

Зарядовая сегрегация и неоднородное магнитное состояние при донорном и акцепторном легировании LaMnO_3

© Н.Н. Лошкарева, А.В. Королев, Т.И. Арбузова, Н.И. Солин, Н.А. Виглин, И.Б. Смоляк, Н.Г. Бебенин, Ю.П. Сухоруков, С.В. Наумов, Н.В. Костромитина, А.М. Балбашов

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия
E-mail: loshkareva@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 11 декабря 2001 г.)

При комплексном исследовании магнитных, электрических, оптических и ЭПР-свойств монокристаллов манганита LaMnO_3 , легированных донорами (7% at. Ce) и акцепторами (7% at. Sr), обнаружено, что во всех случаях кроме нелегированного LaMnO_3 имеет место зарядовая сегрегация, связанная с крупномасштабными флуктуациями кристаллического потенциала, а магнитные свойства обусловлены наличием в матрице скошенной магнитной структурой включений ферромагнитной фазы и локализованных феррионов.

Работа поддержана грантом INTAS-97-30253 и частично проектом Российского фонда фундаментальных исследований № 00-02-17544.

Одной из существенных особенностей сильно корелированных систем, в частности, манганитов с колоссальным магнетосопротивлением (КМС), является тенденция к фазовому расслоению [1–4]. Первоначально предполагалась, что в слабо легированных манганитах в изолирующей антиферромагнитной матрице существуют металлические ферромагнитные капли. В настоящее время ясно, что реальная картина разделения фаз является более сложной. Следует различать два взаимосвязанных аспекта этой проблемы. Первый — электронный — связан с наличием зарядовой сегрегации, т.е. металлических капель в диэлектрической матрице, второй — магнитный — с характером магнитного состояния, которое приписывается или однородной скошенной магнитной структуре, или магнитодвухфазному состоянию. Обоснованные выводы могут быть сделаны лишь при комплексном подходе к изучению манганитов.

Влияние слабого легирования стронцием (до $x < 0.17$) на свойства LaMnO_3 довольно хорошо изучено (см., например, [5]). Влияние церия, который может проявлять валентность +4 и, следовательно, быть донором, изучалось ранее только при больших уровнях легирования ($x > 0.3$) [6] или при малых добавках Ce в манганит оптимального состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.33}\text{Ce}_{0.07}\text{MnO}_3$ [7]. В настоящей работе в рамках комплексного подхода изучаются монокристаллы LaMnO_3 , легированные 7% at. ионы Ce или Sr. Сопоставляются результаты измерений намагниченности, сопротивления (на постоянном токе и в СВЧ диапазоне), ЭПР и поглощения света в инфракрасном ИК диапазоне длин волн. Поглощение света используется в качестве „квазилокального“ метода в приложении к системам с зарядовыми сегрегациями. „Квазилокальность“ основана на различии оптических откликов от проводящих областей и изолирующей матрицы [8,9].

1. Образцы и экспериментальные методики

Монокристаллы LaMnO_3 (LMO), $\text{La}_{0.93}\text{Ce}_{0.07}\text{MnO}_3$ (LCar), $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ (LS) выращены методом плавающей зоны с радиационным нагревом [10] в атмосфере аргона; кристалл $\text{La}_{0.93}\text{Ce}_{0.07}\text{MnO}_3$ (LCai) выращен на воздухе. Рентгеновские дифракционные исследования показали однофазность монокристаллов. Параметры орторомбической кристаллической решетки (P_{bmm} -структура) и объем ячейки кристаллов приведены в таблице.

Магнитные измерения в постоянных ($H \leq 50$ кОе) и переменных магнитных полях в широкой области температур $T = 2-600$ К проведены в центре магнитометрии Института физики металлов УрО РАН на свид-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design), на магнитных весах Фарадея и вибрационном магнитометре. Необходимость учета значительной магнитной анизотропии и двойниковой структуры монокристаллов привела к следующим особенностям в проведении эксперимента. В магнитоупорядоченном состоянии измерения кривых намагничивания $M(H)$ выполнены на незакрепленных образцах, так что магнитное поле H всегда было направлено по оси легкого намагничивания. Далее приводятся данные для монокристаллических образцов, имеющих наиболее высокий уровень намагниченности, для которых кривые $M(H)$ практически совпадают с кривыми для порошковых образцов, приготовленных путем размола фрагментов изучаемых монокристаллов. Проведенная процедура отбора образцов позволяет свести к минимуму влияния двойниковой структуры монокристаллов на результаты экспериментов. Эксперименты на порошках показывают отсутствие сильных флуктуаций состава от образца к образцу.

