

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$ С НЕДОСТАТКОМ МАРГАНЦА

Н. И. Солин, С. В. Наумов*

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 23 апреля 2012 г.

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-z}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05\text{--}0.15$) с дефицитом марганца и избытком δ кислорода при концентрациях акцепторов (Mn^{+4}) вблизи порога протекания не переходят в металлическое состояние и имеют низкие температуры спинового упорядочения T_C . Результаты объясняются локализацией носителей в кластерах вблизи катионных вакансий. Разрыв в цепочке передачи носителя $\text{Mn}\text{--O}\text{--Mn}$ в виде отсутствия марганца способствует созданию кластеров, уменьшает энергию двойного обмена и T_C образцов. Близость к порогу протекания приводит к сильным (более чем на четыре порядка) изменениям электросопротивления в магнитном поле. Определенные из магнитотранспортных свойств закономерности изменения размера кластеров от температуры и напряженности магнитного поля удовлетворительно описываются в модели фазового расслоения на металлические капли малого радиуса в диэлектрической парамагнитной и антиферромагнитной матрицах.

DOI: 10.7868/S0044451013010166

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в основных чертах выяснена природа электросопротивления и магнитосопротивления в манганитах лантана $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$, где Me — нетрехвалентный металл. Исходное соединение LaMnO_3 является антиферромагнитным полупроводником и магниторезистивными свойствами не обладает. Неизовалентное легирование, кроме появления носителей и тока ферромагнитного металлического состояния, приводит к структурным искажениям кислородного октаэдра вследствие несоответствия размеров разновалентных катионов. Когда концентрация носителей недостаточна, чтобы перевести соединение в металл, оно становится двухфазным и происходит электронное фазовое разделение [1]: из-за выигрыша в обменной энергии и упругих напряжений в кристаллической решетке электроны локализуются в некоторой области кристалла и создают проводящие магнитные кластеры в антиферромагнитной матрице [1–3]. Сосуществование ферромагнитных (ФМ) металлических кластеров в непроводящей матрице является одним из фунда-

ментальных факторов возникновения колоссально-го магнитосопротивления в манганитах [1–3]. Не зависящие от температуры неоднородности на атомном уровне — неизовалентное легирование, беспорядок в потенциальной энергии, в обменном взаимодействии, концентрации электронов, вакансий и др. — приводят к замороженному беспорядку (quenched disorder). Замороженный беспорядок может вызвать существенные изменения электронной фазовой диаграммы, а также магнитных и электрических свойств манганитов и фазовое расслоение [4]. Введение в систему замороженного беспорядка приводит к собственным неоднородностям [3, 5], присущим и совершенным кристаллам, и к существованию обеих (проводящей и непроводящей) фаз не только в антиферромагнитной (АФМ), но и в парамагнитной области до температуры T^* (аналога температуры Гриффитса [6]) порядка температуры Кюри T_C проводящих манганитов. Магнитные, оптические, магнитотранспортные и резонансные исследования [7] манганитов, кобальтитов и других веществ свидетельствуют об их магнитной неоднородности и о присутствии 10–20-ангстремных фаз с ближним порядком (short-range ordered phase) в парамагнитной области температур [8, 9]. Беспорядок и струк-

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

турные искажения возникают при замещениях в катионной (как в редкоземельной, так и в марганцевой) и анионной подрешетках.

Большинство работ по изучению манганитов связано с исследованиями влияния замещений в редкоземельной подрешетке, где трехвалентный редкоземельный ион R^{+3} замещен металлом иной валентности [2, 3]. Различие в размерах редкоземельных катионов и их случайное распределение вызывают локальные структурные искажения и фазовое расслоение. В манганитах с оптимальным легированием $x = 1/3$ при уменьшении среднего ионного радиуса происходит переход от металлического ФМ-состояния в спин-стекольное полупроводниковое состояние с большими значениями магнитосопротивления в области перехода [10]. За переход в спин-стекольное кластерное состояние ответствен не только средний ионный радиус, но и дисперсия ионного радиуса,

$$\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - (y_i r_i)^2,$$

где y_i и r_i — концентрации и размеры А-катионов [11]. При уменьшении среднего ионного радиуса А-катиона [10] и увеличении дисперсии σ^2 ионного радиуса значение T_C уменьшается [11].

Изменение стехиометрии по кислороду вызывает структурные искажения, неоднородности и фазовое расслоение. Фазовое расслоение может быть индуцировано неоднородным распределением кислорода. В областях, обогащенных кислородом и имеющих повышенную концентрацию дырок, может образоваться локальный ФМ-порядок — кластер [12]. Неупорядоченное распределение кислородного избытка δ в $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_{3+\delta}$ приводит к фазовому расслоению электронейтрального типа [13]. Фазовое расслоение может быть индуцировано и дефицитом кислорода [14–16]. С ростом анионных вакансий температура T_C уменьшается, образцы переходят в кластерное спин-стекольное состояние. Изменения магнитного состояния сопровождаются значительными изменениями электрических и магнитно-транспортных свойств [14–16]. Фазовое расслоение обнаружено в анион-дефицитных соединениях $La_{1-x}A_xMnO_{3-y}$, не содержащих Mn^{+4} [16].

Замещение марганца другими (магнитными или немагнитными) ионами, или вакансии марганца, является особым способом введения беспорядка в систему [17–20]. Вакансии марганца увеличивают число ионов Mn^{+4} и вызывают структурные искажения при замещении Mn^{+3} ионом Mn^{+4} меньшего размера. Вакансии и замещения марганца приводят к возникновению фазы Гриффитса [18], к из-

менениям T_C [17], к большим значениям магнитосопротивления [19]. Утверждается, что вакансии марганца усиливают двойной обмен и металлическое ФМ-состояние в $La_{1-x}Sr_xMn_zO_3$ за счет увеличения концентрации Mn^{+4} [17]. С другой стороны, разрыв в цепочке $Mn-O-Mn$ переноса носителей в виде отсутствия марганца должен уменьшать силу обменной связи, способствовать возникновению кластеров и усиливать диэлектрическое состояние. Такой неоднозначный характер влияния вакансий марганца требует дальнейших исследований.

В этой работе изучено влияние дефицита марганца и отжига в атмосфере кислорода на магнитные и магнитотранспортные свойства слаболегированных манганитов $La_{1-x}Ca_xMn_{1-z}O_3$, $x = 0.05-0.15$, $z = 0-0.03$. Дефицит марганца и избыток δ кислорода увеличивают концентрацию ионов Mn^{+4} . В дефицитных по марганцу и дополнительно отожженных в кислороде образцах с концентрацией Mn^{+4} (23–27%) вблизи или выше порога протекания отсутствует переход в металлическое состояние, а значение T_C уменьшается на 35–75 К по сравнению со стехиометрическими образцами. Обнаружена высокая чувствительность электросопротивления к магнитному полю: электросопротивление уменьшается более чем в 10^4 раз в магнитном поле 9 Тл. Аналогичные магнитные и электрические свойства обнаружены в манганитах с $x = 1/3$ при замещении редкоземельного иона R^{+3} ионами различных размеров [10, 11]. Переход из металлического ФМ-состояния в спин-стекольное диэлектрическое состояние индуцируется уменьшением фактора толерантности t и увеличением дисперсии σ^2 ионного радиуса, а магнитосопротивление в области перехода резко возрастает. Большие значения магнитосопротивления качественно объясняются увеличением ФМ-доли в магнитном поле [19].

В работе проанализированы электрические и магнитотранспортные свойства образцов на основе модели мелкомасштабного фазового расслоения в парамагнитной и АФМ-матрицах [21–23]. Электросопротивление объясняется тунелированием носителей между локализованными состояниями и законом Эфроса–Шкловского [24, 25]. Магнитосопротивление обусловлено изменением размера локализованных состояний в магнитном поле [23]. Из исследований магнитных свойств отожженных в кислороде образцов с $T_C \approx 90$ К в полях до 5 Тл установлено, что при температуре ниже 300 К, которая более чем в три раза выше их T_C , возникают 10–20-ангстремные фазы с ближним порядком, ответственные за магнитотранспортные свойства. Из магнито-

транспортных исследований определены закономерности изменения параметра кластеров от температуры и напряженности магнитного поля и проведено их сравнение с теорией электронного фазового расслоения. Результаты согласуются с выводами теории электронного фазового расслоения.

Выясняя механизмы электросопротивления и магнитосопротивления манганитов, их эволюции с изменением легирования, обработки и сравнивая результаты эксперимента с выводами кластерной модели, можно выяснить природу магнитосопротивления и достичь прогресса в создании материалов с высокими значениями магнитосопротивления. Развитию этой проблемы посвящена настоящая работа.

2. ОБРАЗЦЫ

Поликристаллические образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, z = 0-0.03$) были синтезированы методом [26] твердофазной реакции из порошков La_2O_3 , Mn_2O_3 и CaO . Начальный синтез проводился при температуре 1300°C на воздухе в течение 24 ч. После тщательной перетирки прессованные таблетки дополнительно отжигались на воздухе при 1380°C в течение 24 ч. Для оценки изменений избытка δ кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ образцы отжигались при 800°C в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. в течение 24 ч, после чего быстро (в течение 15–20 мин) охлаждались до комнатной температуры. В этом случае показатель кислородной стехиометрии $\delta \approx 0$ [26].

