

# Электропроводность и магнитные свойства керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ( $x = 0.67, y = 0, 0.05$ )

© В.С. Захвалинский, R. Laiho\*, Т.С. Орлова\*\*, А.В. Хохулин

Белгородский государственный университет,  
308015 Белгород, Россия

\* Wihuri Physical Laboratory, University of Turku,  
FIN-20014 Turku, Finland

\*\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v\_zakhval@rambler.ru, zakhvalinskii@bsu.edu.ru

(Поступила в Редакцию 5 декабря 2006 г.

В окончательной редакции 14 мая 2007 г.)

Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  и удельного сопротивления  $\rho(T)$  исследованы для керамических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.67$  (LCMO) и  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ,  $x = 0.67$ ,  $y = 0.05$  (LCMFO) в магнитных полях  $B = 50\text{--}10^5$  Г и диапазоне температур  $T = 4.2\text{--}400$  К. Оба образца демонстрируют переход из парамагнитного состояния в состояние с зарядовым (орбитальным) упорядочением (CO) при температурах  $T_{CO} \approx 272$  К (LCMO) и  $T_{CO} \approx 222$  К (LCMFO). Поведение парамагнитной фазы в диапазоне температур 320–400 К для LCMO и 260–400 К для LCMFO описывается законом Кюри–Вейсса с эффективными числами магнетонов Бора  $p_{\text{eff}} = 4.83\mu_B$  (LCMO) и  $4.77\mu_B$  (LCMFO) соответственно. Противоречие между наблюдаемыми положительными температурами Вейсса ( $\theta \approx 175$  К (LCMO) и  $\theta \approx 134$  К (LCMFO)) и требуемыми для основного антиферромагнитного состояния отрицательными объясняется фазовым расслоением и наличием перехода в CO-состояние. Магнитная необратимость при  $T < T_{CO}$  объясняется существованием смеси ферромагнитной и антиферромагнитной фаз, а также фазы кластерного стекла. При низких температурах легирование железом приводит к большей фрустрированности системы, что проявляется в более простом ходе зависимости скорости убывания остаточной намагниченности со временем. Температурная зависимость удельного сопротивления в области CO-фазы соответствует механизму прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Поведение удельного сопротивления определяется сложной структурой плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми, включающей мягкую кулоновскую щель  $\Delta = 0.464$  эВ (LCMO) и  $0.446$  эВ (LCMFO). Установлено, что отношение радиуса локализации носителей заряда  $a$  в LCMFO к радиусу локализации  $a_{\text{und}}$  в LCMO составляет  $a/a_{\text{und}} = 0.88$ .

Работа была поддержана фондом Вихури (Wihuri Foundation, Finland) и Белгородским государственным университетом (грант ВКГ 005-07).

PACS: 75.47.Lx, 74.25.Fy, 74.62.Dh

## 1. Введение

Система  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  имеет богатую фазовую диаграмму [1,2], демонстрируя парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм, зарядовое и орбитальное упорядочение в зависимости от температуры и уровня легирования  $x$ . Составы на краях диаграммы  $x = 0$  и 1 являются антиферромагнитными (AF) изоляторами A- и G-типа соответственно [2], а при промежуточных составах материал становится либо ферромагнитным (FM) металлом ( $0.15 < x < 0.5$ ), либо зарядовоупорядоченным (CO) антиферромагнетиком. Для составов  $x > 0.5$  в зависимости от температуры меняется соотношение между FM- и CO-AF-фазами. Из исследований магнитных и релаксационных свойств [3,4] можно сделать вывод о сосуществовании двух фаз. В литературе приводится несколько версий, объясняющих такое поведение. С одной стороны сосуществование фаз объясняется электронным разделением фаз в манганитах [5],

а с другой стороны фазовое расслоение связано со структурными неоднородностями керамических образцов, которые определяют локальные магнитные свойства. Как показывают эксперименты по рассеянию нейтронов, CO-AF-состояние можно рассматривать как две взаимопроникающие решетки ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [6].

Замещение даже малого количества атомов позиции B в структуре  $\text{ABO}_3$  манганит-перовскита на другой переходный металл влияет на CO и механизм двойного обмена (DE — double exchange) [7,8]. Железо входит в структуру манганит-перовскита в виде иона  $\text{Fe}^{3+}$  [9–11], близкого по размеру к иону  $\text{Mn}^{3+}$  [12]. Свойства  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ , такие как температурная и магнитополевая зависимости сопротивления, магнетотермоэдс и намагниченность, для составов  $x < 0.5$  в настоящее время неплохо изучены [9,13–15]. Свойства и детали магнитной фазовой диаграммы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  для составов  $x > 0.5$  изучены слабее. В работах [16,17] изучалось зарядовое упорядочение в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  для

$x = 0.67$  и  $0 \leq y \leq 0.06$ . Было показано, что температура зарядового упорядочения  $T_{CO}$ , как и температура Кюри–Вейсса, линейно уменьшается с ростом уровня легирования железом  $y$ . Прямым наблюдением в трансмиссионном электронном микроскопе были определены особенности формирующейся при зарядовом и орбитальном упорядочении сверхструктуры, возникающие в результате замещения  $Mn^{3+}$  ионами  $Fe^{3+}$ .

