

Межкластерная проводимость слаболегированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в парамагнитной области температур

© Н.И. Солин, С.В. Наумов, Т.И. Арбузова, Н.В. Костромитина,
М.В. Иванченко*, А.А. Саранин*, Н.М. Чеботаев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

* Институт автоматки и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук,
690041 Владивосток, Россия

E-mail: solin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2007 г.)

В температурном интервале от 77 до 400 К исследованы магнитотранспортные и магнитные свойства отожженных в вакууме и в атмосфере кислорода поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.3$). Магнитные исследования слаболегированных манганитов показывают сохранение ближнего магнитного порядка до температуры $T^* \approx 300$ К, которая примерно в 2–3 раза выше их температуры Кюри T_C . Температурная зависимость электросопротивления от T^* почти до $T \approx T_C$ описывается выражением $\lg \rho \sim T^{-1/2}$, характерным для гранулированных металлов при туннелировании электронов между распыленными в диэлектрической матрице нанокластерами магнитных металлов. Обнаружено увеличение магнитосопротивления поликристаллов при отжиге в атмосфере кислорода. Электрические, магнитные и магнитотранспортные свойства манганитов объясняются появлением ниже T^* магнитных нанокластеров, туннелированием (или прыжками) носителей между ними, изменениями размеров магнитных кластеров, толщины туннельного барьера в зависимости от температуры, напряженности магнитного поля, а также влиянием отжига в разных атмосферах на свойства кластеров.

Работа поддержана программами Президиума РАН „Квантовая макрофизика“, ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и выполнена в рамках программы научного сотрудничества УрО РАН и ДВО РАН.

PACS: 75.47.Gr, 75.47.Lx, 72.15.Lx

1. Введение

В настоящее время нет полного понимания механизмов, ответственных за электро- и магнитосопротивление (MR) в манганитах лантана. Нелегированный LaMnO_3 стехиометрического состава является изолятором, и антиферромагнетизм в нем обусловлен сверхобменом ионов Mn^{+3} . Появление в LaMnO_3 ионов Mn^{+4} приводит к возрастанию проводимости, возникновению ферромагнитной связи $\text{Mn}^{+3}-\text{Mn}^{+4}$ и колоссальному магнитосопротивлению. Модель двойного обмена не может объяснить экспериментальные данные для перехода полупроводник–металл около температуры Кюри T_C в $\text{La}_{1-x}M_x\text{MnO}_3$ ($M \equiv \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) без учета сильной электрон-фононной связи [1]. Электрические свойства объясняются в рамках разных моделей: поляронов малого радиуса [2], биполяронов [3], локализованных спиновых поляронов [4,5], прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и др. [6].

Манганитам свойственна тенденция к фазовому расслоению. Модель фазового расслоения объясняет многие особенности физических свойств манганитов [7]. Конкуренция между сверхобменом и двойным обменом, электрон-фононное и электрон-электронное взаимодействия приводят от однородной картины скошенного антиферромагнетизма к картине фазового разделения на ферромагнитные проводящие кластеры в диэлектри-

ческой матрице [7–9]. Благодаря нейтронным исследованиям при гелиевых температурах в $\text{La}_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($A \equiv \text{Ca}, \text{Sr}$) с $x \leq 0.08$ обнаружены анизотропные магнитные кластеры размером 7–17 Å и срастание их в более крупные при $x \geq 0.1$ [10,11]. Исследования свидетельствуют о существовании магнитных нанокластеров размером порядка 10–20 Å и выше T_C [9,12,13]. Предсказывается [14], что в разбавленном ферромагнетике, T_C которого зависит от разбавления, существует вероятность образования ферромагнитных кластеров при температуре T^* , равной T_C неразбавленного ферромагнетика. Некоторые особенности физических свойств манганитов выше T_C объяснялись существованием фазы Гриффитса [15]. Возникновение магнитно-поляронных состояний сопровождается резкими изменениями коэффициентов объемного и линейного расширения, электрических и магнитных свойств манганитов при $T^* \gg T_C$ [13,16–20]. Остаются открытыми следующие вопросы: применима ли модель Гриффитса [14] к манганитам; имеют ли кластеры в слаболегированных манганитах свойства (намагниченность, $T_C \approx 300$ К), близкие к свойствам проводящих манганитов лантана с $x = 0.2-0.3$; при какой температуре они распадаются; как кластеры влияют на физические свойства манганитов.

Вследствие сильной взаимосвязи электронной, магнитной и решеточной подсистем в манганитах, приводящей к фазовому расслоению, свойства их очень сильно

Кристаллическая структура, температура Кюри T_C , определенная по измерениям намагниченности (M), магнитосопротивления (MR), низкочастотной восприимчивости (χ_{ac}), энергия активации туннелирования C , температура активации прыжка T_0 , длина локализованных состояний ξ исследованных образцов и их обозначения

Образец	Обозначение, обработка	Кристаллическая структура	T_C , К	C , eV	T_0 , К	ξ , Å
LaMnO ₃	Ca0sing ¹	Орторомбическая	—	—	—	—
LaMnO ₃	CaOo2 ²	Ромбоэдрическая	142(M), 166(MR)	0.97	51000	9.08
La _{0.95} Ca _{0.05} O ₃	Ca5o2 ²	»	107(M)	1.10	50900	9.17
La _{0.9} Ca _{0.1} O ₃	Ca10o2 ²	Орторомбическая + ромбоэдрическая	78(χ_{ac}), 108(M), < 80(MR)	0.97	43600	10.7
La _{0.85} Ca _{0.15} O ₃	Ca15o2 ²	Орторомбическая	< 80(MR)	0.95	45000	10.3
La _{0.85} Ca _{0.15} O ₃	Ca15o2 ^{3heat}	»	103(MR)	0.94	45400	10.3
La _{0.8} Ca _{0.2} O ₃	Ca20o2 ²	Псевдокубическая	112(MR)	0.85	39000	11.9
La _{0.7} Ca _{0.3} O ₃	Ca30o2 ²	Орторомбическая	253(MR)	0.33	15900	29.3
LaMnO ₃	Ca0vc ⁴	»	—	—	—	—
La _{0.9} Ca _{0.1} O ₃	Ca10vc ⁴	»	143(χ_{ac}), 150(M), 146(MR)	1.29	60000	7.82
La _{0.9} Ca _{0.1} O ₃	Ca10sing ⁵	»	138(M), 139(MR), 138 [10]	1.12	52400	8.9
La _{0.8} Ca _{0.2} O ₃	Ca20vc ⁴	Псевдокубическая	174(MR)	1.09	43400	10.3
La _{0.7} Ca _{0.3} O ₃	Ca30vc ⁴	»	252(MR)	0.78	41700	11.0
La _{0.92} Ca _{0.08} O ₃	Ca8sing ⁵	Орторомбическая	123(M), 123(χ_{ac}), 128(MR), 126 [10]	—	—	—

¹ Монокристалл, выращен Балбашовым и др. [25] в Московском энергетическом институте.