Затем образцы были длительно отожжены при 650°C и давлении кислорода 1.2 атм в течение 100 ч. По изменению веса до и после отжига оценивалось изменение избытка δ кислорода. После 50 ч отжига вес образцов практически не менялся, что свидетельствует о полном насыщении образца кислородом при заданных условиях обработки. Отжиги при допустимо высоких температурах на воздухе и длительные отжиги в кислороде проводились для приготовления плотных, близких по свойствам к монокристаллам, образцов. По-видимому, технология это позволяет: значения электросопротивления порядка 10^{-3} Ом·см поликристалла $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ в металлическом состоянии близко к значениям электросопротивления в монокристаллах [27]. Высокие значения электросопротивления (более 10^5 Ом·см), близость электрических параметров поликристаллов и монокристаллов, повторяемость результатов, соответствие магнитных и электрических свойств позво-

ляют с уверенностью утверждать, что поликристалличность существенно не влияет на полученные результаты и выводы. Кроме того, в настоящее время не известен механизм достижения колоссальных значений магнитосопротивления за счет межгранульных явлений в поликристаллах.

При комнатной температуре стехиометрические и с вакансиями марганца (отожженные в вакууме с $\delta \approx 0$) образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$ с $x = 0.05$ имеют орторомбическую O' -фазу с параметрами решетки $c/a < \sqrt{2}$, образцы с $x = 0.10, 0.15$ имеют структуру, близкую к квазикубической, $a \approx b \approx c$ (таблица). Вакансии марганца незначительно уменьшают объем элементарной ячейки, не изменяя кристаллическую структуру. Отожженные в кислороде образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ с $x = 0.05$ и $x = 0.10$ при комнатной температуре имеют ромбоэдрическую структуру (R-фазу). Образцы с $x = 0.15$ являются двухфазными: они содержат в основном орторомбическую O' -фазу, а также ромбоэдрическую фазу (менее 10%). Отжиг в кислороде уменьшает объем V элементарной ячейки на 2.6, 1.8, 0.8 % соответственно для образцов с $x = 0.05, 0.10, 0.15$. Такое уменьшение объема элементарной ячейки согласуется с изменением доли иона Mn^{+3} , имеющего больший ионный радиус, чем ион Mn^{+4} (ионные радиусы ионов Mn^{+3} и Mn^{+4} равны соответственно 0.645 и 0.530 Å). После отжига в кислороде концентрация Mn^{+4} увеличивается на 9.0, 7.4, 3.4 % соответственно в образцах с $x = 0.05, 0.10, 0.15$ (в таблице в скобках указаны приблизительные значения концентрации ионов Mn^{+4} , определенные из состава образца для сравнения).

Концентрации кальция, марганца и лантана контролировались спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 4200 DV с использованием титана в качестве внутреннего стандарта. При заданных условиях приготовления химический состав образцов (в пределах точности $\pm 0.2\%$ определения концентрации элементов) незначительно отклонялся от номинального и предполагался равным номинальному. Отношение $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ определено методом окислительно-восстановительного титрования с использованием соли Мора в качестве восстановителя. Измерения электросопротивления проведены четырехконтактным методом в магнитном поле $H \leq 9$ Тл в интервале температур 5–400 К. Контакты приготовлены из индия ультразвуковым паяльником. Магнитные и электрические исследования проведены на установках PPMS и на магнитометре MPMS-5XL SQUID в Центре магнитных исследований ИФМ.

Таблица. Кристаллическая структура, параметры и объем решетки, ферромагнитная (T_C) и парамагнитная (Θ) температуры Кюри, температура активации прыжка T_0 исследованных образцов и концентрация ионов Mn^{+4}

Образец	Структура	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c/\sqrt{2}, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$T_C, \text{ K}$	$\Theta, \text{ K}$	$T_0, 10^3 \text{ K}$	$x_{Mn^{+4}}, \%$
$La_{0.95}Ca_{0.05}MnO_3$	O'	5.541	5.543	5.495	59.67	126–128	–	–	$\approx (5)$
$La_{0.95}Ca_{0.05}Mn_{0.97}O_3$	O'	5.535	5.544	5.496	59.62	125	–	–	$\approx (14)$
$La_{0.95}Ca_{0.05}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$	R	5.452	5.452	5.452	58.12	92	–	54	23.27
$La_{0.90}Ca_{0.10}MnO_3$	O'	5.509	5.511	5.511	59.15	146–151	161 [30]	60 [30]	$\approx (10)$
$La_{0.90}Ca_{0.10}Mn_{0.97}O_3$	O'	5.512	5.509	5.510	59.14	150	172	–	$\approx (19)$
$La_{0.90}Ca_{0.10}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$	R	5.452	5.452	5.452	58.07	87	197	51	26.4
$La_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$	O'	5.498	5.497	5.497	58.74	178–183	–	–	$\approx (15)$
$La_{0.85}Ca_{0.15}Mn_{0.97}O_3$	O'	5.491	5.500	5.500	58.72	161	–	–	$\approx (24)$
$La_{0.85}Ca_{0.15}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$	0.1R + + 0.9 O'	5.474 5.471	5.474 5.498	5.474 5.475	58.33 58.23	86	193	44 ($250 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$), 14 ($T \leq 70 \text{ K}$)	27.0

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице приведены определенные из температурной зависимости магнитной проницаемости на частоте 1 кГц температуры магнитного упорядочения T_C образцов $La_{1-x}Ca_xMn_{0.97}O_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) для стехиометрического состава ($z = 0, \delta \approx 0$) и для составов с дефицитом марганца $\delta \approx 0$, а также с дефицитом марганца и $\delta \neq 0$ (т.е. отожженных в кислороде). Поскольку значение $\delta \approx 0$ определено приблизительно и вследствие возможных неконтролируемых отклонений химического состава от номинального, значения T_C отожженных в вакууме образцов отличались до 5–6 К в зависимости от условий приготовления и обработки. Значения T_C для стехиометрических образцов близки к значениям T_C , полученным из фазовой диаграммы $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [27]. Дефицит 3% Mn незначительно изменяет T_C для образцов с $x = 0.05$ –0.10, для $x = 0.15$ величина T_C заметно уменьшается. В этих образцах обнаружены обычные, характерные для манганитов лантана изменения значений магнитосопротивления вблизи температур магнитных переходов. Отметим также, что и в стехиометрических ($z = 0$) образцах, как и в работе [28], не обнаружены заметные изменения магнитных и электрических свойств при указанных выше условиях отжига в кислороде.

Совершенно другой характер магнитных и элек-

трических свойств обнаружен в образцах с дефицитом марганца после отжига их в атмосфере кислорода. Длительный отжиг в кислороде приводит к существенным изменениям их магнитных (см. таблицу) и электрических свойств (рис. 1). После отжига в атмосфере кислорода концентрация ионов Mn^{+4} $x_{Mn^{+4}}$ увеличивается до значений (23–27%) выше порога протекания, T_C уменьшается на 35–75 К для $x = 0.05$ –0.15. Образец остается полупроводником с $T_C < 100$ К. Стехиометрический поликристалл $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ с $x_{Mn^{+4}} = 25\%$ переходит в металлическое состояние с $T_C \approx 240$ К [27]. Отожженные в кислороде образцы с дефицитом марганца обладают высокой чувствительностью к магнитному полю: электросопротивление уменьшается более чем в 10^4 раз в поле 9 Тл (рис. 1). В поле 1.6 Тл магнитосопротивление $MR_0 = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$ образца с $z < 1$ и $\delta > 0$ заметно выше (нижняя вставка на рис. 1).

Температурная зависимость электросопротивления исследованных образцов имеет полупроводниковый характер, $\rho(T) \propto \exp(\Delta E_\rho/kT)$, и может быть описана зависящей от температуры энергией активации ΔE_ρ . На верхней вставке на рис. 1 приведены температурные зависимости локальной энергии активации ΔE_ρ^{loc} образцов. Видно, что значение ΔE_ρ^{loc} слабо зависит от температуры в области $T > 250$ –270 К, с понижением температуры

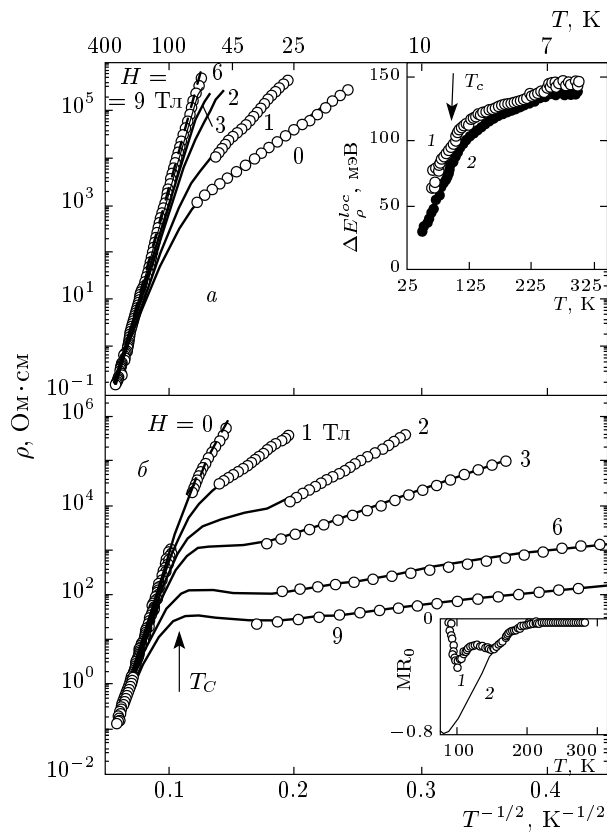


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ (а) и $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ (б) при $H = 0-9$ Тл. Верхняя вставка — температурные зависимости $\Delta E_{\rho}^{\text{loc}}$ для $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ (1) и $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ (2); нижняя вставка — температурные зависимости магнитосопротивления (MR_0) для $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_3$ (1) и $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ (2) при $H = 1.6$ Тл

начинает уменьшаться и резко изменяется вблизи $T_C \approx 95-100$ К. Энергия активации и электросопротивление возрастают с уменьшением концентрации кальция.