Температурная зависимость электросопротивления на постоянном токе измерялась четырехконтактным методом. Электросопротивление на СВЧ (9.2 GHz) исследо-

Структурные, магнитные и электрические параметры монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где $\text{A} = \text{Ce}, \text{Sr}, x = 0, 0.07$

Соединение	LaMnO_3	$\text{La}_{0.93}\text{Ce}_{0.07}\text{MnO}_3$ (Ar)	$\text{La}_{0.93}\text{Ce}_{0.07}\text{MnO}_3$ (воздух)	$\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$
$a, \text{Å}$	5.722 ± 0.002	5.727 ± 0.002	5.722 ± 0.002	5.600 ± 0.002
$b, \text{Å}$	5.536	5.534	5.531	5.549
$c, \text{Å}$	7.712	7.705	7.703	7.753
Объем ячейки, Å^3	244.3	244.2	243.8	240.9
T_C, K	133	131	132	122
$H_c (T = 2) \text{K}, \text{kOe}$	1.9	2.0	2.1	1.74
M_S при 2 K ($H = 0$), emu/g	6.58	4.66	4.30	44.75
M_S/M_0	0.073	0.049	0.045	0.473
θ, K	84	76	76	O'–141
$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}, \mu_B$	6.49	4.98	6.55	O–236
$\mu_{\text{eff}}^{\text{theor}}, \mu_B$	4.90	4.98	4.98	O'–7.21
E_a, eV	0.26	0.29	0.28	O–6.39

валось при помещении образца в пучность электрического поля [11].

Измерения магнитного резонанса проводились на стандартном спектрометре ERS-231 в X-диапазоне (3 см).

Для изучения спектров поглощения в области энергий 0.09–0.9 eV использовался автоматизированный спектрометр ИКС-21.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Магнитные свойства. На рис. 1 представлены полевые зависимости намагниченности кристаллов, измеренные при 2 K при уменьшении магнитного поля от максимальной величины $H = 50 \text{ kOe}$. Для кристаллов LMO, LCaг и LCai наблюдается линейная зависимость $M(H)$ с малыми величинами спонтанной намагниченности M_S (см. таблицу), причем для легированных церием кристаллов величина спонтанной намагниченности меньше, чем для чистого LaMnO_3 . Такой вид зависимости $M(H)$ и малая величина спонтанного момента характерны как для слабого ферромагнетика (ФМ) [12], так и для антиферромагнетика (АФМ) с включениями ферромагнитной фазы или с локализованными магнитными поляронами (ферронами), как в EuTe [13]. Для кристалла, легированного Sr, полевая зависимость намагниченности $M(H)$ заметно отклоняется от линейной, а величина спонтанной намагниченности на порядок выше, чем для LMO, LCaг и LCai, что вряд ли можно объяснить слабым ферромагнетизмом Дзялошинского [14]. Магнитооптический эффект Керра, связанный с ферромагнитным вкладом [15], также на порядок выше в LS, чем в LCai.

В температурной зависимости действительной части динамической магнитной восприимчивости (χ'_{ac}) всех кристаллов имеется узкий (шириной 1–2 K) пик. При измерениях температурной зависимости статической

восприимчивости образцов LMO, LCai и LCai в постоянном магнитном поле $H = 250 \text{ Oe}$ в области 120–140 K обнаружен рост восприимчивости χ при охлаждении кристаллов, связанный, очевидно, с появлением спонтанной намагниченности. Положение точки перегиба на кривой $\chi(H)$ практически совпадает с температурой, при которой наблюдается максимум χ'_{ac} , поэтому данную температуру можно отождествить с температурой Кюри T_C . Значения T_C для исследованных образцов приведены в таблице.

На кривых температурной зависимости намагниченности для образцов LMO, LCaг и LCai, снятых в поле $H = 50 \text{ kOe}$ (рис. 2), имеются изломы. Эти особенности связаны с переходом из парамагнитного в антиферромагнитное состояние, поскольку в ферромагнетиках зависимость $M(T)$ в сильном магнитном поле является плавной. Следовательно, температуру, при которой наблюдается указанный излом, можно считать температурой Нееля T_N . Для кристалла LS на кривой $M(T, H = 50 \text{ kOe})$ изломы не видны и вид температур-

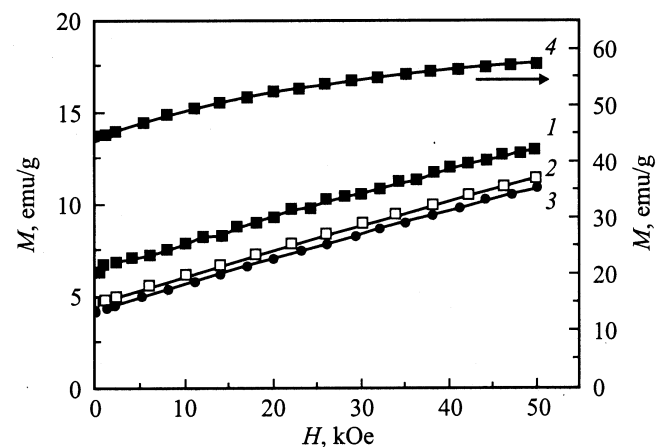


Рис. 1. Зависимости намагниченности от магнитного поля при $T = 2 \text{ K}$: 1 — LMO, 2 — LCaг, 3 — Cai, 4 — LS.