В настоящей работе сообщаются результаты исследования температурных зависимостей электропроводности и магнитной восприимчивости образцов  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  (LCMO)  $x = 0.67$  и  $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO_3$  (LCMFO)  $x = 0.67$  и  $y = 0.05$  в области изменения магнитного поля  $B = 50-10^5$  Г и температурном диапазоне  $T = 4.2-400$  К. Основное внимание уделено рассмотрению необратимого магнитного поведения и электропроводности исследованных составов в температурной области  $T < T_{CO}$ .

## 2. Эксперимент

2.1. Получение и характеристика образцов. Керамические образцы  $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO_3$  составов ( $x = 0.67$ ,  $y = 0.05$ ) и  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x = 0.67$ ) были получены посредством стандартной твердотельной реакции, сходной с той, что использовалась для получения  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  [18,19]. Порошок  $La_2O_3$  гигроскопичен и обязательно подвергался предварительному отжигу. Смеси порошков оксидов  $La_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  отжигались на воздухе при  $1320^\circ\text{C}$  в течение 40 h с промежуточным измельчением. Затем полученный порошок прессовался в таблетки под давлением  $2000\text{ kg/cm}^2$  и отжигался на воздухе при  $1370^\circ\text{C}$  в течение 22 h. Образцы  $La_{0.33}Ca_{0.67}MnO_3$  и  $La_{0.33}Ca_{0.67}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  были исследованы методами рентгеновской дифракции [16]. Все образцы были однофазными и имели орторомбическую перовскитную структуру типа  $Pbnm$  с параметрами решетки  $a \approx b \approx 5.360\text{ \AA}$ ,  $c \approx 7.609\text{ \AA}$  (LCMO) и  $a \approx b \approx 5.364\text{ \AA}$ ,  $c \approx 7.580\text{ \AA}$  (LCMFO). Легирование железом практически не повлияло на параметры решетки.

Как в легированных образцах LCMFO, так и в нелегированных железом LCMO в пределах отдельного зерна химический состав являлся очень однородным. По результатам EDX-анализа (Energy Dispersive x-ray analysis — анализ рассеяния рентгеновского излучения), проведенного в [16], изменение состава в отдельном зерне составляло менее 3% для отношения La/Ca. При переходе от одного зерна к другому наблюдалось изменение содержания La относительно Ca в интервале от 0.31 до 0.35 и в среднем равнялось 0.33.

Содержание Fe по отношению к  $(Mn + Fe)$  равнялось номинальному значению 5% во всех исследованных зернах. Размер зерна составлял  $1-3\text{ }\mu\text{m}$ .

2.2. Магнитные свойства и электросопротивление. Исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  для образцов LCMO и LCMFO были проведены с использованием СКВИД-магнетометра в диапазоне температур  $T = 4.2-400$  К и в магнитных полях до 1 Т. Образец охлаждался от комнатной температуры до 4.2 К в нулевом поле (ZFC — zero field cooling) или в постоянном поле  $B = 50$  Г или 1 Т (FC — field cooling).

Измерения электросопротивления  $\rho(T)$  были сделаны традиционным четырехзондовым методом в температурной области  $4.2 < T \leq 300$  К в режимах нагрева и охлаждения образцов.

## 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Зарядовое упорядочение и магнитное поведение. На рис. 1 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости

$$\chi(T) = \frac{M(T)}{B} \quad (1)$$

для образцов LCMO и LCMFO. Оба образца демонстрируют переход в состояние зарядового упорядочения — при температурах  $T_{CO} = 272 \pm 2$  К и  $T_{CO} = 222 \pm 2.5$  К соответственно. При дальнейшем понижении температуры для LCMO-образца наблюдается заметное различие между  $\chi_{FC}$  и  $\chi_{ZFC}$ -восприимчивостями. При температурах, близких к гелиевым, для обоих образцов характерно различие между  $\chi_{FC}$ - и  $\chi_{ZFC}$ -кривыми — это проявление так называемого необратимого магнитного поведения.

В обоих образцах (LCMO и LCMFO) в области высоких температур  $T > T_{CO}$  (выше температуры перехода в СО-состояние) поведение намагниченности подчиняется

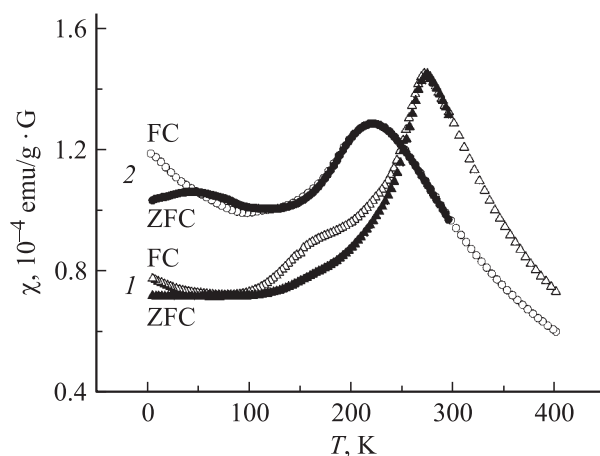


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  образцов LCMO (1) и LCMFO (2) для режимов FC и ZFC при значении внешнего магнитного поля  $B = 1$  Т.