Качественно такой же вид зависимостей $\rho(T, H)$, $\Delta E_{\rho}^{\text{loc}}(T)$, но с небольшими значениями магнитосопротивления, наблюдался на монокристаллах слабелегированных стронцием и кальцием манганитов лантана [29, 30]. Результаты объясняются механизмом электросопротивления Эфроса–Шкловского, $\lg \rho \propto T^{-1/2}$ [24, 25], и с помощью модели термодинамического мелкомасштабного фазового расслоения в парамагнитной и АФМ-матрицах [21]. Для проверки выполнения этого закона проводимости на рис. 1 приведены температурные зависимости электросопротивления образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ с

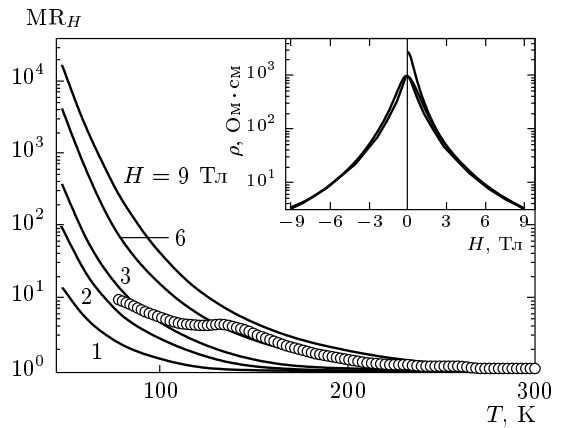


Рис. 2. Магнитосопротивление соединения $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ в поле $H = 1-9$ Тл (линии) и $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ в поле 9 Тл [29] — светлые символы. Вставка — гистерезисный вид электросопротивления $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$

$x = 0.10, 0.15$ при нескольких фиксированных значениях магнитного поля $H = 0-9$ Тл (линейные зависимости $\lg \rho \propto T^{-1/2}$ показаны символами). В парамагнитной области при $H = 0$ температурную зависимость электросопротивления образцов в широкой области изменений ρ (более 4–5 порядков) можно удовлетворительно описать законом Эфроса–Шкловского. Линейная зависимость $\lg \rho \propto T^{-1/2}$ выполняется в области температур от $T^* \approx 250-270$ К (близких к T_C для образцов с $x = 1/3$) до $T \approx 90-95$ К (близких к T_C для исследованных образцов). При $H > 0$ в парамагнитной области, в отличие от ФМ-области, линейная зависимость $\lg \rho \propto T^{-1/2}$ не выполняется. В ФМ-области можно выделить значительную область температур (отмеченную символами на рис. 1), где выполняется закон Эфроса–Шкловского при $H > 0$. В больших полях ($H = 6-9$ Тл) электросопротивление образца с $x = 0.15$ достигает максимума в области T_C , а при низких температурах слабо зависит от температуры.

Магнитосопротивление, определенное как относительное изменение электросопротивления в магнитном поле, $\text{MR}_H \equiv \rho(H = 0)/\rho(H)$, с понижением температуры без заметных аномалий вблизи T_C и с увеличением магнитного поля монотонно возрастает до $\text{MR}_H > 10^4$ (рис. 2). Такой характер магнитосопротивления предсказывался в работе [22]. В стехиометрическом $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ в поле 9 Тл (светлые символы) значения MR_H на несколько порядков меньше [30]. Приблизительно такой

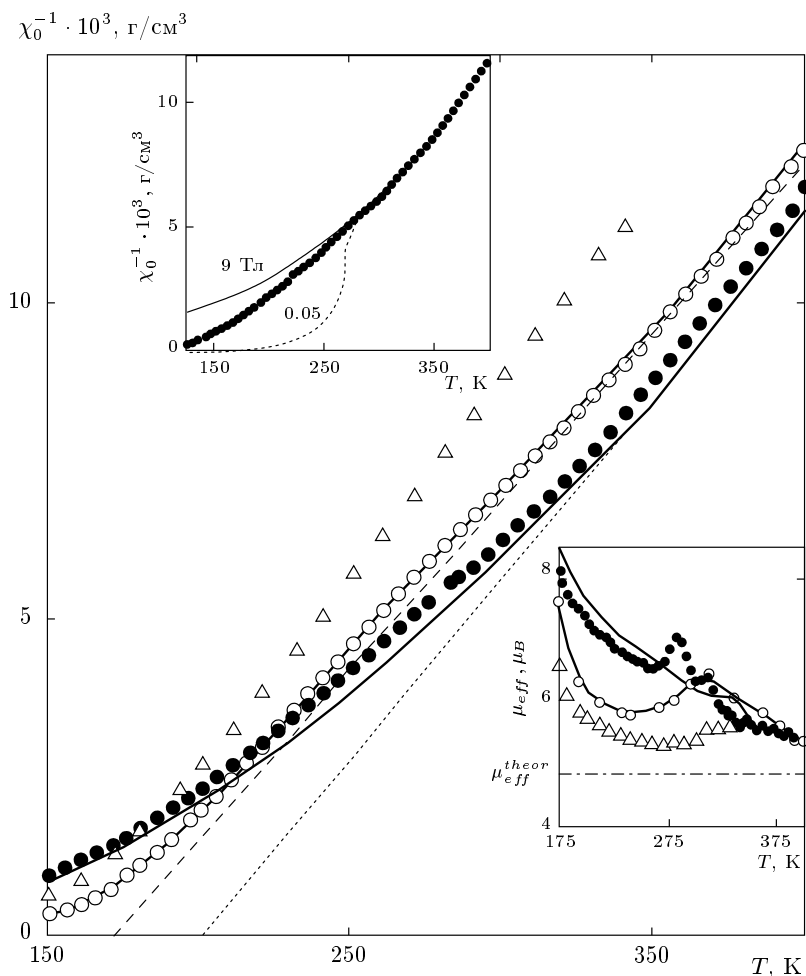


Рис. 3. Температурные зависимости парамагнитной восприимчивости χ_0^{-1} в поле 1 Тл для образцов $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ (Δ , [29]), $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_3$ (\circ), $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ (\bullet), $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ (сплошная кривая). Нижняя вставка — температурные зависимости эффективного момента; верхняя — $\chi_0^{-1}(T)$ в полях 0.05 и 9 Тл для $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$. Штриховыми линиями показано ожидаемое поведение $\chi_0^{-1}(T)$ для фазы Гриффитса

же вид имеют полевые и температурные зависимости $\rho(T, H)$ и магнитосопротивления для образцов $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$. Полевая зависимость электросопротивления, $\rho(H)$, при фиксированной температуре имеет гистерезисный характер (вставка на рис. 2). После увеличения магнитного поля электросопротивление не возвращается в исходное состояние при $H = 0$ и достигает максимума при $H = \pm H_c$. Высокие значения магнитосопротивления и невозвратный гистерезисный характер электросопротивления наблюдались в дырочных и электронных магнитах [11, 19].

На рис. 3 приведены температурные зависимости парамагнитной восприимчивости $1/\chi_0$ образцов монокристалла $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ [30], поликристал-

лов $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ при $H = 1$ Тл. Выше температуры структурного перехода $T_{OO'} \approx 450$ К от орторомбической $Pnmb$ -фазы к псевдокубической парамагнитная восприимчивость $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ следует закону Кюри–Вейса

$$\chi = N\mu_{eff}^2/3k_B(T - \Theta)$$

с парамагнитной температурой Кюри $\Theta = 256$ К и с эффективным моментом μ_{eff} , близким к теоретическому $\mu_{eff}^{theor} = 4.8\mu_B$ [31] (N — число магнитных ионов). Характер температурной зависимости $1/\chi_0$ для всех образцов качественно одинаков: от 400 до 300 К зависимости могут быть приблизительно описаны законом Кюри–Вейса с $\Theta \approx 180\text{--}210$ К и зна-