² Поликристалл отожжен в кислороде при $P = 1$ atm в течение 50 h при 650°C.

³ Образец № 4, дополнительно отожжен в кислороде при $P = 1$ atm в течение 50 h при 650°C.

⁴ Поликристалл, отожжен в вакууме при $P = 10^{-4}$ mm Hg в течение 25 h при 650°C.

⁵ Монокристалл, выращен Пинсард (Pinsard) и др. [26] в Лаборатории химии твердого тела Парижского университета.

зависят от способа приготовления. Появление в LaMnO₃ ионов марганца в смешанно-валентном состоянии (Mn^{+3} и Mn^{+4}) может быть реализовано разными способами. Самый распространенный способ — замещение ионов La^{+3} ионами двух- (Ca, Sr) или одновалентных ионов (Na, K, Ag) металлов. Второй путь — это создание соединений с катионными вакансиями. Катионные вакансии могут быть созданы при несоблюдении стехиометрии исходного состава или при дополнительном отжиге стехиометрического состава образца в атмосфере кислорода или в вакууме [21,22]. В манганитах лантана изменениями температуры синтеза и давления кислорода можно управлять отношением Mn^{+4}/Mn^{+3} и симметрией кристаллической структуры (от ромбоэдрической до квазикубической) [22]. Отжиг в кислороде поликристаллов La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ уменьшает толщину межгранульного слоя, облегчая процессы межгранульного туннелирования, уменьшает электросопротивление и увеличивает низкочастотное магнитосопротивление [23]. В монокристаллах La_{1-x}Sr_xMnO₃ отжиг в кислороде наиболее сильно действует при малых $x = 0.1-0.15$ [21], существенно увеличивая электропроводность и сдвигая температуру перехода металл-изолятор в сторону высоких температур.

В настоящей работе исследовано влияние отжига в вакууме и в атмосфере кислорода на магнитотранспортные и магнитные свойства поликристаллов La_{1-x}Ca_xMnO₃ ($x = 0-0.3$) в связи с проблемой фазового расслоения манганитов.

2. Образцы

Образцы состава La_{1-x}Ca_xMnO₃ были приготовлены методом твердофазной реакции из порошков La₂O₃, Mn₂O₄ и CaO. Синтез проводился в три этапа.

1) Тщательное перетирание порошка исходного состава в агатовой ступке и отжиг при 1200°C в течение 24 h на воздухе.

2) Тщательное перетирание отожженного порошка, затем отжиг при 1300°C в течение 30 h на воздухе.

3) Тщательное перетирание, прессование образцов в форме брусков с приблизительными размерами 8 × 3 × (0.5–1) mm и окончательный отжиг на воздухе при 1300°C в течение 50 h.

Далее образцы делились на две партии. Образцы первой партии отжигались в потоке кислорода при $P = 1$ atm при 650°C в течение 50 h. Образцы второй партии отжигались в вакууме (при давлении 10⁻⁴ mm Hg) при 650°C в течение 25 h. Рентгенографический анализ показал, что в зависимости от состава и атмосферы отжига образцы имеют различные кристаллические структуры. Отожженные в кислороде образцы La_{1-x}Ca_xMnO₃ с $x = 0$ и $x = 0.05$ при комнатной температуре имеют ромбоэдрическую структуру (R -фазу). Образцы с $x = 0.10$ являются двухфазными: они содержат R -фазу и O^* -орторомбическую фазу, для которой $a > b > c\sqrt{2}$. Состав с $x = 0.15$ содержит только O^* -фазу. При дальнейшем увеличении x O^* -фаза переходит в псевдокубическую с параметрами элемен-

тарной ячейки $a \approx b \approx c\sqrt{2}$, линейно уменьшающимися с увеличением содержания кальция. Эти результаты структурных изменений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в зависимости от x согласуются с результатами [24], кроме состава с $x = 0.2$, в котором по данным [24] содержалась R -фаза.

Отожженные в вакууме образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0, 0.05$ и 0.10 содержат орторомбическую O' -фазу с $c/a < \sqrt{2}$. Образцы состава с $x \geq 0.15$ имеют псевдокубическую структуру, причем при $x \geq 0.25$ параметры элементарной ячейки практически совпадают с параметрами отожженных в кислороде образцов.

Магнитные измерения проведены на весах Фарадея (до 600 K) и на СКВИД-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design). Температура магнитного упорядочения образцов оценивалась по измерениям намагниченности в малом постоянном магнитном поле, низкочастотной восприимчивости χ_{ac} и температуры максимума MR. Эти величины обозначены в таблице как $T_C(M)$, $T_C(\chi_{ac})$ и $(T_C(MR))$ соответственно. Электросопротивление на постоянном токе измерено стандартным четырехконтактным методом на цифровом вольтметре с входным сопротивлением более $10^9 \Omega$.

3. Результаты

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости электросопротивления ρ и магнитосопротивления отожженных в вакууме и в кислороде поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.3$). Для сравнения приведены также результаты исследований ρ и MR монокристаллов с $x = 0, 0.08$ и 0.1 [20]. Наблюдаемые температурные зависимости электросопротивления характерны для легированных Ca манганитов лантана [27]: проводимость при малых $x \leq 0.15-0.20$ имеет полупроводниковый характер, а при $x \approx 0.25-0.3$ ниже T_C полупроводниковый характер проводимости меняется на металлический. Электросопротивление приблизительно описывается активационным выражением

$$\rho_0(T) = (1/\sigma^0) \exp(\Delta E_\rho/kT), \quad (1)$$

где ΔE_ρ — энергия активации электросопротивления, σ^0 — предэкспоненциальный коэффициент. В поликристаллах, как и в монокристаллах [20], обнаружены характерные для слаболегированных манганитов резкие изменения ΔE_ρ вблизи T_C и в области комнатных температур $T = 270-330$ K. Для примера на вставке к рис. 1 приведены температурные зависимости дифференциальной энергии активации $\Delta E_\rho^{\text{dif}}$ образцов Ca10vc и Ca10o2, полученные дифференцированием экспериментальных значений $d\rho(T)/dT$.

Отметим некоторые особенности исследованных образцов.