**Таблица 1.** Температура перехода в СО-состояние и параметры аппроксимации законом Кюри–Вейсса восприимчивости парамагнитной фазы для образцов LCMO и LCMFO

Образец	$T_{CO}, K$	$\theta, K$	$p_{eff}$	
			эксперимент	теория
LCMO	$271 \pm 2$	$175.8 \pm 1.2$	4.83	4.216
LCMFO	$222 \pm 2.5$	$134.1 \pm 1.1$	4.77	4.26

закону Кюри–Вейсса

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2)$$

где  $C$  — постоянная Кюри–Вейсса,  $\theta$  — температура Вейсса. Постоянная Кюри–Вейсса выражается через эффективное число  $p_{eff}$  магнетонов Бора  $\mu_B$  и концентрацию магнитных ионов ( $N = 1.74 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  [15]):

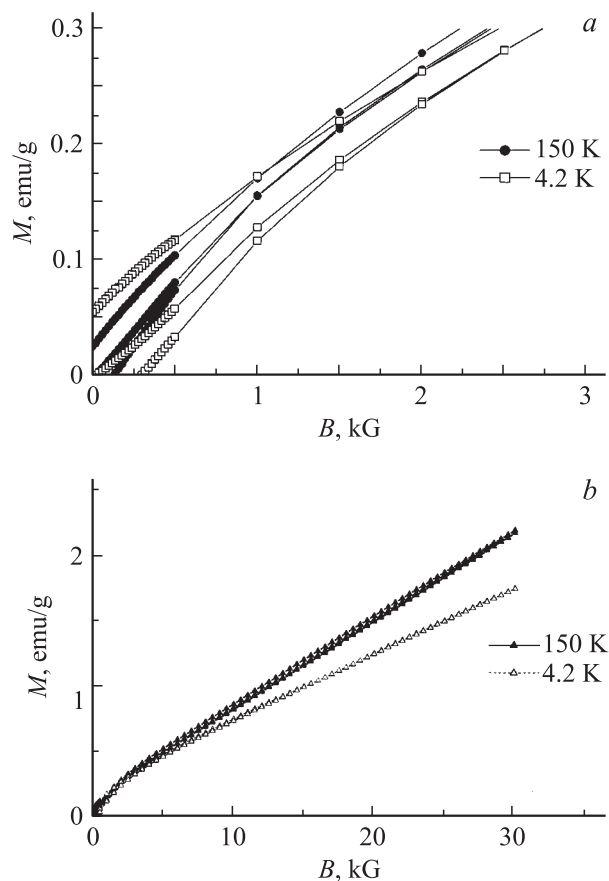
$$C = p_{eff}^2 \mu_B^2 \frac{N}{3k}. \quad (3)$$

Параметры аппроксимации экспериментальных данных законом Кюри–Вейсса приведены в табл. 1. Различие между теоретическими (рассчитанными по правилу смеси  $p_{eff}^2 = g^2(S_{Mn^{3+}}(S_{Mn^{3+}} + 1)(1 - x - y) + S_{Mn^{4+}} \times (S_{Mn^{4+}} + 1)x + S_{Fe^{3+}}(S_{Fe^{3+}} + 1)y)$ ,  $S_{Mn^{3+}} = 2$ ,  $S_{Mn^{4+}} = \frac{3}{2}$ ,  $S_{Fe^{3+}} = \frac{5}{2}$  — спины соответствующих магнитных ионов) и экспериментальными значениями  $p_{eff}$  свидетельствует о наличии FM-кластеров. Температуры Вейсса  $\theta = 175.8 \text{ K}$  (LCMO) и  $\theta = 134.1 \text{ K}$  (LCMFO) принимают положительные значения. Ниже  $\theta$  основным взаимодействием должно быть FM. В то же время из нейтронных измерений известны температуры зарядового и магнитного упорядочения в  $La_{0.33}Ca_{0.67}MnO_3$ : соответственно  $T_{CO} = 270 \text{ K}$  и  $T_N = 160 \text{ K}$  (температура Нееля, температура фазового перехода в AF-состояние) [20,21], т.е. основной фазой является AF-фаза; следовательно, температура  $\theta$  должна быть отрицательной. Это противоречие указывает на то обстоятельство, что в исследуемых составах имеет место фазовое расслоение: AF-матрица с включениями FM-кластеров. В парамагнитном состоянии при температурах значительно выше  $T_{CO}$  нет магнитного взаимодействия, флуктуации малы и FM-кластеры не образуются. Поскольку температура Нееля (160 K) для образца LCMO ниже, чем температура перехода в СО-состояние, можно предположить, что магнитный порядок при переходе в СО формируется не за счет основных магнитных взаимодействий (двойного обмена и сверхобмена), а за счет кулоновского и ян-теллеровского взаимодействий. При уменьшении температуры в парамагнитном фоне появляются FM-кластеры, наличие которых сказывается на величине восприимчивости. В целом наблюдаемый РМ–СО-переход в исследуемых составах отражает совокупность кластерного FM- и AF-порядков.

Существуют экспериментальные [22] и теоретические [23] подтверждения того, что исследуемые системы манганит-перовскитов склонны к образованию капельных (кластерных) состояний. Причина в том, что в силу неоднородной локализации носителей зарядов существует неоднородная плотность кулоновской энергии, которая увеличивает энергию носителей заряда. Привести систему к более энергетически выгодному состоянию можно за счет FM-состояний, что в свою очередь и должно отразиться в образовании FM-кластеров как в РМ-, так и в AF-матрице.

Ход зависимости  $M(B)$  (рис. 2 и 3) согласуется с предположением о наличии FM-составляющей, которая растет с уменьшением температуры (рис. 4). Особенно этот рост выражен для образца, легированного железом. Следует заметить, что остаточная намагниченность  $\Delta m$  очень мала: даже при 4.2 K, где она максимальна в обоих составах, величина  $\Delta m$  не превышает 0.3% от теоретического насыщения. Это свидетельствует о малой концентрации FM-кластеров относительно AF-фазы.