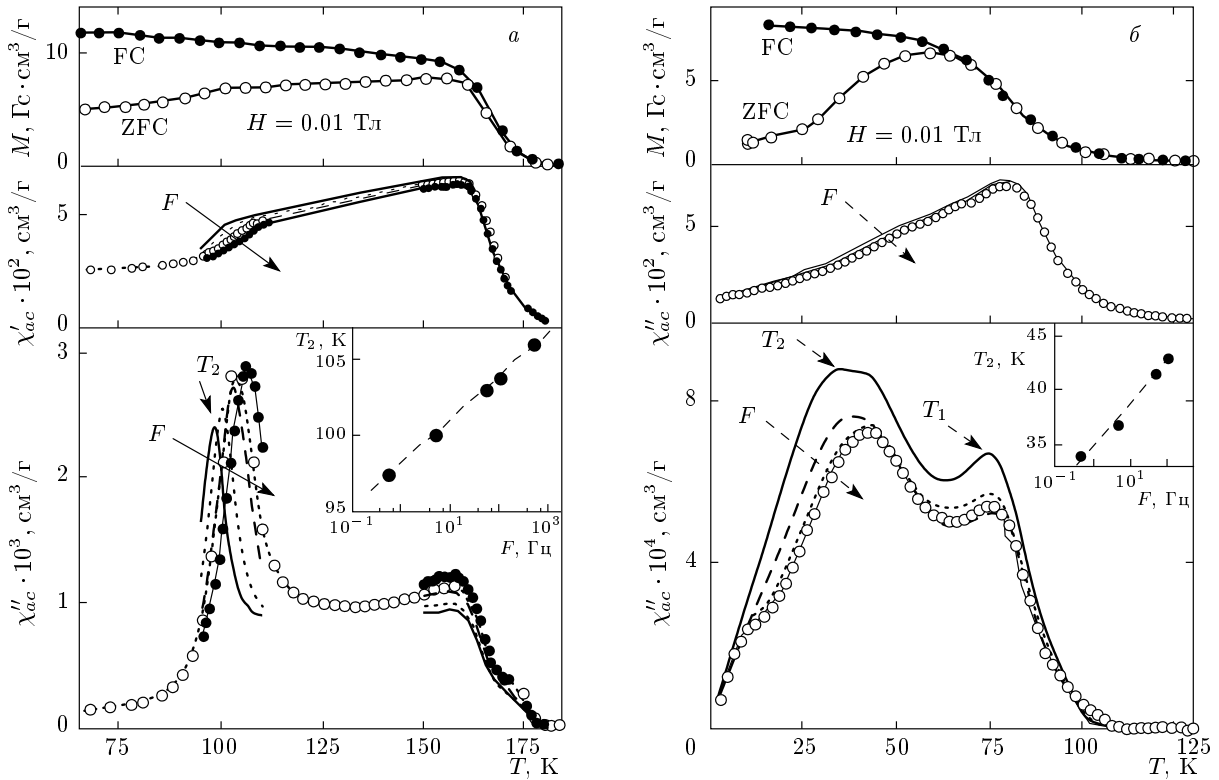


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности M в поле $H = 0.01$ Тл, действительной χ'_{ac} и мнимой χ''_{ac} частей магнитной проницаемости на частотах $F = 0.5\text{--}500$ Гц для $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_3$ (а) и $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ (б). На вставках приведены частотные зависимости T_2

чением μ_{eff} , превышающим на $(0.7\text{--}1.5)\mu_B$ теоретические значения (штрих-пунктирная линия на нижней вставке к рис. 3). Ниже $270\text{--}300$ К наблюдаются значительное отклонение от закона Кюри–Вейса и большие значения $\mu_{eff} > 8\mu_B$. Отклонение от закона Кюри–Вейса сигнализирует о появлении конкуренции между парамагнитной фазой и формирующимися магнитными кластерами. Немонотонное изменение $\mu_{eff}(T)$, возможно, связано с особенностями формирования кластеров вблизи $T^* \approx 300$ К либо со структурными переходами. Результаты свидетельствуют о том, что ближний магнитный порядок сохраняется до температур $T^* \approx 300$ К, значительно превышающих T_C образцов, а магнитные неоднородности увеличиваются в образцах с недостатком марганца при отжиге в атмосфере кислорода. Видна аналогия между электрическими (см. рис. 1) и магнитными (см. рис. 3) свойствами, что указывает на связь магнитных неоднородностей с электрическими свойствами.

На верхней вставке к рис. 3 приведены зависимости $\chi_0^{-1}(T)$ для образцов $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ при $H = 0.05$ Тл и $H = 9$ Тл. Значения χ_0

зависят от напряженности магнитного поля при $T \leq 270\text{--}300$ К, но зависимость $\chi_0^{-1}(T)$ при $H \approx 0$ имеет вид, не характерный для фазы Гриффитса (штриховая кривая) — области с дальнедействующим ФМ-порядком [32].

На рис. 4 приведены температурные зависимости намагниченности в магнитном поле $H = 0.01$ Тл действительной и мнимой частей магнитной проницаемости χ_{ac} на частотах $F = 0.5\text{--}500$ Гц для поликристаллов $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$. В обоих образцах кривые намагничивания зависят от режима охлаждения в магнитном поле (FC) или без магнитного поля (ZFC). На температурной зависимости мнимой части $\chi''_{ac}(T)$ наблюдаются пики при двух температурах, T_1 и T_2 . На зависимости действительной части χ'_{ac} имеется только один высокотемпературный пик. В обоих образцах положение T_1 высокотемпературного пика, определенное по максимумам кривых $\chi'_{ac}(T)$ и $\chi''_{ac}(T)$, практически от частоты не зависит. Особенностью исследованных образцов является заметная частотная зависимость низкотемпературного пика на кривой $\chi''_{ac}(T)$:

пик сдвигается в сторону высоких температур на $\Delta T_2 \approx 7-9$ К при увеличении частоты F от 0.5 до 500 Гц (вставки на рис. 4).

Зависимости $\chi'_{ac}(T)$ и $\chi''_{ac}(T)$ для отожженного и неотожженного в кислороде образцов практически одинаковы и различаются тем, что отжиг в атмосфере кислорода сдвигает на 70–80 К характерные значения T_1 и T_2 в сторону низких температур. Двухпиковая структура и частотная зависимость $\chi''(T)$ свойственны манганитам и кобальтитам и считаются признаком одновременного сосуществования ферромагнитного и кластерного спин-стекольного состояний [33, 34]. В стехиометрических кристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ низкотемпературный пик на кривой $\chi''_{ac}(T)$ [35] или излом зависимости $\chi'_{ac}(T)$ [36] возникает при переходе из ФМ-состояния в скошенное АФМ-состояние, сопровождающемся структурным переходом. Частотная зависимость $\chi_{ac}(T)$, а также различие в намагничивании при охлаждении в магнитном поле и без него характерны [37] для спин-стекольного либо суперпарамагнитного состояния. Различие между ними феноменологически характеризуется величиной $K = \Delta T_2 / T_2 \Delta \ln F$, где T_2 и ΔT_2 — температура и сдвиг температуры максимума кривой $\chi''(T)$, величина $\Delta \ln F$ отражает изменение при разных частотах. Значения $K = 0.02-0.04$ для исследованных образцов находятся между характерными для спиновых стекол значениями $K < 0.01$ и $K > 0.1$ для суперпарамагнитных частиц. Анализ показывает, что образцы не являются каноническим спиновым стеклом. Их поведение можно описать выражениями, присущим спиновым стеклам, но с параметрами, не характерными для спиновых стекол. Например, частотные зависимости низкотемпературного пика на кривой $\chi''(T)$, приведенные на вставках к рис. 4, описываются феноменологическим законом Фогеля–Фулчера с характеристическим временем релаксации $\tau_0 \sim 10^{-6}-10^{-5}$ с, не свойственным каноническим спиновым стеклам, для которых $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с [37].

Сдвиг температуры пика на кривой $\chi''(T)$ можно объяснить изменениями температуры T_b блокировки суперпарамагнитных кластеров. Для суперпарамагнитных кластеров зависимость времени релаксации $\tau = 1/2\pi F$ от температуры T_b блокировки определяется законом Аррениуса [38]:

$$\tau = 1/2\pi F = \tau_0 \exp(K_{eff} V_{cl} / k_B T_b), \quad (1)$$

где K_{eff} — энергия магнитной анизотропии, V_{cl} — объем кластера, $\tau_0 = 10^{-11}-10^{-9}$ с — типичные времена релаксации для суперпарамагнитных кластеров. Подгонка результатов измерений $\chi''_{ac}(T)$ за-

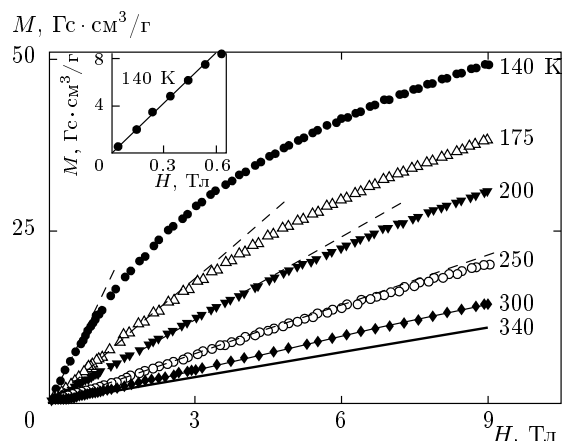


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ в парамагнитной области при различных температурах. Вставка — полевые зависимости намагниченности в малых полях

коном Аррениуса при предположении неизменности размера кластеров дает не имеющие физического смысла значения $\tau_0 = 10^{-40}-10^{-20}$ с. Такие же значения τ_0 оценены и для других манганитов [35, 39, 40]. Результаты можно объяснить изменением размера кластеров с температурой. Сдвиг пика на зависимости $\chi''_{ac}(T)$ на $\Delta T_2 \approx 7-9$ К на рис. 4 при изменении частоты на три порядка соответствует увеличению объема кластеров на (3–4) %/К при $\tau_0 = 10^{-11}-10^{-9}$ с. Эти оценки согласуются с экспериментальными данными увеличения размера кластеров в $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ с понижением температуры [41].

На рис. 5 приведены полевые зависимости намагниченности образца $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ в парамагнитной области при шести фиксированных температурах в диапазоне 140–340 К. Удивительной является нелинейная зависимость намагниченности при температурах $T \approx 300$ К, более чем в три раза превышающих T_C образца. Намагниченность линейно возрастает пропорционально напряженности магнитного поля при $T > 300$ К и отклоняется от линейной зависимости при $T = 140-250$ К $\approx (1.5-2.5)T_C$ существенно выше T_C . Такое поведение характерно для парапроцесса при приближении к T_C либо для парамагнитной среды, содержащей суперпарамагнитные кластеры [38]. Линейная зависимость $M(H)$ в малых полях (вставка к рис. 5), отсутствие фазы Гриффитса и подобное поведение зависимости $\chi_0^{-1}(T)$ при $H \approx 0$ (см. вставку на рис. 3) свидетельствуют об отсутствии крупных кластеров.