1) Отожженные в вакууме слаболегированные поликристаллы имеют близкие к монокристаллам значения

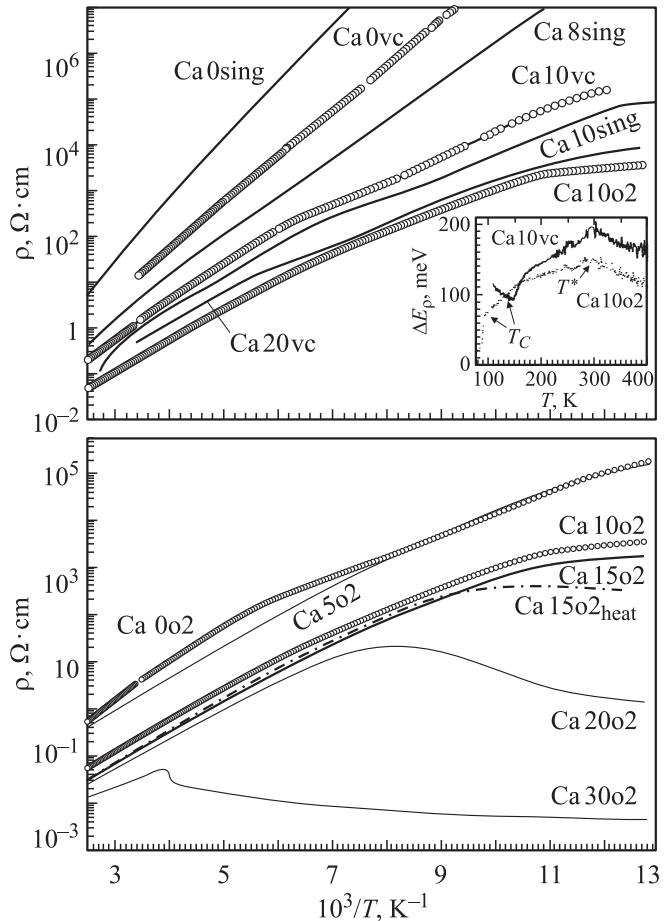


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Характеристики образцов приведены в таблице. На вставке показаны температурные зависимости дифференциальной энергии активации образцов с $x = 0.10$.

электро- и магнитосопротивления. Например, значения $\rho(T)$ и $\text{MR}_0 = [\rho(H) - \rho(H=0)]/\rho(H=0)$ поликристалла Ca0vc близки к $\rho(T)$ и MR_0 монокристаллов с $x = 0$ и $x = 0.08$ (рис. 1, 2). Этот факт может свидетельствовать о близости соотношения $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ в этих соединениях. Вид зависимостей $\rho(T)$ и $\text{MR}_0(T)$ моно- и поликристаллов с $x = 0.10$ также близок. Характерной особенностью магнитосопротивления $\text{MR}_0(T)$ образцов с $x = 0.10$ является наличие двух максимумов MR_0 : один — около температуры Кюри T_C , второй — ниже T_C при $T \approx 90-100$ K (рис. 2). Можно предположить, что низкотемпературный пик MR_0 связан с явлениями зарядового упорядочения [28] или переходом в состояние типа спинового стекла [29]. Некоторые различия в электро- и магнитосопротивлении в поликристаллах и монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ обусловлены, по-видимому, различием в них числа катионных вакансий δ . Об этом свидетельствует несколько повышенное значение T_C поликристалла с $x = 0.10$ по сравнению с монокристаллом (см. таблицу). Поликристаллы с $x = 0.30$

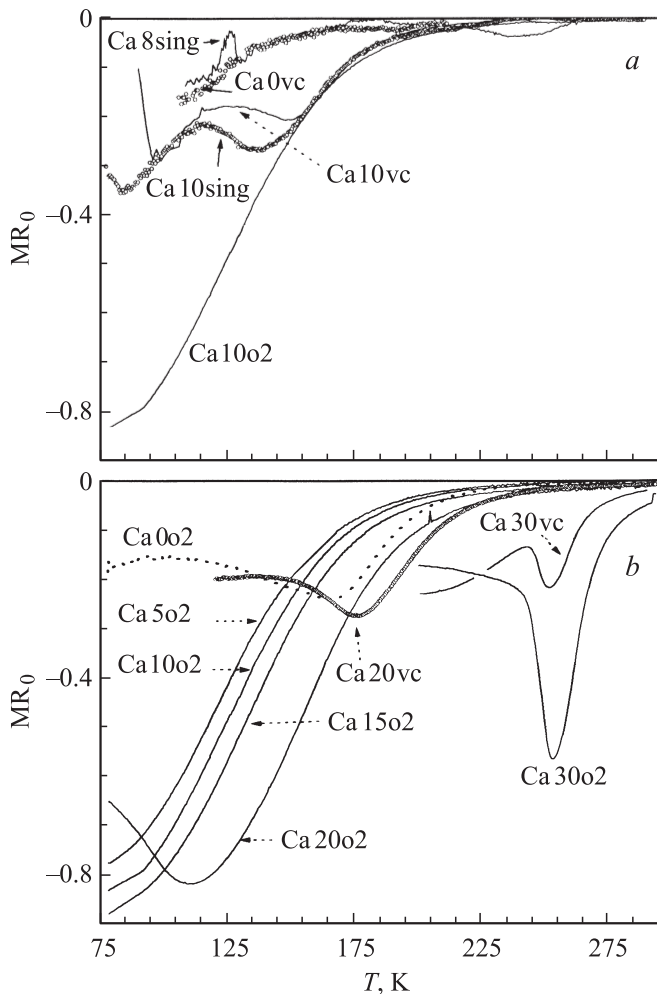


Рис. 2. Температурные зависимости магнитосопротивления $MR_0 = [\rho(H) - \rho(H=0)]/\rho(H=0)$ исследованных образцов. $H = 1.6$ Т. Характеристики образцов приведены в таблице.

имеют обычные, известные из литературы [6] вид и значения ρ и $MR_0(T)$.

2) Отожженные в кислороде поликристаллы являются более проводящими, чем отожженные в вакууме поликристаллы того же состава. Наиболее интересными результатами являются, на наш взгляд, их высокие значения магнитосопротивления (рис. 2). Например, в поликристалле Ca15o2 в магнитном поле 1.6 Т значение $MR_0 \approx -0.9$ (рис. 2, b), что соответствует уменьшению сопротивления почти на $10^3\%$. Обычно такие значения MR_0 в поликристаллических манганитах лантана достигаются в значительно более высоких полях. Другая особенность — магнитосопротивление велико в парамагнитной области, как и в монокристаллах слабогированных манганитов лантана [20], MR становится весьма заметным практически от комнатных температур. Значения MR_0 всех трех образцов Ca10vc, Ca10o2, Ca10sing в парамагнитной области близки, возрастают с понижением температуры и расходятся вблизи их T_C .

Сильный рост $MR_0(T)$ прекращается при переходе в магнитоупорядоченное состояние (рис. 2, a).

Магнитосопротивление отожженных в кислороде поликристаллов увеличивается с ростом концентрации Ca от 0.05 до 0.15 (рис. 2, b). При $x \geq 0.2$ ниже T_C электросопротивление имеет металлический характер с характерным максимумом MR_0 около $T_C \cong 112$ и 253 К для $x = 0.2$ и 0.3 соответственно.