Отличные от нуля значения  $(M_{FC} - M_{ZFC})/B$  (рис. 5) для образцов LCMO и LCMFO свидетельствуют о фрустрированном состоянии системы. Для фрустриро-



**Рис. 2.** Зависимость намагниченности от величины внешнего магнитного поля (кривые гистерезиса) для LCMO при температурах 4.2 и 150 K. *a* — кривая намагниченности вблизи  $B = 0$  в увеличенном виде, *b* — общий вид кривой гистерезиса.

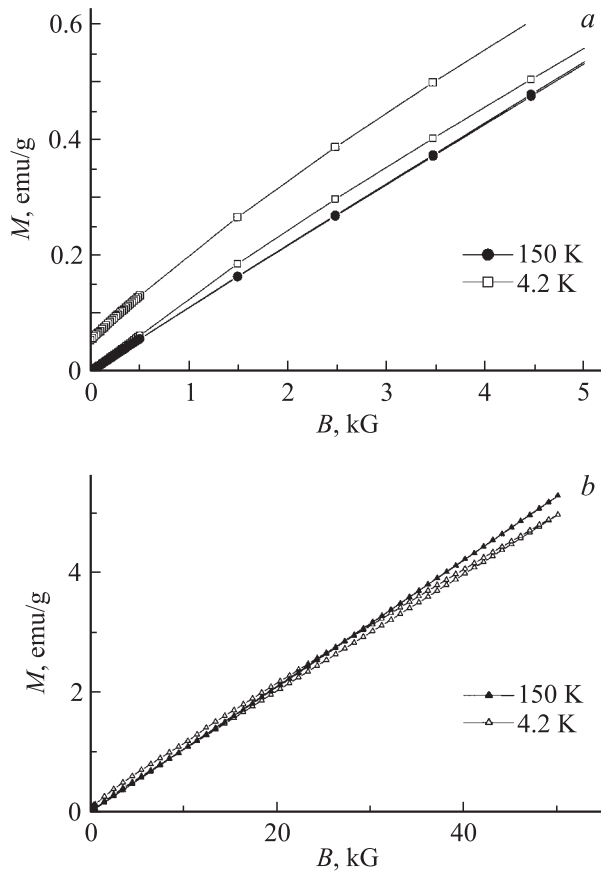


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для LCMFO.

ванных систем характерно различие между зависимостями FC и ZFC (рис. 1), обусловленное динамикой спинов и обычно наблюдаемое ниже температур замерзания магнитных моментов отдельных ионов в состоянии спинового стекла (SG — spin glass) или температур замерзания моментов магнитных кластеров в кластерном спиновом стекле (CG — cluster glass) [24]. В образце LCMO эффект фрустрации выражен сильнее при температурах, близких к  $T_{CO}$  ( $T < T_{CO}$ ), т.е. в области, где еще нет фазового расслоения и не наблюдается необратимого поведения магнитной восприимчивости. Зарядовое (орбитальное) упорядочение „принудительно“ создает магнитную структуру, т.е. способствует взаимодействию между ионами или магнитными кластерами. В легированном составе фрустрация выражена слабее,  $Fe^{3+}$  не создает ян-теллеровских искаженных октаэдров и вносит дополнительный хаос в „укладку“ искаженных  $Mn^{3+}O_6$  октаэдров. Этот дополнительный беспорядок в орбитальной структуре уменьшает фрустрацию системы, находящейся в CO-состоянии. Зависимость  $(M_{FC} - M_{ZFC})/B$ , изображенная на рис. 5, в низкотемпературной области в слабых магнитных полях имеет почти линейный характер. Такая зависимость может быть обусловлена тем, что с уменьшением температуры растут размеры FM-кластеров, взаимодействующих между собой подобно

магнитным моментам в спиновом стекле [13]. Более того, наклон кривой одинаков в обоих образцах, лишь значения отличаются на константу. Это означает, что железо не принимает участия в формировании кластеров, а лишь своим присутствием уменьшает концентрацию последних. Легко заметить (рис. 5), что фрустрации в низкотемпературной области менее чувствительны к внешнему магнитному полю в случае легирования Fe, когда (как мы предполагаем) размеры кластеров меньше и меньше доля FM-фазы.

На рис. 6 представлены временные зависимости термоостаточной намагниченности ( $M(t)$ ) образцов LCMO и LCMFO при температуре  $T = 4.2$  K, а также временные зависимости скорости убывания намагниченности

$$S(t) = -\frac{dM(t)}{d \log t}. \quad (4)$$

Зависимости  $S(t)$  каждого из образцов имеют четкие первые максимумы, которые соответствуют времени

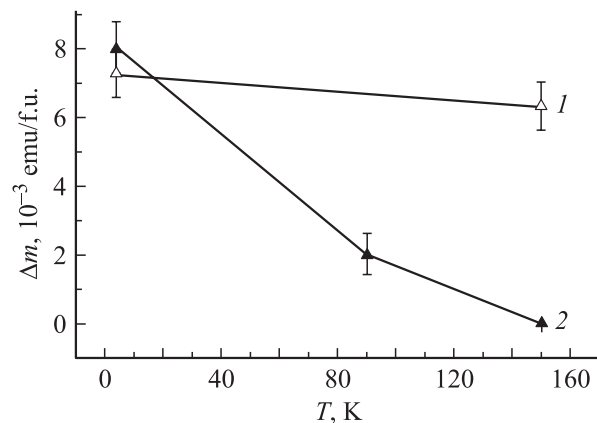


Рис. 4. Зависимость остаточной намагниченности  $\Delta m$  от температуры для образцов LCMO (1) и LCMFO (2).