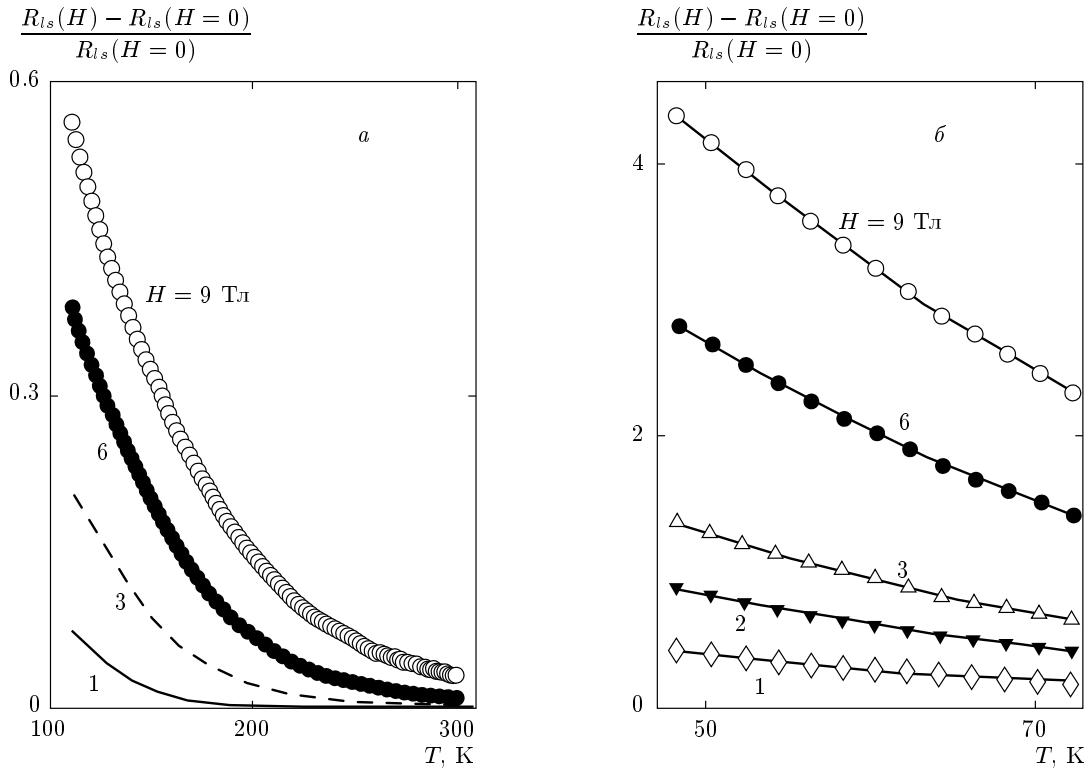


Рис. 6. Температурные зависимости относительных размеров локализованных состояний в полях 1–9 Тл: а — $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$; б — $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$

4. ОБСУЖДЕНИЕ

В парамагнитной области в фазово-расслоенной среде доминирующий механизм электропроводности обусловлен прыжками (туннелированием) носителей между локализованными состояниями (кластерами) [23] и описывается законом Эфроса–Шкловского [24, 25]:

$$\rho(T) \propto \exp\left(\sqrt{T_0/T}\right), \quad (2)$$

где $T_0 \approx C_0 e^2 / k_B \varepsilon_0 R_{ls}$ — температура активации прыжка, e — заряд электрона, ε_0 — диэлектрическая постоянная, C_0 — величина порядка единицы. Такой вид проводимости объясняется прыжками между спиновыми поляронами, локализованными электрон-электронным взаимодействием в неупорядоченной среде, и возникновением щели Эфроса–Шкловского [23]. Магнитосопротивление обусловлено увеличением размера R_{ls} локализованных состояний [23]. Закон Эфроса–Шкловского наблюдался в гранулярных металлах [42] и компенсированных полупроводниках [24], а также в кобальти-тах [9, 43] и слабелегированных манганитах лантана [31, 44, 45].

Вследствие неопределенности величин C_0 и ε_0 в выражении для T_0 , входящем в соотношение (2), и невыполнения в магнитном поле закона Эфроса–Шкловского (см. рис. 1) в парамагнитной области, нельзя определить размеры локализованных состояний в зависимости от температуры или магнитного поля. Из формулы (2) можно найти относительное изменение $\Delta R_{ls} / R_{ls}^0$ из измерений величин $\rho(T, H)$ и $\text{MR}_H(T, H)$ [29]:

$$\frac{\Delta R_{ls}}{R_{ls}^0} \equiv \frac{R_{ls}(T, H) - R_{ls}(T, H = 0)}{R_{ls}(T, H = 0)} = \frac{1}{(1 - \sqrt{T/T_0} \ln \text{MR}_H)^2} - 1. \quad (3)$$

Здесь $R_{ls}^0 \equiv R_{ls}(T, H = 0)$, $\text{MR}_H(T) \equiv \rho(H = 0) / \rho(H)$. Значение T_0 определяется из полученных данных для $\rho(T, H = 0)$.

Относительные размеры $\Delta R_{ls} / R_{ls}^0$ локализованных состояний $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ в магнитных полях 1–9 Тл монотонно растут с понижением температуры (рис. 6). Вследствие экспоненциальной зависимости $\rho(R_{ls})$ увеличение размера локализованных состо-

яний в магнитном поле примерно в четыре раза может приводить к уменьшению электросопротивления на четыре порядка.

Теория фазового расслоения позволяет определить закономерности изменения размера локализованных состояний в парамагнитной и АФМ-областях и сравнить их с экспериментальными [21]. Минимизация изменения свободной энергии при образовании автолокализованных состояний электронов проводимости типа ФМ-капель (кластеров, ФМ-флуктуаций малого радиуса, «температурных ферронов») дает следующее выражение для изменения размера $R_{cl}(H)$ кластеров в парамагнитной диэлектрической матрице [21]:

$$\frac{\Delta R_{cl}}{R_{cl}^0} = \frac{R_{cl}(T, H) - R_{cl}(T, H = 0)}{R_{cl}(T, H = 0)} = \frac{MH}{5k_B T n \ln(2S + 1)}, \quad (4)$$

где n — концентрация кластеров, S — магнитный момент иона, а величина $R_{cl}^0 \equiv R_{cl}(T, H = 0) \propto T^{-1/5}$ [21, 23] слабо зависит от температуры. Намагниченность при $T > \Theta$ можно определить из закона Кюри–Вейса $M = \chi_0 H = CH/(T - \Theta)$, где C — константа Кюри. Тогда [29]

$$\frac{\Delta R_{cl}}{R_{cl}^0} = \frac{\chi_0 H^2}{5k_B T n \ln(2S + 1)} = \frac{b_{PM} H^2}{5T(T - \Theta)}, \quad (5)$$

где b_{PM} — величина, определяемая молярным весом, плотностью, концентрацией кластеров и другими параметрами образца.

При фиксированной температуре имеем $\Delta R_{cl}/R_{cl}^0 \propto \chi_0 H^2$ [23]. Магнитные исследования $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ (см. рис. 5) показывают, что намагниченность сильно зависит от магнитного поля. При фиксированной температуре и учете зависимости $\chi_0(H)$ зависимость $\Delta R_{ls}/R_{ls}^0/\chi_0(H) \propto H^2$ выполняется при 175–300 К (нижняя вставка на рис. 7). Зависимость $\Delta R_{ls}/R_{ls}^0 \propto H^2$ при 140 К не выполняется (верхняя вставка на рис. 7). Но квадратичные зависимости характерны для многих процессов. Если изменения $\Delta R_{ls}/R_{ls}^0$ действительно обусловлены процессами термодинамического фазового расслоения [21], то выражение

$$\Delta R_{cl} T(T - \Theta)/R_{cl}^0 \propto H^2$$

должно при всех температурах иметь одинаковую линейную зависимость от H^2 . Видно (рис. 7), что в области выполнения закона Эфроса–Шкловского при $T = 300\text{--}230\text{ К} > \Theta = 197\text{ К}$ при всех температурах значения $\Delta R_{cl} T(T - \Theta)/R_{cl}^0$ укладываются

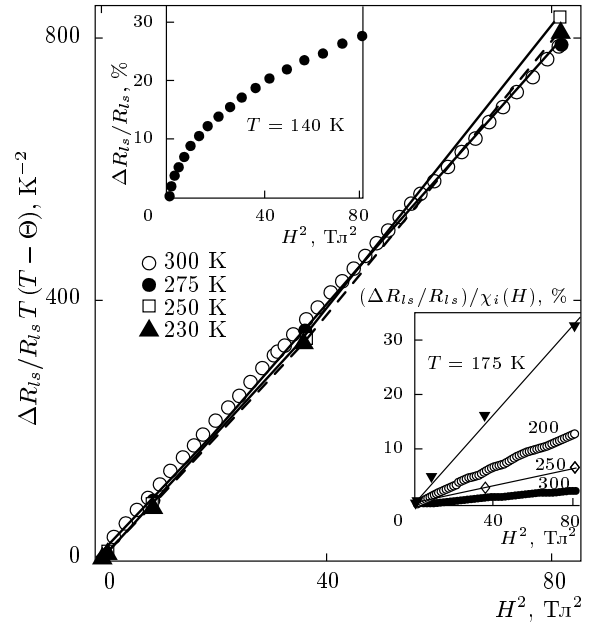


Рис. 7. Полевые зависимости $\Delta R_{ls}(T - \Theta)/R_{ls}^0 \propto H^2$ для образца $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ при различных температурах. Вставки — зависимости $\Delta R_{ls}/R_{ls}^0/\chi_0(H) \propto H^2$ при фиксированных значениях температуры от 140 до 300 К

сы приблизительно на одну кривую, близкую к линейной. Значение $\Theta = 204\text{ К}$, определенное из подгонки прямой на рис. 7, согласуется с результатами магнитных исследований, $\Theta = 197\text{ К}$ (см. таблицу). Из сравнения зависимостей $\Delta R_{cl} T(T - \Theta)/R_{cl}^0$ для $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ [29] и для отожженного в кислороде образца $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ с дефицитом марганца можно заключить, что значение b_{PM} для $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ в 2–2.5 раза больше, чем для $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ [29]. Можно предположить, что это увеличение в большей степени вызвано увеличением концентрации кластеров, чем изменениями фундаментальных параметров образца: молярного веса, плотности и др.