Неожиданным оказалось уменьшение температуры магнитного упорядочения (кроме $x = 0$) отожженных в кислороде поликристаллов. Обычно отжиг в атмосфере кислорода приводит к повышению температуры магнитного упорядочения [29]. На рис. 3 приведены действительная и мнимая части $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ магнитной восприимчивости образцов Ca10vc и Ca10o2, измеренные на частоте 78 Гц в переменном поле $h_{ac} = 4$ Ое. Значение T_C Ca10vc (см. таблицу), определенное по максимуму $\chi'(T)$, близко к T_C Ca10sing [10], что согласуется с оценкой T_C из $MR_0(T)$. При отжиге в кислороде значение T_C Ca10o2 уменьшается почти на 60 К. Приблизительно такое же уменьшение T_C (сдвиг температуры пика MR_0 на рис. 2) на 50–60 К наблюда-

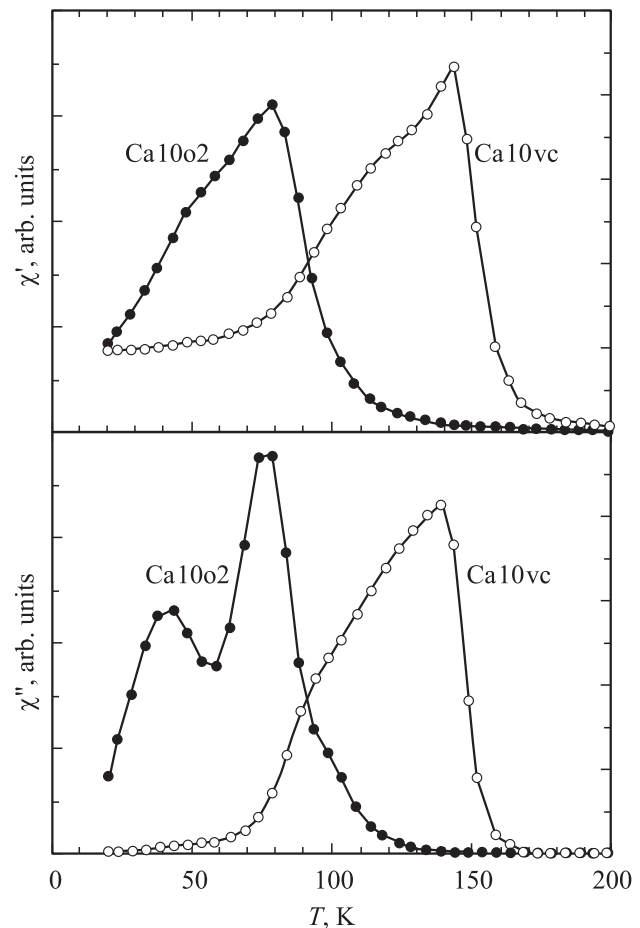


Рис. 3. Температурные зависимости действительной $\chi'(T)$ и мнимой $\chi''(T)$ частей магнитной восприимчивости Ca10vc и Ca10o2, измеренные на частоте 78 Гц в переменном поле $h_{ac} = 4$ Ое. Характеристики образцов приведены в таблице.

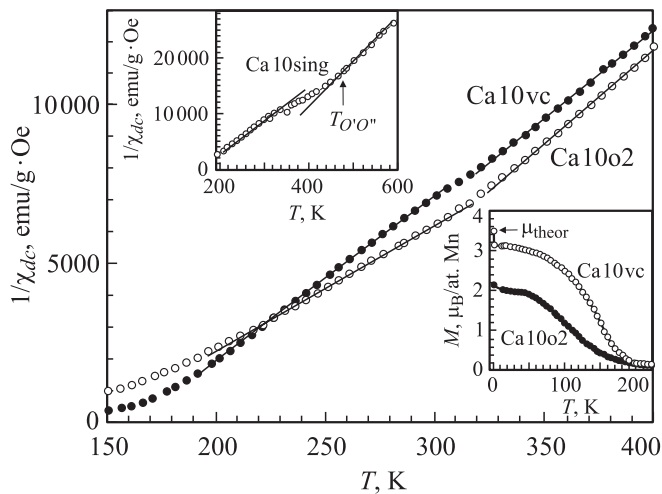


Рис. 4. Температурные зависимости парамагнитной восприимчивости образцов Ca10vc, Ca10o2 и Ca10sing (верхняя вставка). На нижней вставке — температурные зависимости намагниченности образцов Ca10vc, Ca10o2. $H = 1$ Т. Характеристики образцов приведены в таблице.

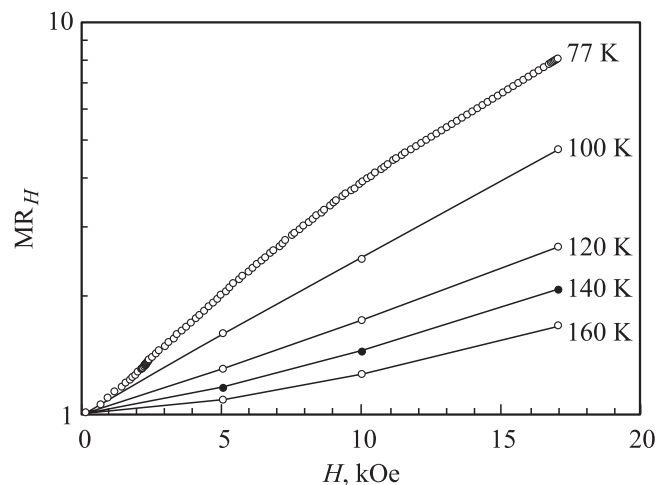


Рис. 5. Зависимости относительного магнитосопротивления $MR_H = \rho(H=0)/\rho(H)$ образца Ca10o2 от напряженности магнитного поля при разных температурах. Характеристики образцов приведены в таблице.

лось и на образце с $x = 0.20$. В образцах с $x = 0.3$ при отжиге в кислороде значение MR_0 увеличивается, но T_C не меняется.

Значения T_C , оцененные разными способами, близки друг к другу для Ca10vc и существенно различаются для Ca10o2 (см. таблицу). Зависимость $\chi''(T)$ Ca10o2 имеет двухпиковую структуру (рис. 3). Эти результаты свидетельствуют о магнитной неоднородности Ca10o2. Двухпиковая структура и частотная зависимость $\chi''(T)$ манганитов и кобальтитов свидетельствовали об одновременном сосуществовании ферромагнетизма и кластерного спин-стеклового состояния [30,31].