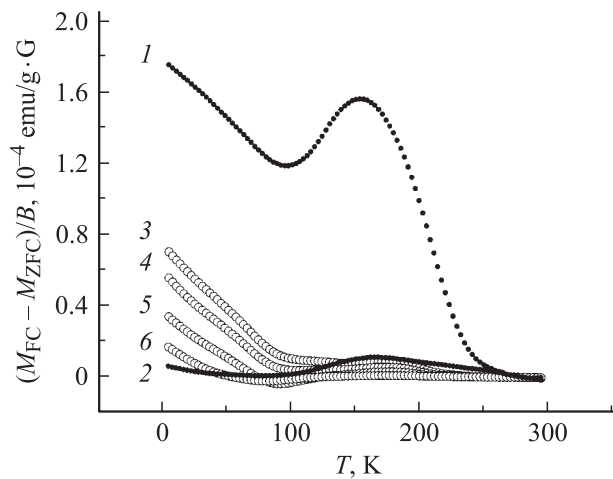
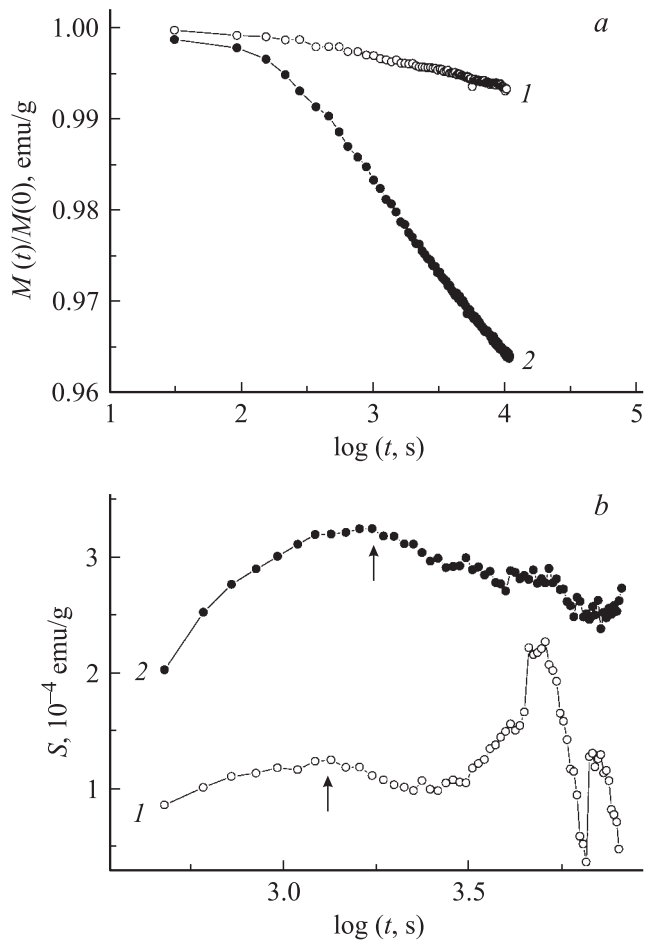


Рис. 5. Температурная зависимость разности восприимчивостей  $(M_{FC} - M_{ZFC})/B$  для LCMO (темные символы) и LCMFO (светлые символы) при различных значениях внешнего магнитного поля  $B$ : 1, 3 — 50 G, 4 — 150 G, 5 — 500 G, 2, 6 — 1 T.



**Рис. 6.** Временные зависимости величины термостатической намагниченности  $M(t)/M(0)$  (a) и скорости убывания намагниченности  $S(t)$  (b) для образцов LCMO (1) и LCMFO (2).  $T = 4.2$  К,  $H(0) = 500$  Г.

релаксации  $\tau$ . Эффект магнитной релаксации (эффект старения) подобен тому, что часто наблюдается в веществах в состоянии спинового стекла, и свидетельствует о специфическом неравновешенном состоянии фрустрированной системы. Чем более система коррелирована, тем короче время наступления первого максимума и сложнее ход зависимости. У более фрустрированной LCMFO-системы не наблюдается хаотических изменений величины намагниченности и вторичных максимумов зависимости скорости убывания, что свидетельствует о менее коррелированном состоянии системы. Иначе обстоит дело с LCMO: первичная релаксация происходит за более короткое время, к тому же появляется хаотическая осцилляция на кривой зависимости  $S(t)$ , что может свидетельствовать о более сложных корреляциях в системе магнитных спинов (или кластеров) в нелегированном составе по сравнению с составом, содержащим железо.

Временная зависимость термостатической намагниченности может быть описана законом затухания, кото-

рый в первом приближении можно записать в виде

$$M(t) = M_0 + M_1 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1-n}}, \quad (5)$$

где  $n = 0.65 \pm 0.12$  (подгоночный параметр) [16]. Зависимость (5) более точно аппроксимирует данные исследования термостатической намагниченности образца LCMFO, нежели LCMO. Коэффициенты аппроксимации и характерные времена релаксации представлены в табл. 2. Следовательно, в области низких температур фрустрации проявляются в большей степени в образце, содержащем железо. Железо нарушает FM-взаимодействие и усиливает фрустрации. Кроме того, ионы  $Fe^{3+}$  не поддерживают DE-взаимодействие и при соответствующих температурах усиливают фазу спинового стекла.