Если изменения $\Delta R_{ls}/R_{ls}^0$ обусловлены процессами фазового расслоения, то температурная зависимость $R_{ls}^0 H^2 / \Delta R_{ls} T \propto (T - \Theta)$ не должна зависеть от напряженности магнитного поля. Видно (рис. 8), что температурные зависимости величин $R_{ls}^0 H^2 / \Delta R_{ls} T$ при $H = 1\text{--}6\text{ Тл}$ описываются noticeably отличающимися друг от друга кривыми. При $H = 9\text{ Тл}$ согласие с экспериментом хуже. Полагаем, что при $H = 9\text{ Тл}$ не выполняется приближение $b_{PM} H^2 \gg 1$, принятое при выводе выражения (5) [29]. Из (5) следует, что $R_{ls}^0 H^2 / \Delta R_{ls} T \propto 1/\chi_0$.

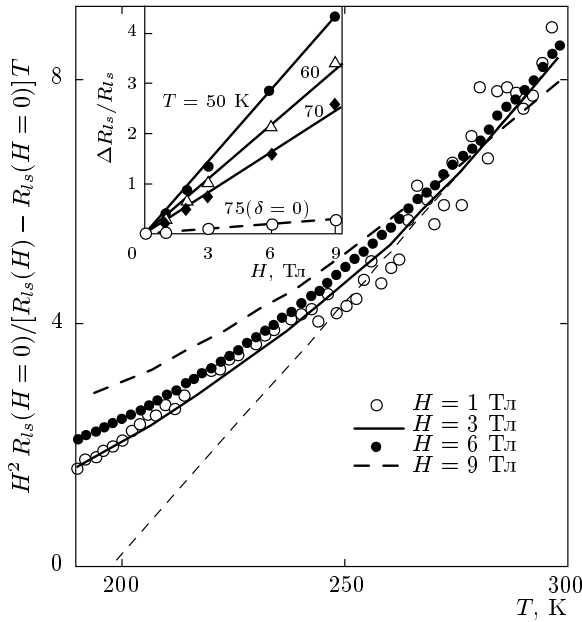


Рис. 8. Температурные зависимости $R_{ls}^0 H^2 / \Delta R_{ls} T \propto (T - \Theta)$ при фиксированных значениях магнитного поля 1–9 Тл для образца $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$. Вставка — зависимость $\Delta R_{ls} / R_{ls}^0 \propto H$ для $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$

Нелинейная зависимость $R_{ls}^0 H^2 / \Delta R_{ls} T$ от температуры является отражением отклонения от закона Кюри–Вейса при $T \lesssim 250\text{--}300\text{ К}$ (см. рис. 3). Из приблизительно линейной зависимости $R_{ls}^0 H^2 / \Delta R_{ls} T$ от температуры при $T = 240\text{--}300\text{ К}$ оцененное значение $\Theta \approx 200\text{ К}$ согласуется с результатами магнитных исследований $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ (см. таблицу).

В АФМ-состоянии изменение размера магнитного кластера пропорционально напряженности магнитного поля [21],

$$\frac{\Delta R_{cl}^{AFM}}{R_{cl}^0} = \left(\frac{1}{1 - b^{AFM} H} \right)^{1/5} - 1 \approx \frac{b^{AFM} H}{5}, \quad (6)$$

при $b^{AFM} H \ll 1$, где $R_{cl}^{AFM}(H=0) = a[\pi t / 4 I_{ff} S^2]^{1/5}$, $b^{AFM} = g \mu_B S / 2 I_{ff} S^2 n_{drop} z$, I_{ff} — интеграл обменного АФМ-взаимодействия между локальными спинами на соседних узлах, z — число ближайших соседей, n_{drop} — концентрация капель (кластеров). Из вставки на рис. 8 видно, что ниже T_C размеры локализованных состояний увеличиваются приблизительно пропорционально напряженности магнитного поля.

Исследования магнитотранспортных свойств показывают, что вкладом собственных неоднород-

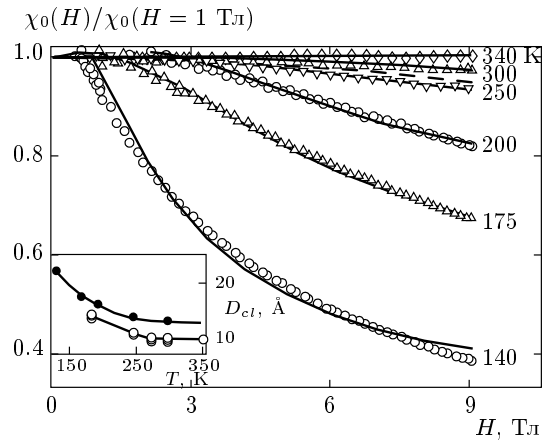


Рис. 9. Полевые зависимости относительных значений парамагнитной восприимчивости при фиксированных температурах для образца $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$: точки — эксперимент; сплошные и штриховые линии — расчет (см. текст). Вставка — температурные зависимости размера кластеров в $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_3$ (○ [30]) и $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ (●), линии проведены для ясности

ностей, вызванных термодинамическим фазовым расслоением, можно удовлетворительно объяснить природу магнитосопротивления в парамагнитной и АФМ-областях. Высокие значения магнитосопротивления обусловлены сильным увеличением размера кластеров магнитным полем в дефицитных по марганцу и отожженных в кислороде образцах. Закономерности изменения размера кластеров от температуры и напряженности магнитного поля удовлетворительно описываются в модели фазового расслоения [21]. Из электрических исследований можно оценить только порядок локализованных состояний. В некоторых случаях магнитные исследования позволяют оценить их размеры более точно.

На рис. 9 приведены полевые зависимости $\chi_0(H) / \chi_0(H = 0)$ для $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ при шести фиксированных температурах выше T_C . Парамагнитная восприимчивость χ_0 при $T = 340\text{ К}$ не зависит от напряженности магнитного поля, при $T < 300\text{ К}$ более чем в три раза превышает T_C и зависит от напряженности магнитного поля, а при $T = 140\text{ К} \approx 1.6 T_C$ в поле 5 Тл уменьшается более чем в 2.5 раза по сравнению со значением в малых полях. Нелинейная зависимость намагниченности в больших полях, увеличивающаяся с понижением температуры, обычно характерна для парапроцесса при приближении к T_C . Штрихами

на рис. 9 показаны изменения $\chi_0(H)/\chi_0(H=0)$, обусловленные упорядочением спиновых магнитных моментов парамагнитной матрицы в поле H , которые дезориентированы тепловым движением (парапроцессом) при 140 К. Расчет намагниченности проведен в модели среднего поля на основе уравнения Бриллюэна для $T_C = 100$ К и $S = 2$. Вклад парапроцесса даже при 140 К более чем на порядок меньше наблюдаемых изменений $\chi_0(H)$.

Нелинейная зависимость $\chi_0(H)$ присуща парамагнитной среде, содержащей суперпарамагнитные кластеры [38]. Когда размеры магнитных кластеров приближаются к межатомным и энергия кластера $K_{eff}V_{cl}$, становится меньше тепловой энергии $k_B T$, вектор намагниченности становится неустойчивым и начинает совершать тепловые движения броуновского типа. Зависимость намагниченности I_{cl} такого кластера (суперпарамагнитного) от температуры и напряженности магнитного поля описывается формулой Ланжевена, если $K_{eff}V_{cl} < k_B T$ [38]:

$$I_{cl} = NM_{cl}(\text{cth } x - 1/x), \quad (7)$$

где $x = M_{cl}H/k_B T$, $M_{cl} = n_{cl}S$ — магнитный момент кластера, S — магнитный момент молекулы, n_{cl} — число молекул в кластере, N — число суперпарамагнитных частиц в единице объема образца. Размеры кластеров не остаются постоянными, как в обычном суперпарамагнетике, а увеличиваются в магнитном поле (см. рис. 6–8). На рис. 9 сплошными линиями приведены результаты расчетов M_{cl} с использованием экспериментальных результатов $R_{ls}(H)$ на вставках к рис. 7. Из полученных данных $M_{cl}(H=0)$ в сферической модели для $S = 2$ и параметра решетки $a_{Mn-Mn} = 4 \text{ \AA}$ оценены размеры D_{cl} кластеров. На вставке к рис. 9 показаны зависимости $D_{cl}(T)$ для стехиометрического $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ [30] и нестехиометрического $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ образцов. Размеры кластеров слабо зависят от температуры при $T > 250\text{--}300$ К и увеличиваются при понижении температуры. Такое увеличение размера ФМ-нанокластеров в парамагнитной области при приближении к T_C установлено в кобальтатах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ методом малоуглового рассеяния нейтронов [9].

Результаты, полученные для $D_{cl}(T)$, объясняются существованием аналога температуры Гриффитса [5]. При высоких температурах лишний электрон локализуется на восьми ближайших ионах марганца. Поскольку все соседние восемь ионов Mn^{+3} эквивалентны, состояние электрона, очевидно, размazано между всеми ионами марганца и создает вокруг носителя заряда «ФМ»-область — магнитный

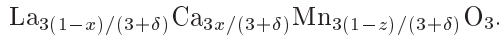
полярон [23] — элементарную ячейку кластера с размером $D_{pol} = \sqrt{3}a \approx 7 \text{ \AA}$, где a — параметр решетки. Из-за выигрыша в обменной энергии и упругих напряжениях решетки вблизи температуры $T^* \approx 270\text{--}300$ К, близкой к T_C для манганитов с $x = 1/3$, поляроны объединяются в более крупные соединаения — кластеры [29–31].