Исследования парамагнитной восприимчивости χ_{dc} (рис. 4) также свидетельствуют о магнитной неод-

родности образцов. Во всех трех образцах в области $T \approx 300$ К видны изменения наклона $1/\chi_{cd}(T)$ вдали от температуры структурного перехода $T_{O'O''} \approx 500$ К [10]. Приблизительно при этих же температурах происходят и изменения электрических свойств (см. вставку на рис. 1). Парамагнитная восприимчивость монокристалла Ca10sing (верхняя вставка на рис. 4) при температурах выше 450 К следует закону Кюри–Вейсса $\chi_{dc} = N\mu_{\text{eff}}^2/3k(T - \theta)$ с парамагнитной температурой Кюри $\theta = 256$ К и эффективным моментом $\mu_{\text{eff}} = 4.8 \mu_B$, близким к теоретическому. От 200 до 330–350 К величина $\chi_{dc}(T)$ Ca10sing описывается более высокими значениями эффективного момента $\mu_{\text{eff}} = 5.6 \mu_B$, т.е. спиновые корреляции сохраняются до температур, значительно превышающих T_C . Характер температурной зависимости парамагнитной восприимчивости качественно одинаков для всех трех образцов: примерно от 200 до 300 К она описывается значениями μ_{eff} , существенно превышающими (до $1.7 \mu_B$) теоретические. Такое поведение $\chi_{dc}(T)$ согласуется с результатами электрических и магнитных измерений Ca10sing [20], которые объяснялись возникновением магнитных кластеров в области комнатных температур.

На нижней вставке к рис. 4 приведены температурные зависимости намагниченности образцов Ca10vc и Ca10o2 в поле $H = 1$ Т. При $T = 2$ К и $H = 5$ Т Ca10vc имеет значение намагниченности $M_0 = 3.4 \mu_B$ на ион Mn, соответствующее фазовой диаграмме La–Ca [10]. При отжиге в кислороде намагниченность Ca10o2 уменьшается приблизительно в 1.5 раза.

На рис. 5 приведены относительные изменения электросопротивления $\rho(H=0)/\rho(H)$ Ca10o2 от напряженности магнитного поля при некоторых фиксированных температурах. Полевая зависимость $\rho(H=0)/\rho(H)$ имеет приблизительно экспоненциальный характер при $T = 80$ –140 К и $\rho(H=0)/\rho(H) \sim H^2$ при более высоких температурах.

4. Обсуждение

Малая проводимость манганитов $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A — двухвалентный металл) при концентрации акцепторов ниже порога протекания $x < x_c \approx 0.2$ объясняется локализацией носителей тока на ионе Mn с образованием поляронов [2–4,6]. Взаимодействие носителей с магнитными моментами понижает энергию при параллельной ориентации их моментов, создавая вокруг носителя заряда „ферромагнитную“ область — магнитный полярон. Вследствие этого эффективный момент в парамагнитной области становится выше, чем теоретическое значение μ_{eff} для изолированных ионов Mn^{+3} и Mn^{+4} [4],

$$\mu_{\text{eff}}^2 = x(S_1 + PS_2)(S_1 + PS_2 + 1) + (1 - x - Ps)S_2(S_2 + 1), \quad (2)$$

где x — концентрация спинов с моментом S_1 (Mn^{+4}), P — число поляризованных спинов с моментом

$S_2(\text{Mn}^{+3})$. Повышенное значение $\mu_{\text{eff}} = 5.6 \mu_B$ для образца с $x = 0.1$ означает, что при $T \approx 200\text{--}300\text{ K}$ один электрон на Mn^{+4} поляризует примерно два иона Mn^{+3} ($P = 2.16$) из шести ионов Mn^{+3} в его ближайшем окружении. Так как все ионы Mn^{+3} эквивалентны, то поляризованное состояние, очевидно, размазано между ними, при этом образуется молекула с моментом $10\text{--}12 \mu_B$ и с радиусом полярона $R_{\text{pol}} = R_{\text{Mn-Mn}} = 1a \approx 4 \text{ \AA}$ (a — параметр решетки).

Изменения μ_{eff} (рис. 4), ΔE_ρ (рис. 1) в области $T \approx 300\text{ K}$, вдали от температуры магнитных и структурных переходов, могут свидетельствовать об образовании магнитных поляронов. Модель фазового расслоения [7] допускает образование автолокализованных состояний электронов проводимости типа ферромагнитных капель (магнитных флуктуаций малого радиуса или „температурных“ ферронов [32]) выше T_C . В обычных магнитных полупроводниках такие образования распадаются в непосредственной близости от T_C [32]. Эксперименты на манганитах (малоугловое рассеяние нейтронов, магнито-транспортные свойства, магнитная восприимчивость, парамагнитный резонанс и др. [13,15,18,19]) подтверждают возникновение таких флуктуаций при температуре T^* существенно выше T_C . Вопрос о величине и природе T^* в настоящее время остается открытым [9,15]. В монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A \equiv \text{Ca}, \text{Sr}$) с $x \leq 0.1$ значение T^* близко к T_C сильно проводящих манганитов с $x = 0.2\text{--}0.3$: вблизи $250\text{--}300\text{ K}$ происходит изменения энергии активации электросопротивления, термоэдс, магнитной восприимчивости, магнитосопротивления, коэффициентов линейного расширения [17,20].

Предполагается [32], что в манганитах такие поляронные состояния запиннированы на примесных центрах, а доминирующий механизм проводимости связан с перескоком (туннелированием) носителей между локализованными состояниями. В настоящее время отсутствуют более или менее простые формулы для описания электрических свойств фазово-разделенных систем [9]. Предложены различные способы описания магнитно-неоднородных манганитов [19,33]. Имеется большое сходство между фазово-расслоенными манганитами и гранулярными металлами [34]. В гранулярных композициях проводимость также обусловлена туннелированием (прыжками) носителей между металлическими частицами размером $10\text{--}20 \text{ \AA}$, разделенными диэлектриком толщиной s . В некоторых случаях, по-видимому, проводимость в фазово-расслоенных системах может описываться таким же выражением, как и в гранулярных композициях [34],

$$\sigma \sim \exp(-E_C/kT) \exp(-2\chi s), \quad (3)$$

где χ — параметр туннелирования, $E_C \sim 1/d$ — энергия, необходимая для образования электронно-дырочной пары, примерно равная кулоновской, d — размер кластеров. Если энергия активации туннелирования

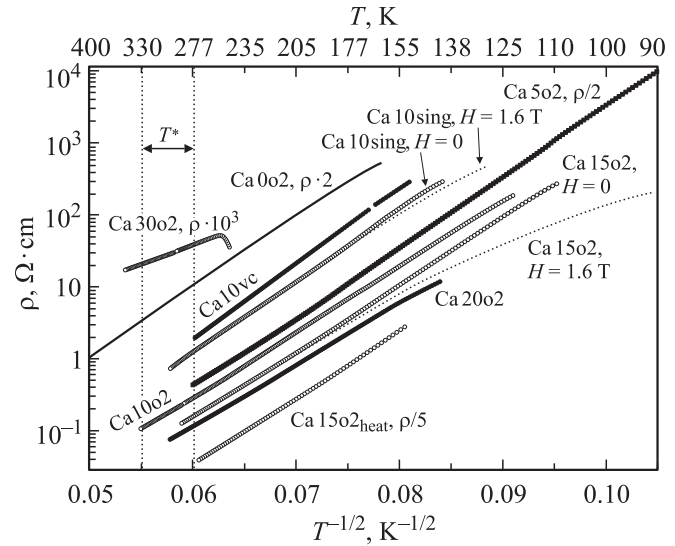


Рис. 6. Температурные зависимости электросопротивления образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (выделена область температур, где выполняется примерно линейная зависимость $\lg \rho \sim T^{-1/2}$). Пунктиром показаны зависимости $\rho(T)$ в магнитном поле 1.6 T. Для изображения результатов на одном графике значения ρ некоторых образцов умножены на постоянную величину. Характеристики образцов приведены в таблице.