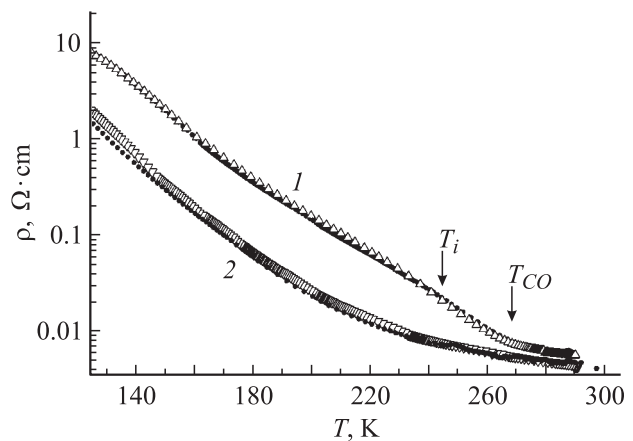
**Таблица 2.** Параметры аппроксимации затухания термостатической намагниченности и времена релаксации для образцов LCMO и LCMFO

Образец	$M_1, 10^{-4}$ emu/g	$M_0, 10^{-2}$ emu/g	$\tau, 10^3$ s
LCMO	$4.85 \pm 0.11$	$3.8225 \pm 0.0003$	$1.318 \pm 0.057$
LCMFO	$10.36 \pm 0.04$	$1.4704 \pm 0.0002$	$1.622 \pm 0.057$

3.2. Поведение удельного электрического сопротивления. На рис. 7 представлены температурные зависимости удельного сопротивления образцов LCMO и LCMFO. Удельное сопротивление обоих образцов уменьшается с ростом температуры. Измерения были проведены в режимах охлаждения и нагрева.

При высоких температурах,  $T > T_{CO}$ , поведение электросопротивления обоих изучаемых составов было проанализировано в [16]. Было показано, что в этой температурной области оно соответствует прыжковому механизму малых поляронов [25].

При уменьшении температуры на величине проводимости могут сказываться все более тонкие взаимодей-



**Рис. 7.** Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  образцов LCMO (1) и LCMFO (2). Светлые символы — режим нагрева, темные — режим охлаждения.

**Таблица 3.** Параметры и производные величины аппроксимации температурной зависимости удельного сопротивления моделью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка

Образец	Режим	$A \cdot 10^{-20}, \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-9/2}$	$T_0, \text{K}$	$T_v, \text{K}$	$\Delta, \text{eV}$	$a/a_{\text{und}}$	$T_i(\text{infl}), \text{K}$
LCMO	$T \downarrow$	$0.00459 \pm 0.00009$	$131276 \pm 220$	$220.5 \pm 0.9$	$0.4640 \pm 0.0014$	0.880	245.3
	$T \uparrow$	$0.0132 \pm 0.0009$	$122010 \pm 680$	$210 \pm 3$	$0.436 \pm 0.004$		239
LCMFO	$T \downarrow$	$0.00105 \pm 0.00009$	$128271 \pm 800$	$208 \pm 2$	$0.446 \pm 0.003$		—
	$T \uparrow$	$0.0006 \pm 0.0001$	$134066 \pm 1900$	$178.1 \pm 0.5$	$0.421 \pm 0.004$		—

ствия (корреляции): к ним относится кулоновское взаимодействие носителей заряда между собой. На зависимости удельного сопротивления от температуры (рис. 7) можно выделить обширную область, демонстрирующую прыжковый механизм с переменной длиной прыжка (VRH — variable range hopping) [26]. Механизм VRH, описываемый макроскопическим законом Шкловского–Эфроса, учитывает кулоновское взаимодействие между носителями заряда. Его теоретическая модель позволяет связать макроскопические параметры (электросопротивление и его температурные характеристики) с микроскопическими параметрами процесса перескока носителя заряда с одного центра локализации на другой (радиусом локализации, характерными величинами плотности состояний вблизи уровня Ферми). На основе этой модели мы проведем анализ зависимости удельного сопротивления, задавшись целью рассчитать из аппроксимационных коэффициентов величину мягкой (кулоновской) щели в плотности состояний одночастичной модели и относительный радиус локализации электрона (характеристический параметр волновой функции носителя заряда на прыжковых центрах) [26].

На рис. 8 температурные зависимости удельного сопротивления представлены в координатах  $(\ln(\frac{\rho}{T^{9/2}}) - T^{-1/2})$ . Расчеты параметров механизма прыжковой проводимости проведены для модели Шкловского–Эфроса

ского–Эфроса

$$\rho(T) = \rho_0(T) \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^p\right); \quad (6)$$

предэкспонента зависит от температуры

$$\rho_0(T) = AT^m, \quad (7)$$

где  $T_0$  — характеристическая температура Шкловского–Эфроса,  $p = \frac{1}{2}$ ,  $m = \frac{9}{2}$  [15],  $A$  — предэкспоненциальный множитель в законе Шкловского–Эфроса. Сопротивление обоих образцов LCMO и LCMFO подчиняется закону (6) в области температур 150–200 К. Наибольшая температура, при которой применима зависимость (6), называется температурой активации VRH проводимости  $T_v$ . Данная температура позволяет рассчитать величину мягкой кулоновской щели [15] в плотности состояний одночастичной модели по формуле