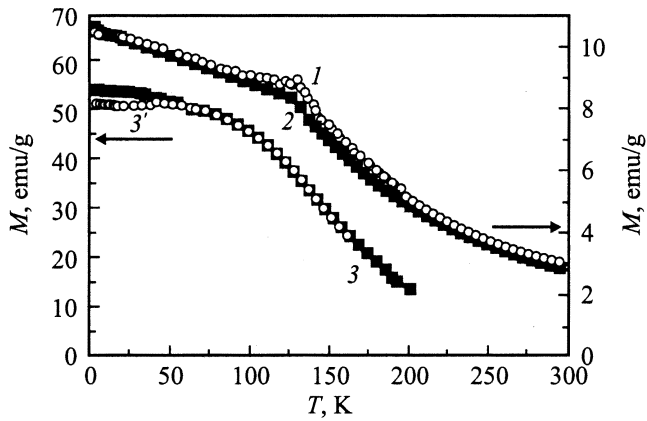


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле $H = 50 \text{ kOe}$: 1 — LMO, 2 — LCaI, 3, 3' — LS; охлаждение в поле и без поля соответственно.

ной зависимости намагниченности типичен для ферромагнетика.

В слабых (порядка 100 Oe) магнитных полях кривые $M(T)$ для монокристаллов LCaI и LS, измеренные при охлаждении в поле (FC) и без поля (ZFC), различаются весьма сильно (рис. 3). Кривые намагниченности для нелегированного LMO и LCaI (на рис. 2 не показаны) подобны кривым для LCaI. Для LS разница между FC- и ZFC-намагниченностью уменьшается при увеличении температуры до T_C плавно, а для LCaI вблизи T_C эта разница уменьшается резко. Для LCaI пик намагниченности вблизи T_C при охлаждении в поле 100 Oe отсутствует, а для LS пик сохраняется вплоть до полей порядка 5 kOe . Заметим, что максимум намагниченности в магнитном поле 2 Oe наблюдался в $\text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{MnO}_3$ [16]. Кривые FC- и ZFC-намагниченности для кристаллов, легированных Ce, похожи на аналогичные зависимости для манганита $\text{Ca}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{MnO}_3$ в поле 10 Oe , полученные в работе [17]. В этой работе манганиты $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ с $0 < x \leq 0.12$ рассматривались при низких температурах и в слабом магнитном поле как кластерные стекла.

Различие кривых $M(T)$, полученных при охлаждении в отсутствие магнитного поля и при охлаждении в поле, довольно часто наблюдается в манганитах и объясняется магнитными неоднородностями (см., например, [18]). Чем выше значение приложенного поля, тем меньше температурный диапазон, в котором существует указанное различие. Для кристалла LS в магнитном поле 50 kOe различие между FC- и ZFC-кривыми имеет место при $T < 50 \text{ K}$ (рис. 2).

Все исследованные манганиты имеют довольно широкую петлю гистерезиса при $T = 2 \text{ K}$. Значения коэрцитивной силы при $T = 2 \text{ K}$ представлены в таблице. Коэрцитивная сила H_c кристалла LS при уменьшении температуры растет монотонно (рис. 4). Для остальных трех образцов наблюдаются две области резкого роста H_c : вблизи T_C и в области низких ($T < 20\text{--}30 \text{ K}$) температур. Рост H_c при низких температурах аналогичен росту коэрцитивной силы для магнитнеоднородных

манганитов $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ с различным дефицитом по кислороду [19] и для материалов с ферромагнитными зернами в неферромагнитной матрице [20], в которых зависимость $H_c(T)$ связывалась с состоянием кластерного стекла.

Рассмотрим магнитные свойства исследуемых манганитов в парамагнитной области температур. Парамагнитная восприимчивость кристалла LCaI при температурах $T > 290 \text{ K}$ следует закону Кюри-Вейсса $\chi = N\mu_{\text{eff}}^2/3k_B(T - \theta)$ с эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} = 4.98 \mu_B$ и парамагнитной температурой Кюри $\theta = 76 \text{ K}$ (рис. 5). Это означает, что спиновые корреля-

