G. Austin and N. F. Mott, *Adv. Phys.* **18**, 41 (1969).
33. A. R. Long, *Adv. Phys.* **31**, 553 (1982); S. R. Elliott, *Adv. Phys.* **36**, 135 (1987).
34. V. Yu. Ivanov, V. D. Travkin, A. A. Mukhin et al., *J. Appl. Phys.* **83**, 7180 (1998); A. Pimenov, Ch. Hartinger, A. Loidl et al., *Phys. Rev. B* **59**, 12419 (1999).
35. Н. Н. Лошкарева, А. В. Королев, Т. И. Арбузова и др., *ФТТ* **44**, 1827 (2002).
36. A. Seeger, P. Lunkenheimer, J. Hemberger et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 3273 (1999).
37. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971), гл. 23.
38. A. V. Korolyov, V. Ye. Arkhipov, and V. S. Gaviko, *J. Magn. Magn. Mat.* **213**, 63 (2000); S. E. Loffland, V. Ray, P. H. Kim et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, L633 (1997).
39. T. Kasuya and A. Yanase, *Sol. St. Comm.* **8**, 1543 (1970).
40. А. О. Сбойчаков, А. Л. Рахманов, К. И. Кугель и др., *ЖЭТФ* **122**, 869 (2002).