$$\Delta = k\sqrt{T_0 T_v}. \quad (8)$$

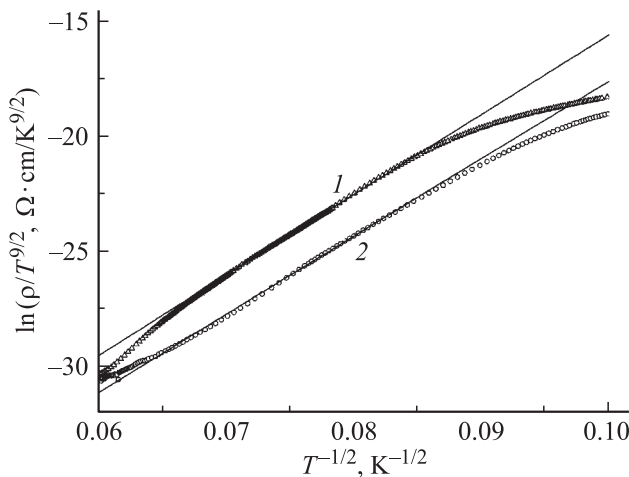
Характеристические параметры температурной зависимости представлены в табл. 3. Микропараметр  $\Delta$  (ширину кулоновской щели) оценим дополнительно из выражения для энергии электростатического взаимодействия

$$\Delta = \frac{e^2}{4\pi\kappa\epsilon_0 r}, \quad (9)$$

$$r = 2\left(\frac{4}{3}\pi N\right)^{-1/3}, \quad (10)$$

$$N = N_0(1 - x - y), \quad (11)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\kappa$  — эффективная диэлектрическая проницаемость,  $r$  — среднее расстояние между  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $N_0 = 1.74 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  — концентрация ионов марганца [15],  $x$  и  $y$  — концентрации Са и Fe ( $x = 0.67$ ,  $y = 0$  и  $0.05$ ). Энергии кулоновского взаимодействия для нелегированного и Fe-легированного материалов составили 0.569 и 0.538 eV соответственно. Концентрация локализованных электронов, так же как и ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , уменьшается за счет замещения последнего на  $\text{Fe}^{3+}$  при условии, что  $e_g$ -электроны железа остаются локализованными. Величины мягкой щели, рассчитанные из макропараметров аппроксимации экспериментальных кривых, составили 0.464 и 0.446 eV соответственно для составов с  $y = 0$  и  $0.05$ . Они согласуются



**Рис. 8.** Температурная зависимость сопротивления в координатах  $\ln(\rho/T^{9/2}) - T^{-1/2}$  и их линейная аппроксимация в режиме охлаждения для образцов LCMO (1) и LCMFO (2).

с оценкой и подтверждают тот факт, что  $e_g$ -электроны  $\text{Fe}^{3+}$  не участвуют в транспортных процессах в данной области температур. Из полученных макропараметров ( $A$  — предэкспоненциальный множитель в (7),  $T_0$  — характеристическая температура и  $T_V$  — температура активации режима VRH, наибольшая температура применимости (6), соответственно наименьшая в масштабе  $T^{-1/2}$ ) получаем относительную величину радиуса локализации  $a$ , одного из параметров в перколяционной модели [26]. Соотношение из работы [15]

$$A = \left(\frac{C}{2q}\right) a^{11} T_0^{(7+q)p} \quad (12)$$

позволяет оценить отношение радиусов локализации для исследуемых образцов ( $C$  — константа). В силу слабого легирования железом и близких ионных радиусов Fe и Mn сделано предположение о сравнимости констант  $C$  для обоих составов. Параметры  $q$  и  $p$  в соотношении (12) равны соответственно 0 и 1/2, они были взяты из работы [15] для задачи о прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка с учетом кулоновского взаимодействия (механизмы Шкловского–Эфроса) в предположении водородоподобной волновой функции электрона. Отношение радиусов локализации легированного и нелегированного железом образцов равно 0.88. Это свидетельствует об увеличении степени локализации носителей заряда при легировании железом. В этом случае вероятность прыжка электрона от одного центра локализации к другому меньше. Однако сопротивление образца LCMFO меньше, чем LCMO. Это объясняется тем, что легирование железом нарушает орбитальный (и, как следствие, страйповый) порядок CO-состояния в большей степени, нежели увеличивает локализацию носителей заряда. Орбитальное упорядочение индуцирует AF-упорядочение, которое увеличивает сопротивление [2]. Однако при высоких концентрациях железа влияние обоих механизмов может быть сопоставимо, и сопротивление материала начнет расти.

Таким образом, поведение сопротивления в исследуемых образцах во многом зависит от зарядового (орбитального) упорядочения, а легирование железом вносит дополнительный беспорядок в зарядовую (орбитальную) и магнитную структуры.

Анализ зависимости удельного сопротивления от температуры (рис. 7) показал, что вблизи CO-перехода наблюдается точка перегиба, наиболее выраженная у нелегированного состава. Ей соответствует температура  $T_i$ , удовлетворяющая соотношению

$$\left. \frac{d \log \rho(T)}{dT} \right|_{T=T_i} = \min. \quad (13)$$

Фазовый переход в CO- (орбитально-упорядоченное) состояние формирует AF-порядок и зарядовую неоднородность [2]. Это наиболее четко проявляется для образца LCMO, кривая температурной зависимости которого имеет четкий перегиб (245.3 К) вблизи температуры CO, которую мы определили из магнитных измерений.