Отжиг в кислороде увеличивает размер кластера $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ примерно на 25 % по сравнению со стехиометрическим образцом. Размеры кластеров увеличиваются с увеличением концентрации кальция, зависимость $D_{cl}(T)$ для образца $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ примерно соответствует $D_{cl}(T)$ для стехиометрического образца с $x = 0.125$ [30]. Из электрических исследований ($T_0 = 14000\text{--}60000$ К, см. таблицу) можно оценить порядок локализованных состояний из выражения (2) при $C_0 = 1$, $\epsilon_0 = 1$, $R_{ls} \approx 9\text{--}11 \text{ \AA}$ в парамагнитном состоянии и увеличении их размеров при температуре примерно в три раза ниже T_C . Эти оценки по порядку величины совпадают с оценками размеров кластеров из магнитных измерений и увеличении их при приближении к T_C .

С точки зрения кристаллохимии [46], отжиг в кислороде приводит к катионным вакансиям, а не к проникновению кислорода в междоузлия, а концентрация кислорода не может быть больше 3. Катионные вакансии возникают вследствие обеднения зерен поликристалла металлическими ионами при взаимодействии их с кислородом и создания новой подрешетки на поверхности гранул [46, 47]. Избыток кислорода создает катионные вакансии La, Ca, Mn и дополнительные носители заряда, локализованные на ионе Mn^{+3} , образуя Mn^{+4} с концентрацией $x_{Mn^{+4}} = 3z + x + 2\delta$ [46]. Концентрация марганца Mn^{+4} превышает порог перколяции. Хотя дефицит марганца в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$ является источником возникновения дополнительных ионов Mn^{+4} , он не приводит к усилению двойного обмена, T_C не увеличивается, а, скорее всего, уменьшается (см. таблицу), образец не переходит в металлическое состояние. Удаление иона марганца разрушает звено в цепочке перескока электрона Mn–O–Mn и, по-видимому, способствует появлению дополнительных кластеров. Одна вакансия марганца создает три иона Mn^{+4} , которые, мы полагаем, локализованы в кластере вблизи вакансии, и увеличение концентрации ионов Mn^{+4} слабо влияет на обменные взаимодействия. Вследствие этого величина T_C изменяется слабо.

При отжиге в атмосфере кислорода увеличивается избыток δ кислорода и состав записывается обыч-

но в виде $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-z}\text{O}_{3+\delta}$, а должен записываться в виде [46]



Из концентраций $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ (см. таблицу), определенных методом титрования, следуют значения $\delta = 0.046, 0.037, 0.015$ соответственно для $x = 0.05, 0.10, 0.15$. Феноменологически результаты можно приписать уменьшению фактора толерантности t [10] или увеличению дисперсии σ^2 ионных радиусов А-подрешетки [11]. Удивительно, что увеличение δ на 1.5% уменьшает T_C на 70–80 К (см. таблицу). По-видимому, при таком подходе в выражении для $T_C(\sigma^2)$ необходимо учитывать и искажения в марганцевой подрешетке.

По-видимому, физической причиной изменений T_C является то, что вакансии марганца разрывают цепь переноса носителей $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ и приводят к фазовому расслоению. Отжиг в кислороде и дефицит марганца способствуют увеличению концентрации и размера кластеров. Большая часть носителей локализована в кластерах и исключена из обменного взаимодействия. Образец представляет как бы слабелегированное соединение с вкрапленными в него кластерами. Можно предположить, что в образцах с дефицитом марганца носители в кластерах локализованы в более глубокой энергетической яме, чем поляроны в стехиометрических образцах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x \approx 1/3$. Поэтому кластеры не могут создавать проводящую цепь при приближении к T_C ; только в сильном магнитном поле виден некоторый аналог перехода типа неметалл–металл (см. рис. 1).

На рис. 10 приведены полевые зависимости намагниченности при $T = 2$ К для образцов $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$. Кривые намагничивания $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_3$ имеют обычный гистерезисный для манганитов вид с $H_c = 0.006$ Тл и слабо зависят от охлаждения в режимах ZFC или FC. Экстраполированное значение эффективного момента на ион марганца $\mu_{eff} = 3.7\mu_B$ в поле 5 Тл при 2 К близко к ожидаемому значению $\mu_{eff} = 3.64\mu_B$ для $x = 0.15$ при угле склона $\theta \approx 90^\circ$. Кривые намагничивания для $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3+\delta}$ в ZFC-режиме имеют необычный вид. Первоначальная кривая намагничивания (светлые символы на рис. 10) проходит ниже и вне петли гистерезиса, которая устанавливается после измерений в поле от 5 Тл до -5 Тл. Намагниченность возрастает с увеличением напряженности магнитного поля и не принимает своего первоначального значения при повторном намагничивании. В режиме FC кривая намагничивания имеет обыч-

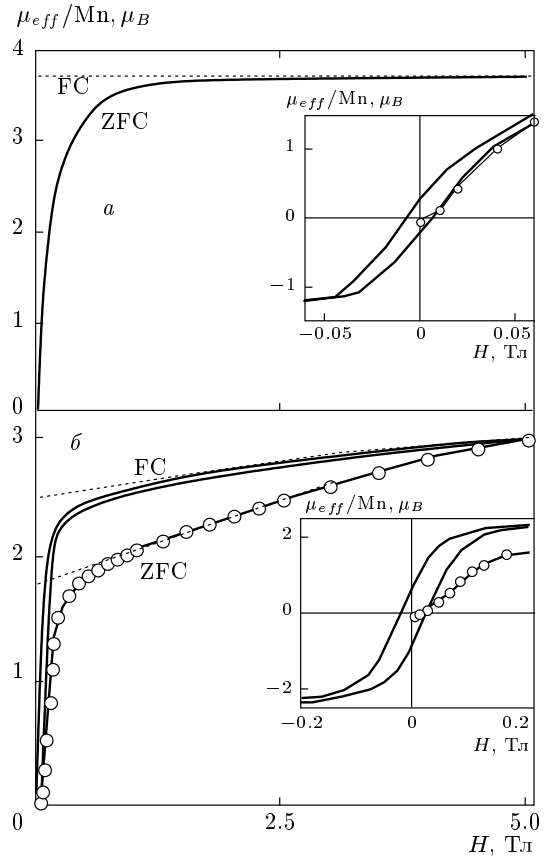


Рис. 10. Полевые зависимости намагниченности $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_3$ (а) и $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+\delta}$ (б) при $T = 2$ К. Вставки — петли гистерезиса

ный вид симметричной петли гистерезиса. Значение эффективного момента увеличивается в режиме FC, но оно остается меньше теоретического примерно на $0.8\mu_B$ в поле 5 Тл при 2 К. Невозвратный характер поведения намагниченности $M(H)$ согласуется с поведением $\rho(H)$ (см. вставку на рис. 2). Такое поведение намагниченности наблюдалось в дырочном $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ [48] и электронном $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_3$ манганитах, где $\text{R} \equiv \text{Cr}, \text{Ru}$ [19].

Уменьшение μ_{eff} приблизительно в два раза (от $3.6\mu_B$ до $1.8\mu_B$) и увеличение в магнитном поле до $\mu_{eff} \approx 3\mu_B$ согласуются с предположением о локализации носителей в кластерах и с превращением образца в скошенный антиферромагнетик с $\theta < 90^\circ$. Намагниченность в магнитном поле увеличивается за счет намагничивания как кластеров, так и скошенного антиферромагнетика. Учитывая механизм магнитосопротивления, невозвратный характер за-

висимостей $M(H)$ и $\rho(H)$ (см. вставку на рис. 2), можно заключить, что часть мелких кластеров в магнитном поле объединяется в более крупные, а не уменьшается до исходных размеров после уменьшения магнитного поля. На низкое значение μ_{eff} для $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3+\delta}$ по сравнению с $\mu_{eff} = 3.7\mu_B$ для $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ могут влиять два фактора: уменьшение угла скоса и уменьшение намагниченности матрицы вследствие локализации носителей в кластерах.

Увеличение размеров кластеров в магнитном поле согласуется с непрерывным спин-флоп-переходом (a progressive spin-flop transition), обнаруженным в монокристаллах $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{MnO}_3$ в экспериментах по упругому рассеянию нейтронов в магнитном поле [49]. В $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.08-0.12$) носители локализованы в металлических ФМ-нанокластерах и находятся в так называемой модулированной скошенной АФМ-структуре [49]. Кластеры не свободны, сильно связаны (коррелированы) с АФМ-матрицей и определенным образом ориентированы относительно кристаллографических осей. Магнитные моменты \mathbf{m}_{cl} кластеров в монокристаллах $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ при $H = 0$ направлены перпендикулярно оси антиферромагнетизма c . Когда магнитное поле \mathbf{H} перпендикулярно оси c (параллельно \mathbf{m}_{cl}), магнитные моменты кластеров в магнитном поле не меняются и размеры кластеров не увеличиваются. Когда поле параллельно оси c (перпендикулярно \mathbf{m}_{cl}), магнитные моменты кластеров стремятся выстроиться вдоль магнитного поля, захватывая соседние ионы Mn, что соответствует увеличению размера кластеров [49]. В монокристалле это приводит к анизотропии магнитосопротивления, обнаруженной в $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ [50]. Когда все кластеры выстраиваются вдоль магнитного поля, магнитосопротивление не будет зависеть от магнитного поля. Такое поведение магнитосопротивления предсказано в работе [22].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние дефицита марганца и избытка кислорода на магнитные и магнитотранспортные свойства слабелегированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-z}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, z = 0-0.03$). Дефицит марганца в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$ не влияет существенно на их магнитные (T_C , магнитный момент) и электри-