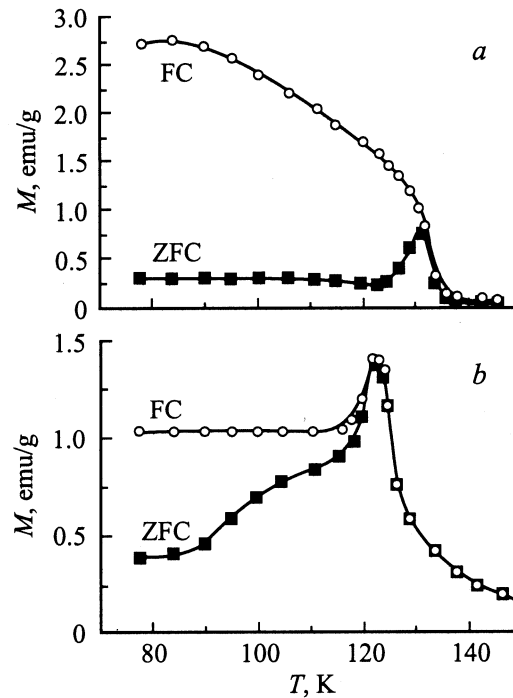


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 100 Oe для LCaI (a) и LS (b) при охлаждении в поле (FC) и без поля (ZFC).

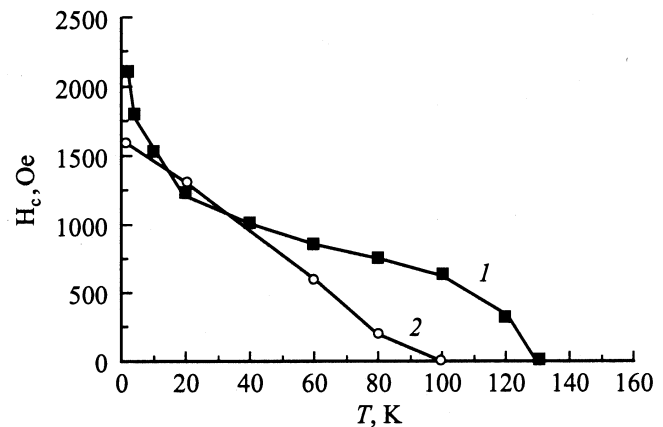


Рис. 4. Температурная зависимость коэрцитивной силы для LCaI (1) и LS (2).

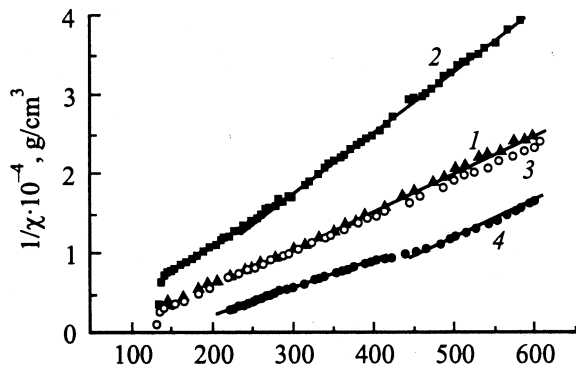


Рис. 5. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости в поле $H = 2.65$ kOe: 1 — LMO, 2 — LCa, 3 — LCa, 4 — LS.

ции, обуславливающие ближний порядок, сохраняются до $T \approx 290$ K, значительно превышающей температуру магнитного фазового перехода. Теоретическая величина μ_{eff} рассчитана при учете только спиновых моментов $\mu_{\text{eff}} = g\mu_B \sqrt{S(S+1)}$. При расчетах предполагалось, что при легировании церием возникают ионы Mn^{2+} ($S = 5/2$), а легирование стронцием сопровождается появлением ионов Mn^{4+} ($S = 2$). Совпадение экспериментального и теоретического значений эффективного магнитного момента и независимость магнитной восприимчивости от величины приложенного поля указывают на чисто парамагнитное состояние магнитных ионов в области температур $T > 290$ K. Хотя парамагнитная температура Кюри меньше T_N , однако $\theta > 0$, что свидетельствует о суперпозиции ферромагнитного и антиферромагнитного вкладов. Заметим, что парамагнитная температура Кюри положительна для всех кристаллов (см. таблицу), что является результатом сильного ФМ обмена в плоскости ab ($J_1 = 0.83$ meV) при слабом АФМ обмене вдоль оси c ($J_2 = -0.58$ meV) [21]. Оценки по теории молекулярного поля с помощью значений J_1 и J_2 дают величину $\theta = 100$ K.

Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} для LCa и LMO практически совпадают. Эффективный момент для этих кристаллов значительно превышает теоретическую величину μ_{eff} (см. таблицу). Можно полагать, что спиновые корреляции между магнитными ионами марганца сохраняются по крайней мере до $T = 600$ K.