$C = \chi s E_C \sim s/d$ не зависит от температуры, то выражение (3) имеет максимум при $s_m = [(C/kT)^{1/2}]/2\chi$, т.е. существуют предпочтительные каналы, и носители туннелируют между кластерами с зависящими от температуры барьерами туннелирования s_m . Тогда температурная зависимость электросопротивления имеет вид [34]

$$\rho(T) \sim \exp[2(C/k_B T)^{1/2}]. \quad (4)$$

Аналогичный вид зависимости предсказывался для манганитов в парамагнитной области температур [4,5]

$$\rho(T) = \rho_0 \exp[T_0/T]^{1/2}, \quad (5)$$

где $T_0 = 2.8e^2/(4\pi k_B \epsilon_0 \xi)$, e — заряд электрона, k_B — постоянная Больцмана, ϵ_0 — электрическая постоянная, ρ_0 — слабо зависящая от температуры величина. Такой вид проводимости объясняется прыжками между спиновыми поляронами, локализованными в неупорядоченной среде, и возникновением щели Эфроса–Шкловского [35]. Магнитосопротивление обусловлено увеличением длины локализованных состояний ξ [4,5].

Из рис. 6 видно, что не только в монокристалле, но и во всех исследованных поликристаллах в широкой области температур $T_C < T < T^* \approx 300 \pm 30\text{ K}$ электросопротивление описывается выражением $\rho(T) \sim \exp(2[C/kT]^{1/2})$. Аналогичная зависимость $\rho(T)$ обнаружена в фазово-расслоенных моно- и поликристаллах кобальтитов и манганитов [36].

С точки зрения кристаллохимии отжиг в кислороде должен приводить к появлению катионных вакансий, а

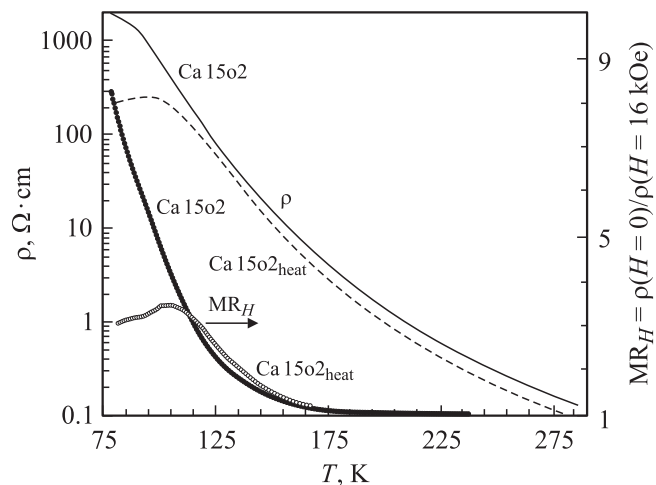


Рис. 7. Температурные зависимости электро- и магнитосопротивления поликристаллов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ с $x = 0.15$, различающихся длительностью отжига в кислороде. Характеристики образцов приведены в таблице.

не внедрению кислорода в междоузлия [21]. Вакансии могут привести к изменению фактора толерантности [6], значительной деформации кислородных октаэдров, изменению длин и углов связи $Mn-O-Mn$ и соответственно к изменению обменных взаимодействий. Известно [21], что скорость диффузии v_D катионных вакансий манганитов при отжиге в кислороде мала, $v_D \sim 0.4 \mu m/h$ при $900^\circ C$. При более низкой температуре отжига $650^\circ C$ значение v_D должно быть еще меньше. Катионные вакансии возникают вследствие обеднения зерен поликристалла с поверхности металлическими ионами при взаимодействии их с кислородом [21]. Оценки показывают, что при размерах зерен исследованных поликристаллов порядка $10-20 \mu m$ необходимо большее время отжига, чем 50 h, для получения однородных зерен, соответствующих равновесной концентрации ионов Mn^{+4} . Из рис. 7 видно, что дополнительный отжиг образца № 4 Ca15o2 в течение 50 h привел к уменьшению сопротивления, появлению максимумов на $\rho(T)$ и $MR_0(T)$ и резкому уменьшению магнитосопротивления $MR_H = \rho(H=0)/\rho(H)$ при низких температурах.

Неоднородное распределение катионных вакансий, изменения параметров обменных взаимодействий, фактора толерантности могут привести к изменениям магнитных и электрических свойств и даже к переходу образца в спин-стекольное состояние [30,37]. Этим может объясняться уменьшение температуры магнитных переходов и намагниченности отожженных в кислороде манганитов (см. таблицу и вставку на рис. 4).

Зависимость $\lg \rho \sim T^{-1/2}$ показывает, что длина локализации магнитных поляронов ξ или отношение d/s кластеров в (4) и (5) остаются неизменными от $T \approx 300 K$ до температур, близких к T_C образцов при $H = 0$. Например, проводимость монокристалла $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$ описывается выражением (5) при

$\xi = 8.9 \text{ \AA}$ и $T_0 = 5.2 \cdot 10^4 K$ примерно от $300 K$ и почти до $T_C = 138 K$. В то же время магнитные исследования показывают изменения магнитных свойств (например, изменение наклона $1/\chi_{dc}$ на рис. 4) при $T < 200 K$, существенно выше T_C . По-видимому, данный факт объясняется тем, что при понижении температуры до определенного предела более энергетически выгодно поляризовать соседние ионы Mn^{+3} , чем увеличивать размеры полярона $d = 2R_{Mn-Mn} \approx 8 \text{ \AA}$, вызывая упругие напряжения в решетке. В монокристаллах $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$ при $T \leq T_C$ происходит отклонение от зависимости $\lg \rho \sim T^{-1/2}$. Это соответствует увеличению размеров кластеров в магнитоупорядоченной области в согласии с нейтронографическими исследованиями [10].

Уменьшение энергии активации электросопротивления (рис. 1) монокристалла $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$ вблизи $300 K$ при понижении температуры объяснялось [20] возникновением магнитных кластеров и уменьшением энергии кулоновской блокады $E_C \sim 1/d$ при увеличении размеров кластеров. Магнитными исследованиями $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$ в полях до $5 T$ обнаружено [20] возникновение суперпарамагнитных кластеров при $T \approx 300 K$ и возрастание их размеров от 8 до 15 \AA с уменьшением температуры. Эти результаты, а также результаты электрических исследований (независимость ξ или d/s от температуры) можно объяснить ростом размеров кластеров в магнитном поле. Температурные зависимости электросопротивления в магнитном поле (пунктирные кривые на рис. 6) не описываются выражениями (4) или (5). Это показывает, что размеры кластеров ξ (или d/s) увеличиваются в магнитном поле, приводя к отрицательному значению MR_0 .