ческие свойства при $\delta \approx 0$. Отжиг в кислороде увеличивает избыток δ кислорода и соотношение $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ выше порога протекания, существенно изменяет кристаллическую структуру образцов, их магнитные и электрические свойства, уменьшает T_C на 35–75 К. Однако образец не переходит в металлическое состояние, остается полупроводником с высокой чувствительностью к магнитному полю — электросопротивление уменьшается более чем в 10^4 раз в поле 9 Тл. Парамагнитная восприимчивость показывает, что ближний порядок сохраняется до температур, значительно превышающих температуру спинового упорядочения. Сильное отклонение от закона Кюри–Вейса, нелинейная зависимость намагниченности от магнитного поля ниже $T^* \approx 300$ К при температурах, в три раза превышающих T_C , сигнализируют о появлении конкуренции между парамагнитными и формируемися магнитными кластерами. Из магнитных измерений оценены размеры (10–20 Å) суперпарамагнитных кластеров в парамагнитной области, увеличивающиеся с понижением температуры. Увеличение размера магнитных неоднородностей объясняется объединением поляронов в более крупные кластеры из-за выигрыша в обменной энергии и упругих напряжений в решетке ниже $T^* \approx 300$ К порядка T_C для манганитов с $x = 1/3$. Результаты показывают существование аналога температуры Гриффитса.

Электрические и магнитотранспортные свойства обсуждаются в модели фазового расслоения. Температурная зависимость электросопротивления описывается законом Эфроса–Шкловского и объясняется туннелированием носителей между локализованными состояниями в магнитном поле, а магнитосопротивление — увеличением их размеров в магнитном поле. Из измерений электросопротивления в магнитных полях вычислены температурные и полевые зависимости размеров локализованных состояний и проведено сравнение их с моделью фазового расслоения. Определенные из магнитотранспортных свойств закономерности изменения размеров кластеров от температуры и напряженности магнитного поля удовлетворительно описываются в модели фазового расслоения на металлические капли малого радиуса в диэлектрической парамагнитной и АФМ-матрицах.

Отжиг в кислороде приводит к увеличению концентрации вакансий в катионной подрешетке. Дефицит марганца и отжиг в кислороде увеличивают концентрацию ионов Mn^{+4} выше порога перколяции. Вакансии марганца разрывают цепочку Mn–O–Mn передачи носителей и способствуют

возникновению кластеров. Носители локализируются в кластерах вблизи катионных вакансий, уменьшая энергию двойного обмена и T_C . Близость концентрации ионов Mn^{+4} к порогу перколяции приводит к сильным изменениям электросопротивления в магнитном поле.

Работа выполнена в рамках Программы научного сотрудничества УрО РАН и ДВО РАН (проект 12-С-2-1026). Авторы благодарны А. В. Королеву за проведение измерений и Н. Г. Молчановой за химический анализ образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996); Письма в ЖЭТФ **6**, 484 (1967).
2. A. Moreo, S. Yunoki, and E. Dagotto, Science **283**, 2034 (1999).
3. E. Dagotto, New J. Phys. **7**, 67 (2005).
4. Y. Tokura, Rep. Prog. Phys. **69**, 797 (2006).
5. J. Burgu, M. Mayr, V. Martin-Mayor et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 277202 (2001).
6. R. B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
7. Н. А. Бабушкина, Е. А. Чистотина, К. И. Кугель и др., ФТТ **45**, 480 (2003); N. N. Loshkareva, E. V. Mostovshchikova, N. I. Solin et al., Europhys. Lett. **76**, 933 (2006); Н. И. Солин, ЖЭТФ **128**, 623 (2005); С. Не, М. А. Торija, J. Wu et al., Phys. Rev. B **76**, 014401 (2007); J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel et al., Nature **386**, 256 (1997); T. W. Eom, Y. H. Hyun, J. S. Park et al., Appl. Phys. Lett. **94**, 152502 (2009); J. Deisenhofer, D. Braak, H. A. Krug von Nidda et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 257202 (2005).
8. Pengcheng Dai, J. A. Fernandez Baca, N. Wakabayashi et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 2553 (2000).
9. J. Wu, J. W. Lynn, C. J. Glinka et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 037201 (2005).
10. Н. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 914 (1995); J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. Garcia et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 3392 (1996).
11. L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, Phys. Rev. B **54**, R15622 (1996); A. Maignan, C. Martin, G. Van Tendeloo et al., Phys. Rev. B **60**, 15214 (1999).
12. E. L. Nagaev, Phys. Lett. **218**, 367 (1996).
13. I. Kim, J. Dho, and S. Lee, Phys. Rev. B **62**, 5674 (2000).
14. H. L. Ju, J. Copalakrishnan, J. L. Peng et al., Phys. Rev. B **51**, 6143 (1995).
15. Ю. М. Байков, Е. И. Никулин, Ю. П. Степанов, ФТТ **50**, 1448 (2008).
16. S. V. Trukhanov, N. V. Kasper, I. O. Troyanchuk et al., J. Sol. St. Chem. **169**, 85 (2002); S. V. Trukhanov, L. S. Lobanovski, M. V. Bushinsky et al., J. Phys.: Condens. Matter **15**, 1783 (2003).
17. S. Hébert, B. Wang, A. Maignan et al., Sol. St. Comm. **125**, 295 (2003).
18. A. K. Pramanik and A. Banerjee, Phys. Rev. B **81**, 024431 (2010).
19. R. Ganguly, M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 9039 (2002).
20. H. F. Li, Y. Su, J. Persson et al., J. Phys.: Condens. Matter **19**, 016003 (2007).
21. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
22. М. Ю. Каган, А. В. Кlapтсов, I. V. Brodsky et al., J. Phys. A **36**, 9155 (2003); A. L. Rakhmanov, K. I. Kugel, Ya. M. Blanter et al., Phys. Rev. B **63**, 174424 (2001); А. О. Сбойчаков, А. Л. Рахманов, К. И. Кугель и др., ЖЭТФ **122**, 869 (2002); К. И. Кугель, А. Л. Рахманов, А. О. Сбойчаков и др., ЖЭТФ **125**, 648 (2004).
23. С. М. Varma, Phys. Rev. B **54**, 7328 (1996).
24. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
25. J. Zhang and B. I. Shklovskii, Phys. Rev. B **70**, 115317 (2004).
26. B. Dabrowski, X. R. Dybzinski, Z. Bukowski et al., J. Sol. St. Chem. **146**, 448 (1999).
27. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
28. J. Alonso, E. Herrero, J. M. González-Calbet et al., Phys. Rev. B **62**, 11328 (2000).
29. Н. И. Солин, Письма в ЖЭТФ **91**, 6275 (2010).
30. Н. И. Солин, ЖЭТФ **141**, 109 (2012).
31. Н. И. Солин, С. В. Наумов, Т. И. Арбузова и др., ФТТ **50**, 1831 (2008).

32. C. Magen, P. A. Algarabel, L. Morellon et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 167201 (2006).
33. L. Ghivelder, I. Abrego Castillo, M. A. Gusmao et al., *Phys. Rev. B* **60**, 12184 (1999).
34. D. N. H. Nam, K. Jonason, P. Nordblad et al., *Phys. Rev. B* **59**, 4189 (1996).
35. B. Martínez, V. Laukhin, J. Fontcuberta et al., *Phys. Rev. B* **66**, 054436 (2002).
36. M. Pissas, I. Margiolaki, G. Papavassiliou et al., *Phys. Rev. B* **72**, 064425 (2005).
37. J. E. Greedan, N. P. Raju, A. Maignan et al., *Phys. Rev. B* **54**, 7189 (1996).
38. C. P. Bean, *J. Appl. Phys.* **26**, 1381 (1955); C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, 120S (1955).
39. V. Markovich, I. Fita, R. Puzniak et al., *Phys. Rev. B* **66**, 094409 (2002); V. Markovich, E. Rozenberg, A. I. Shames et al., *Phys. Rev. B* **65**, 144402 (2002).
40. I. G. Deac, J. F. Mitchell, and P. Schiffer, *Phys. Rev. B* **63**, 172408 (2002).
41. P. A. Algarabel, J. M. De Teresa, J. Blasco et al., *Phys. Rev. B* **67**, 134402 (2003).
42. P. Sheng, B. Abeles, and Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973); J. S. Helman and B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1429 (1976); S. Sankar, A. E. Berkowitz, and D. J. Smith, *Phys. Rev. B* **62**, 14273 (2000).
43. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Yoichi Ando, *Phys. Rev. B* **71**, 134414 (2005).
44. R. Laiho, K. G. Lisunov, E. Lähderanta et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 10291 (2006).
45. L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martínez, and X. Obradors, *Phys. Rev. B* **58**, R14697 (1998).
46. J. A. M. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, R. B. Helmholdt, and H. W. Zandbergen, *J. Sol. St. Chem.* **110**, 100 (1994); J. A. M. Van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, *J. Sol. St. Chem.* **110**, 106 (1994).
47. R. Shiozaki, K. Takenaka, Y. Savaki, and S. Sugai, *Phys. Rev. B* **63**, 184419 (2001).
48. A. Maignan, C. Simon, V. Caignaert, and B. Raveau, *J. Magn. Magn. Mater.* **152**, L5 (1996).
49. P. Kober-Lehouelleur, F. Moussa, M. Hennion et al., *Phys. Rev. B* **70**, 144409 (2004).
50. Н. И. Солин, В. А. Казанцев, Л. Д. Фальковская, С. В. Наумов, *ФТТ* **47**, 1826 (2005).