Зависимость $\chi^{-1}(T)$ для кристалла, легированного стронцием, отличается от кривых для LMO, LCa и LCa ярко выраженным изломом при 480 K (рис. 5). В области температур $380 < T < 450$ K восприимчивость зависит от величины магнитного поля. По-видимому, вблизи $T = 480$ K происходит структурный переход из высокотемпературной слабо искаженной орторомбической (псевдокубической) фазы O в сильно искаженную орторомбическую (ян-теллеровскую) фазу O'. Аномалии восприимчивости при таком структурном переходе наблюдались для других концентраций стронция в [22]. Для чистого LMO аналогичный структурный переход

наблюдается при 750 K [22,23]. Величина эффективного магнитного момента в O'-фазе LS, определенная из наклона $\chi^{-1}(T)$ в диапазоне температур $200 < T < 380$ K, составляет $\mu_{\text{eff}} = 7.21 \mu_B$, что намного превосходит теоретическое значение $4.83 \mu_B$. В O-фазе величина эффективного магнитного момента меньше и близка к значениям μ_{eff} для LMO и LCa.

2.2. Электросопротивление на постоянном и переменном токе. Для всех изученных монокристаллов характерен полупроводниковый характер температурной зависимости электросопротивления ρ на постоянном токе (рис. 6, а). По знаку термоэдс все образцы при комнатной температуре являются полупроводниками p -типа. В случае монокристалла LMO зависимость $\rho(T)$ хорошо описывается экспоненциальной зависимостью $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$ с энергией активации $E_a = 0.26$ eV в широкой области изменения электросопротивления ($\rho = 10^2 - 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$); при комнатной температуре $\rho \approx 2 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Для легированных церием образцов значения электросопротивления на порядок выше, чем сопротивление чистого LaMnO_3 . При одном и том же содержании Ce сопротивление больше для кристалла, выращенного в аргоне, чем для кристалла,

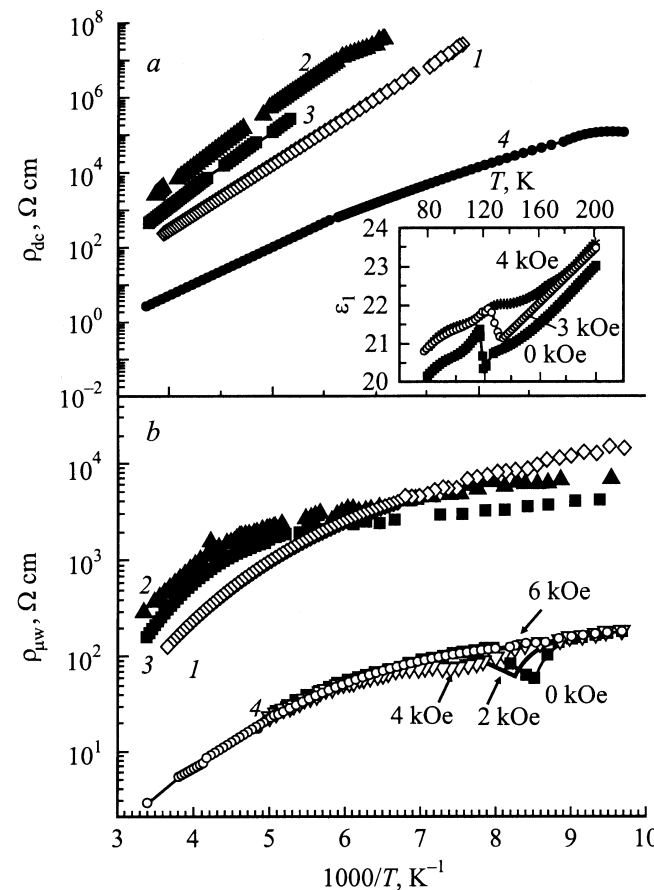


Рис. 6. Температурные зависимости электросопротивления на постоянном (а) и переменном токе (б): 1 — LMO, 2 — LCa, 3 — LCa, 4 — LS. На вставке — температурная зависимость диэлектрической проницаемости LS.

выращенного на воздухе. Экстраполяция линейных зависимостей $\lg \rho(1/T)$ для всех кристаллов от комнатных температур на область бесконечных температур ($1/T \rightarrow 0$) дает для предэкспоненциального множителя значения $\rho_0 = (1-3) \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{см}$, характерные для проводимости по делокализованным состояниям в случае моттовского неупорядоченного полупроводника [24]. Значения E_a вблизи комнатной температуры для всех кристаллов приведены в таблице.

Естественно предположить, что церий имеет валентность +4 и является донором. Увеличение сопротивления при легировании церием, вероятно, связано с частичной компенсацией акцепторов — катионных вакансий, которые имеются даже в чистом LaMnO_3 (см. раздел 2.3). Наибольшая компенсация достигается в монокристалле LCar. Можно предполагать, что при росте кристалла на воздухе (в кислородсодержащей атмосфере) образование большего числа вакансий по катионным подрешеткам (Mn^{4+} ионов) вероятней, чем в случае роста кристалла в Ag, поскольку по сравнению с воздухом атмосфера аргона является более восстановительной.

При дырочном легировании стронцием электросопротивление уменьшается (почти на 2 порядка при комнатной температуре) за счет уменьшения энергии активации при увеличении концентрации ионов Mn^{4+} .