В таблице приведены значения энергии активации туннелирования C в (4), температуры активации прыжка T_0 и длины локализации поляронов $\xi \sim d/s$ в (5) исследованных образцов, полученные по данным рис. 6. Из таблицы видно, что значения энергии активации туннелирования C (соответственно и значение $\xi \sim d/s$) уменьшаются как при увеличении концентрации Ca $x = 0.05-0.3$, так и при отжиге в кислороде.

При отжиге в кислороде образуются дополнительные носители тока, которые являются источниками ионов Mn^{+4} , вследствие чего возрастает концентрация у магнитных поляронов. С увеличением y (при отжиге в кислороде или с ростом x) уменьшаются расстояние между поляронами $L_{pol} = y^{-1/3}a$ и соответственно длина туннелирования между поляронами $s = L_{pol} - 2R_{pol}$. Уменьшением s могут объясняться наблюдаемые изменения энергии активации туннелирования при отжиге и изменении концентрации Ca (см. таблицу). Среднее расстояние между поляронами $L_{pol} = x^{-1/3}a \approx 9 \text{ \AA}$, например, при $x = 0.1$ близко к размеру полярона 8 \AA , в котором локализован электрон. Из выражения (4) следует, что при $L_{pol} \approx 2R_{pol}$ небольшие изменения s в магнитном поле (вследствие уменьшения L_{pol} , увеличения R_{pol} либо изменения формы поляронов) могут

обеспечить большие изменения $\rho(H)$. Это объясняет увеличение значений MR отожженных в кислороде образцов с увеличением x от 5 до 15%.

При приближении концентрации поляронов к порогу перколяции расстояние между поляронами L_{pol} уменьшается и перекрытие волновых функций между ближайшими поляронами увеличивается. Из-за выигрыша в обменной энергии и изменений упругих напряжений решетки может происходить объединение малых поляронов в более крупные образования — кластеры — и переход к проводимости металлического типа. Вероятность туннелирования (или прыжка) между кластерами определяется выражением [38]

$$W \sim \exp(-E_C/kT) \exp(-\alpha_0 L_{\text{cl}}), \quad (6)$$

где α_0 характеризует перекрытие волновых функций соседних узлов. Первая часть вероятности в (6), обусловленная кулоновской блокадой, увеличится при увеличении размеров кластеров. При объединении малых поляронов с $R_{\text{pol}} \approx 4 \text{ \AA}$ в крупный кластер с радиусом R_{cl} расстояние между кластерами $L_{\text{cl}} = (4\pi/3\gamma)^{1/3} R_{\text{cl}}$ возрастает пропорционально R_{cl} (как при выпадении капель росы из тумана). Вследствие этого вторая часть выражения (6), связанная с длиной туннелирования, сильно уменьшится по сравнению с вкладом кулоновской блокады, и проводимость кластеров может выключиться. В этом случае магнитосопротивление уже связано не с увеличением d/s (4) или ξ (5), а с изменением направления намагниченности зерен поликристалла в магнитном поле, и оно мало: максимальное значение $\text{MR}_0(H) = 0.5$ [39]. Влиянием таких процессов можно объяснить высокие значения MR_0 в парамагнитной области температур, уменьшение MR_0 с появлением проводимости типа металлической в образцах $\text{Ca}_{1.5}\text{O}_2$, $\text{Ca}_{2.0}\text{O}_2$ и $\text{Ca}_{3.0}\text{O}_2$.

Образцы $\text{Ca}_{1.0}\text{vc}$, $\text{Ca}_{1.0}\text{O}_2$, $\text{Ca}_{1.0}\text{sing}$ имеют примерно одинаковые значения $\xi \sim d/s$ и MR_0 в парамагнитной области (рис. 2), но разные значения T_C . Рост $\text{MR}_0(T)$ замедляется при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Наибольшим значением MR_0 обладает образец $\text{Ca}_{1.0}\text{O}_2$ с наименьшим T_C . Уменьшение магнитосопротивления $\text{Ca}_{1.0}\text{vc}$ и $\text{Ca}_{1.0}\text{sing}$ в ферромагнитной области может также объясняться увеличением длины туннелирования (прыжка) при объединении малых поляронов в крупный кластер [10].

Вид полевой зависимости магнитосопротивления (рис. 5) определяется зависимостью $\xi(H)$. Предложенное в [4] выражение для $\xi(H) = \xi(H=0)(1 + \chi_0(T)H^2/t)$, где t — некоторая константа, приводит к зависимости вида $\rho(H=0)/\rho(H) \sim H^2$ при $\chi_0(T)H^2/t \ll 1$. Такая зависимость наблюдается при температурах, близких к комнатной. При низких температурах (100–140 К) магнитосопротивление приблизительно описывается (рис. 5) выражением $\rho(H=0)/\rho(H) \sim \exp(bH/k_B T)$, характерным для фазово-расслоенных систем [32].

5. Заключение

Приведены результаты исследований магнитных и электрических свойств моно- и поликристаллов манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.3$) в интервале от 77 до 400 К. В области комнатных температур $T^* \approx 300 \pm 30$ К, вдали от температуры магнитных и структурных переходов, обнаружены изменения закономерностей температурной зависимости парамагнитной восприимчивости и электросопротивления. Ниже $T^* \approx 300$ К парамагнитная восприимчивость отклоняется от закона Кюри–Вейсса и описывается значениями μ_{eff} , существенно превышающими теоретические. Результаты объясняются локализацией электрона проводимости вблизи акцептора в комплексе из шести ионов Mn с образованием малых магнитных поляронов, ферромагнитной корреляцией спинов на расстоянии $2R_{\text{pol}} \approx 8 \text{ \AA}$. Увеличение значения μ_{eff} с понижением температуры объясняется ростом в поляроне числа ионов Mn с параллельно ориентированными спинами.

Предполагается, что доминирующий механизм проводимости связан с туннелированием (перескоком) носителей между поляронами. В широкой области температур $T_C < T < T^* \approx 300$ К электросопротивление слаболегированных манганитов лантана описывается выражением $\rho(T) \sim \exp[2(C/k_B T)^{1/2}]$, характерным для процессов туннелирования между магнитными нанокластерами в гранулярных металлах, в искусственных аналогах фазово-расслоенных систем. Наблюдаемая зависимость $\lg \rho \sim T^{-1/2}$ при $H = 0$ свидетельствует о неизменности размеров поляронов до $T > T_C$, а отклонение от линейности при $T < T_C$ и в магнитном поле в парамагнитной области — об увеличении размеров поляронов с понижением температуры. Магнитосопротивление вызвано увеличением размеров поляронов в магнитном поле. Уменьшение магнитосопротивления при переходе в магнитоупорядоченное состояние в образцах с полупроводниковым характером проводимости объясняется объединением малых поляронов в более крупные образования — кластеры — и увеличением вследствие этого длины прыжка (туннелирования) между кластерами.