## 4. Заключение

В работе исследовано влияние легирования железом на электрон-легированные манганит-перовскиты. Были проведены исследования магнитной восприимчивости, намагничивания, магнитной релаксации, а также электропроводности образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $x = 0.67$ ,  $y = 0$  и  $x = 0.67$ ,  $y = 0.05$ ). Анализ результатов показал, что данные составы демонстрируют зарядовое (орбитальное) упорядочение, а также фазовое расслоение. При температурах ниже температуры перехода в CO-состояние магнитный порядок формируется за счет корреляций с орбитальным порядком, который в свою очередь определяется так называемым вибронным взаимодействием Яна–Теллера [2]. Орбитальное упорядочение способствует фрустрации, что более четко проявляется для нелегированного состава. Fe-легированный состав также демонстрирует зарядовое (орбитальное) упорядочение, но фрустрации проявляются в меньшей степени в силу неучастия в DE-взаимодействии пар ионов  $\text{Mn}^{4+}\text{--Fe}^{3+}$ . Проведенные исследования по намагничиванию показали наличие FM-составляющей в обоих образцах. Остаточная намагниченность легированного образца много меньше в интервале температур 100–200 К, что свидетельствует о разупорядочивающей роли железа и о неучастии ионов железа в DE-обменном взаимодействии. При дальнейшем понижении температуры остаточные намагниченности нелегированного и легированного образцов сравниваются. Результаты исследований по релаксации термоостаточной намагниченности в совокупности с данными по магнитной восприимчивости позволяют сделать вывод, что составы LCMO и LCMFO при низких температурах демонстрируют фазу кластерного спинового стекла. В силу особенностей поведения релаксации состава LCMFO можно предположить, что характерные размеры кластеров в LCMFO меньше, чем в LCMO. Анализ данных электропроводности показал, что формирование CO-фазы (особенно в LCMO) несколько повышает удельное сопротивление из-за формирования слабо проводящей AF-фазы. В образце LCMFO повышение удельного сопротивления сопровождается большей степенью локализации носителей заряда. При данном уровне легирования железом и концентрациях носителей заряда формирование CO-состояния влияет на магнитные свойства и электропроводность LCMFO сильнее, чем локализация носителей заряда.

## Список литературы

- [1] В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов. ФНТ **26**, 231 (2000).
- [2] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar. Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
- [3] M. Roy, F.J. Mithel, A.P. Ramirez, P.E. Shiffer. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 4834 (1999).
- [4] P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leyva, H. Lanza, R.S. Freitas, L. Ghivelder. Phys. Rev. B **62**, 6437 (2000).

- [5] A. Moreo, S. Yukoni, E. Dagoto. *Science* **283**, 2034 (1999).
- [6] Y. Morimoto, A. Mashida, S. Mori, N. Yamamoto, A. Nakamura. *Phys. Rev. B* **60**, 9220 (1999).
- [7] K.H. Ahn, X.W. Wu, K. Liu, C.L. Chein. *Phys. Rev. B* **54**, 15 299 (1996).
- [8] X. Chen, Z. Wang, R. Li, B. Shen, W. Zhan, J. Sun, J. Chen, Ch. Yan. *J. Appl. Phys.* **87**, 5594 (2000).
- [9] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, V.N. Stamov, V.S. Zakhvalinskii, A.I. Kurbakov, A.E. Sokolov. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 881 (2004).
- [10] A. Simopoulos, M. Pissas, G. Kallias, E. Devlin, N. Moutis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, C. Christides, R. Sonntag. *Phys. Rev. B* **59**, 1263 (1999).
- [11] M. Pissas, G. Kallias, E. Devlin, A. Simopoulos, D. Niarchos. *J. Appl. Phys.* **81**, 5770 (1997).
- [12] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [13] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, J. Salminen, V.N. Stamov, V.S. Zakhvalinskii. *J. Magn. Magn. Mater.* **250**, 267 (2002).
- [14] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, J. Salminen, M.A. Shakhov, V.N. Stamov, P.A. Petrenko, V.S. Zakhvalinskii. *J. Phys. Chem. Sol.* **64**, 1573 (2003).
- [15] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, M.A. Shakhov, M.O. Safontchik, V.N. Stamov, M.L. Shubnikov, V.S. Zakhvalinskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 8043 (2002).
- [16] T.S. Orlova, J.Y. Laval, P. Monod, J.G. Noudem, V.S. Zakhvalinskii, V.S. Vikhmin, Yu.P. Stepanov. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 6729 (2006).
- [17] Т.С. Орлова, J.Y. Laval, В.С. Захвалинский, Ю.П. Степанов. *ФТТ* **48**, 1994 (2006).
- [18] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, V.N. Stamov, V.S. Zakhvalinskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 5751 (2000).
- [19] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, V.N. Stamov, V.S. Zakhvalinskii. *J. Magn. Magn. Mater.* **213**, 271 (2000).
- [20] P. Schiffer, A. Ramirez, W. Bao, S.W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [21] M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, J. Blasco, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Garcia, J. Stankiewicz, C. Ritter. *Phys. Rev. B* **56**, 8252 (1997).
- [22] G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, F. Licci, M.W. Pieper. *Phys. Rev. B* **56**, 6036 (1997).
- [23] М.Ю. Каян, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 578 (2001).
- [24] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, V.S. Zakhvalinskii, V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, E.B. Mitberg, M.V. Patrakeev. *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 892 (2005).
- [25] M. Jaime, M.B. Salomon, M. Rubinstein, R.E. Treece, J.S. Horwitz, D.B. Chrisey. *Phys. Rev. B* **54**, 11 914 (1996).
- [26] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin (1984).