Температурные зависимости микроволнового электросопротивления $\rho_{\mu\text{в}}$ на частоте 9.2 GHz для всех монокристаллов кроме LS (рис. 6, b) имеют монотонное поведение, аналогично поведению $\rho(T)$ на постоянном токе. Во всей исследованной области температур сопротивление на переменном токе ниже, чем на постоянном. Для LS, как видно из рис. 6, b, наблюдается аномалия микроволнового электросопротивления вблизи $T_C \approx 122$ K. В том же диапазоне температур наблюдается скачок действительной части диэлектрической проницаемости ε_1 (вставка на рис. 6, a). Приложение магнитного поля вызывает сдвиг аномалий $\rho_{\mu\text{в}}$ и ε_1 в область более высоких температур. В магнитном поле выше 6 kOe аномалии исчезают. Представленное на рис. 6, b температурное поведение сопротивления на переменном токе аналогично виду кривой $\rho(T)$ на постоянном токе для монокристаллов с большей концентрацией Sr, например $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ [25].

2.3. Оптическое поглощение в инфракрасном диапазоне. Изучение оптического поглощения в ИК диапазоне спектра, в котором проявляется взаимодействие света с носителями заряда, дает доказательства существования зарядовой сегрегации, т.е. скопления носителей заряда в отдельных областях кристалла, где проводимость носит металлический характер [8,15]. Этот вывод сделан на основе того, что появление квазидрудевского вклада в поглощении ниже температуры Кюри в спектрах поглощения манганитов, сопротивление которых имеет большую величину и температурную зависимость активационного типа, невозможно объяснить, если считать кристалл однородной диэлектрической средой.

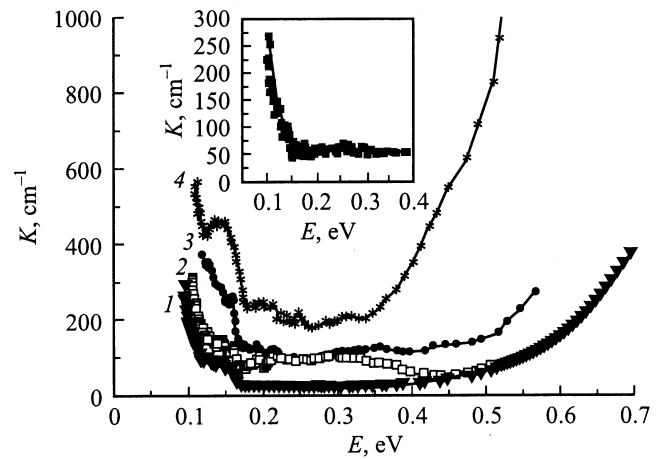


Рис. 7. Спектры поглощения при $T = 80$ K монокристаллов. 1 — LMO, 2 — LCar, 3 — LCai, 4 — LS. На вставке — разность спектров поглощения LCai при температурах 80 и 130 K.

Напротив, в предположении о наличии зарядовой сегрегации оптическое поглощение поликристаллов [8,26], монокристаллов [27] и монокристаллических пленок [9] различных манганитов получает естественное объяснение. Следует заметить, что широко используемые в литературе спектры оптической проводимости, полученные из спектров отражения обработкой по методу Крамерса–Кронига, малочувствительны к особенностям спектров слаболегированных манганитов в ИК диапазоне.

Как известно, по величине коэффициента поглощения в „окне прозрачности“ можно судить о чистоте полупроводникового монокристалла. Исследуемый монокристалл LaMnO_3 имеет довольно низкий коэффициент поглощения $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ при 293 и $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ при 80 K (рис. 7). При энергии 0.14 eV для LMO и других кристаллов имеется примесная полоса поглощения, которая обусловлена наличием ионов Mn^{4+} [9,27]. По сравнению с остальными исследуемыми кристаллами интенсивность этой полосы в LMO наименьшая. В спектрах поглощения кристаллов, легированных Ce, имеется дополнительная полоса при ~ 0.35 eV, возможно, обусловленная наличием ионов Mn^{2+} .

Важной особенностью кристалла LMO является монотонное увеличение пропускания света при охлаждении (рис. 8), что свидетельствует об уменьшении ИК поглощения вследствие „вымораживания“ носителей. Для легированных монокристаллов в области взаимодействия света с носителями заряда ситуация иная: пропускание света кристаллами LCar, LCai и LS уменьшается при охлаждении ниже T_C . В действительности это уменьшение начинается при более высоких температурах, но ниже T_C оно происходит более резко. Разность спектров поглощения LCai, измеренных при температурах 80 и 130 K (вставка на рис. 7), свидетельствует о появлении дополнительного поглощения, которое растет при уменьшении энергии, т.е. является квазидрудевским.