Результаты подтверждают существование в слаболегированных манганитах лантана автолокализованных состояний типа магнитных кластеров при температурах $T^* \approx 250-330$ К, превышающих на 100–200 К температуру их магнитного упорядочения.

Список литературы

- [1] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman. Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- [2] M. Jaime, M.B. Salamon, M. Rubinstein, R.E. Treece, J.S. Horwitz, D.B. Chriesey. Phys. Rev. B **54**, 11 914 (1996).
- [3] A.S. Alexandrov, A.M. Bratkovssky. Phys. Rev. Lett. **82**, 141 (1999); A.S. Alexandrov, A.M. Bratkovssky. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 1989 (1999).
- [4] C.M. Varma. Phys. Rev. B **54**, 7328 (1996).

- [5] L. Sheng, D.Y. Xing, D.N. Sheng, C.S. Ting. Phys. Rev. Lett. **79**, 1710 (1997).
- [6] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [7] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 833 (1996); Письма в ЖЭТФ **6**, 484 (1967).
- [8] A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto. Science **283**, 2034 (1999).
- [9] E. Dagotto. New J. Phys. **7**, 67 (2005).
- [10] M. Hennion, F. Mussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolovschi. Phys. Rev. Lett. **81**, 1957 (1998); Phys. Rev. B **61**, 9513 (2000); G. Biotteau, M. Hennion, F. Mussa, J. Rodriguez-Carvajal, L. Linsard, A. Revcoleovschi, Y.M. Mukovskii, D. Shulytev. Phys. Rev. B **64**, 104421 (2001).
- [11] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Н. Лошкарева, Н.И. Солин. ФТТ **45**, 2192 (2003).
- [12] R.M. Kusters, J. Singleton, D.A. Keen, R. McGreevy, W. Hayes. Physica B **155**, 362 (1989).
- [13] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Margulna, Z. Arnold. Nature **386**, 256 (1997).
- [14] R.B. Griffiths. Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
- [15] M.B. Salamon, P. Lin, S.H. Chun. Phys. Rev. Lett. **88**, 197203 (2002); M.B. Salamon, S.H. Chun. Phys. Rev. B **68**, 014411 (2003); N. Rama, M.S. Ramachandra Rao, V. Sankaranarayanan, P. Majevski, S. Gepraegs, M. Opel, R. Gross. Phys. Rev. B **70**, 224424 (2004); V.A. Ivanshin, J. Deisenhofer, H.A. Krug von Nidda, A. Loidl. J. Mag. Mater. **310**, 1966 (2007).
- [16] Л.И. Королева, Р.В. Демин, А.М. Балбашов. Письма в ЖЭТФ **65**, 449 (1997).
- [17] Н.И. Солин, В.А. Казанцев, Л.Д. Фальковская, С.В. Наумов. ФТТ **47**, 1826 (2005).
- [18] Н.А. Бабушкина, Е.А. Чистотина, К.И. Кугель, А.Л. Рахманов, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. ФТТ **45**, 480 (2003).
- [19] К.И. Кугель, А.Л. Рахманов, А.О. Сбойчаков, М.Ю. Каган, И.В. Бродский, Л.В. Клапцов. ЖЭТФ **125**, 648 (2004).
- [20] Н.И. Солин. ЖЭТФ **128**, 623 (2005); Н.И. Солин, В.В. Машкауцан, А.В. Королев, Н.Н. Лошкарева, Л. Пинсард. Письма в ЖЭТФ **77**, 275 (2003).
- [21] R. Shiozaki, K. Takenaka, Y. Savaki, S. Sugai. Phys. Rev. B **63**, 184419 (2001).
- [22] J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, S.D. Bader. Phys. Rev. B **54**, 16172 (1996).
- [23] Y.H. Nyang, M. Karppinen, H. Yamauchi, J.B. Goodenough. J. Appl. Phys. **98**, 033911 (2005).
- [24] M. Croft, D. Sills, M. Greenblatt, C. Lee, K.V. Ramanujachary, D. Tran. Phys. Rev. B **55**, 8726 (1997).
- [25] А.М. Балбашов, С.Г. Карabashev, Я.М. Муковский. J. Cryst. Growth **167**, 365 (1996).
- [26] F. Mussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudren, L. Pinsard, A. Revcolovschi. Phys. Rev. B **54**, 15149 (1996).
- [27] T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura. Phys. Rev. B **61**, 8009 (2000).
- [28] В.Е. Найш. ФММ **92**, 16 (2001).
- [29] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lahderanta, P. Petrenko, J. Salminen, V.N. Stamov, V.S. Zakhvalinskii. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 5751 (2000); R. Laiho, E. Lahderanta, J. Salminen, K.G. Lisunov, V.S. Zakhvalinskii. Phys. Rev. B **63**, 094405 (2001).
- [30] L. Ghivelder, I. Abrego Castillo, M.A. Gusmao, J.A. Alonso, L.F. Cohen. Phys. Rev. B **60**, 12184 (1999).
- [31] D.N.H. Nam, K. Jonason, P. Nordblad, N.V. Khiem, N.X. Phuc. Phys. Rev. B **59**, 4189 (1996).
- [32] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН **171**, 577 (2001).
- [33] A.L. Rakhmanov, K.I. Kugel, Ya.M. Blanter, M.Yu. Kagan. Phys. Rev. B **63**, 174424 (2001); А.О. Сбойчаков, А.Л. Рахманов, К.И. Кугель, М.Ю. Каган, И.В. Бродский. ЖЭТФ **122**, 869 (2002).
- [34] P. Sheng, B. Abeles. Phys. Rev. Lett. **28**, 34 (1972); J.S. Helman, B. Abeles. Phys. Rev. Lett. **37**, 1429 (1976).
- [35] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 416 с.
- [36] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Yoichi Ando. Phys. Rev. B **71**, 134414 (2005); J. Wu, J.W. Lynn, C.J. Glinka, J. Burley, H. Zheng, J.F. Mitchell, C. Leighton. Phys. Rev. Lett. **94**, 037201 (2005); L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martinez, X. Obradors. Phys. Rev. B **58**, R14697 (1998).
- [37] A. Maignan, C. Martin, G. Van Tendeloo, M. Hervieu, B. Raveau. Phys. Rev. B **60**, 15214 (1999).
- [38] I.G. Austin, N.F. Mott. Adv. Phys. **18**, 41 (1969); Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2-х т. Пер. с англ. Мир, М. (1982). Гл. 2-4, 6.
- [39] J. Inoue, S. Maekawa. Phys. Rev. B **53**, R11927 (1996).