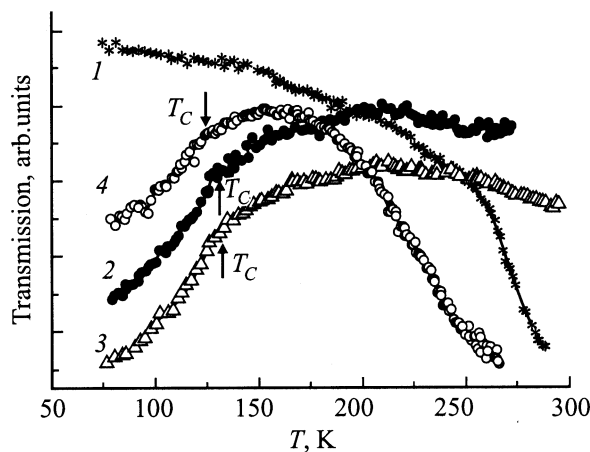


Рис. 8. Температурная зависимость пропускания при энергии 0.14 eV монокристаллов: 1 — LMO, 2 — LCaг, 3 — LCaи, 4 — LS. Данные для разных составов приведены в разных масштабах.

Именно квазидрудевским (металлическим) вкладом обусловлено уменьшение пропускания света при охлаждении ниже T_C . Появление металлического вклада в пропускании света кристаллами, электросопротивление которых достигает $10^8 \Omega \cdot \text{см}$ при 120 K, может быть объяснено только тем, что носители заряда концентрируются в высокопроводящих областях (каплях).

2.4. Электронный парамагнитный резонанс. Ответственным за сигнал магнитного резонанса в LaMnO_3 является ион Mn^{3+} [28]. Замена лантана стронцием, а также создание дефектов по катионам при росте кристалла на воздухе, приводит к появлению ионов Mn^{4+} . При замещении La^{3+} на Ce^{4+} могут появиться ионы Mn^{2+} , имеющие существенно больший атомный радиус, чем трехвалентный ион. Все упомянутые ионы марганца обладают магнитным моментом и каждый из них имеет сигналы магнитного резонанса с различными параметрами [29,30]. Однако в манганитах лантана сигналы магнитного резонанса от ионов с различной валентностью не разделяются и в парамагнитной области имеется только одна линия [29]. Ширина этой линии определяется, с одной стороны, обменным взаимодействием (сужение линии), а с другой стороны, наличием локальных полей и искажений, например, типа Яна-Теллера, и антисимметричным взаимодействием между ионами типа Дзялошинского–Мория (уширение и анизотропия ширины линии) [31]. Согласно литературным данным, резонансная линия $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ сужается с ростом концентрации стронция [31]. Этот факт можно интерпретировать, как увеличение обменного взаимодействия между ионами марганца в результате увеличения концентрации ионов Mn^{4+} . Одновременно происходит изменение параметров кристаллической структуры [5].

На рис. 9 приведена зависимость ширины резонансной линии ΔH_{pp} от температуры. Для образцов LMO, LCaи

и LCaг ширина линии в парамагнитной области слабо зависит от температуры. Легирование церием приводит к возрастанию ΔH_{pp} , причем в наиболее компенсированном образце LCaг ширина линии максимальна.

Для образца LS, обладающего большой спонтанной намагниченностью, величина ΔH_{pp} меньше, чем в других образцах при $T < 300$ K и характеризуется сильным ростом ширины линии при увеличении температуры. Аналогичные зависимости ранее наблюдались в [30,31]. В [30] отмечалось, что ширина линии ЭПР в $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_{3+y}$ пропорциональна проводимости, которая описывается выражением $\sigma(T) \propto 1/T \exp(-E_\sigma/k_B T)$ для прыжков малых поляронов. В нашем случае ΔH_{pp} кристалла LS в интервале температур 170–300 K можно описать зависимостью вида $\Delta H_{pp}(T) = A \exp(-E_{pp}/k_B T)$, где энергия активации $E_{pp} = 0.20$ eV близка к энергии активации сопротивления $E_a = 0.18$ eV (см. таблицу). Можно предположить, что температурное изменение ΔH_{pp} в этом образце обусловлено спин-решеточной релаксацией, определяемой проводимостью дырок по делокализованным состояниям.

Кристалл LCaг имеет одну широкую линию (при 300 K ширина линии $\Delta H_{pp} \approx 3300$ Oe и резонансное поле $H_0 \approx 3700$ Oe) в диапазоне температур от 150 до 400 K, которая ниже 150 K начинает уширяться и при $T \approx 130$ K исчезает. В спектрах магнитного резонанса остальных кристаллов появляются дополнительные узкие линии; температурная зависимость ширины этих линий показана на рис. 9. Например, в спектре LCaи

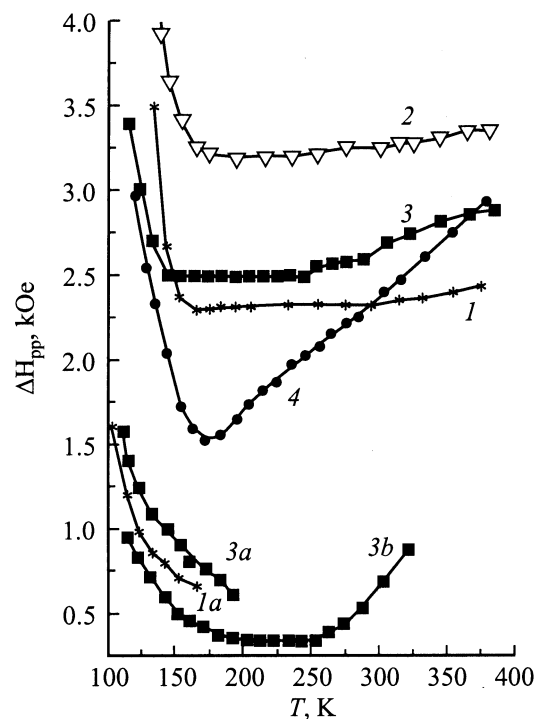


Рис. 9. Ширина линии ЭПР для монокристаллов: 1 — LMO, 2 — LCaг, 3 — LCaи, 4 — LS. 1a, 3a, 3b — дополнительные линии для LMO и LCaи.

помимо широкой линии (при 300 К ширина линии $\Delta H_{pp} \approx 2700$ и $H_0 \approx 3600$ Ое), также уширяющейся и исчезновением ниже 140 К, имеются еще две узкие линии, одна из которых появляется при температуре ниже 320 К, а вторая при температуре ниже 200 К. Появление дополнительных линий свидетельствует о магнитной неоднородности образцов. Можно предполагать, что такое состояние вызвано наличием областей с намагниченностью, существенно отличающейся от намагниченности матрицы, причем эти области обусловлены присутствием ионов Mn^{4+} .

3. Обсуждение результатов

3.1. Магнитное состояние $LaMnO_3$ и легированных кристаллов. Рассмотрим влияние легирования на магнитные свойства $LaMnO_3$ в области магнитного упорядочения. Как видно из таблицы, замещение лантана 7% ат. стронция приводит к довольно сильному изменению параметров кристаллической решетки по сравнению с нелегированным кристаллом, а в случае легирования церием параметры решетки изменяются слабо. Неизовалентное легирование приводит не только к изменению параметров решетки, но и к модификации обменного взаимодействия между ионами марганца за счет появления ионов Mn^{4+} .

Полевые и температурные зависимости намагниченности (рис. 1, 2) указывают на то, что кристалл ЛМО и легированные церием кристаллы являются антиферромагнетиками с небольшой спонтанной намагниченностью. Для монокристалла $LCaI$ результаты нейтронных экспериментов [32] указывают на антиферромагнитное состояние со структурой А-типа с обменным интегралом $J_2 = -0.46$ меВ, что несколько меньше по абсолютной величине, чем в $LaMnO_3$ [21], где $J_2 = -0.58$ меВ. Величина M_S составляет малую часть от максимальной намагниченности при ферромагнитном упорядочении магнитных ионов $M_0 = Ng\mu_B S$ в ЛМО и LC, здесь N — число спинов в 1 г вещества, g — фактор, μ_B — магнетон Бора, S — спиновый момент (см. таблицу). Кристаллическая структура допускает слабый ферромагнетизм Дзялошинского. Отношения M_S/M_0 для исследованных соединений сопоставимы с данными для известных антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом [12]. Уменьшение M_S при легировании церием может быть обусловлено уменьшением поля Дзялошинского из-за деформации кристаллической решетки при введении примеси. Однако приведенные выше результаты измерений магнитных свойств и ЭПР показывают, что магнитное состояние изученных кристаллов является неоднородным и, следовательно, взаимодействие Дзялошинского не является единственной причиной появления спонтанной намагниченности даже в номинально чистом $LaMnO_3$. Близость T_C и T_N в нашем случае может быть результатом различного изменения этих температур при легировании. Так, нейтронные данные [33,34] дают уменьшение T_N и увеличение T_C при легировании

$LaMnO_3$ ионами Ca и Sr, причем в области малых концентраций легирующего элемента T_N и T_C совпадают; например, для кристаллов, легированных Ca, это имеет место при $x \approx 0.07$.

Совокупность наших экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что в номинально чистом $LaMnO_3$ и в образцах, легированных церием, в антиферромагнитной матрице (возможно, со скошенной магнитной структурой) имеются, во-первых, включения ферромагнитной фазы, вероятно, связанной с образованием металлических капель, и, во-вторых, кластеры с большим магнитным моментом (локализованные ферроны [13]).

В образце LCar, где компенсация является наибольшей и, следовательно, концентрация ионов Mn^{4+} минимальна, эффективный момент близок к теоретическому (см. таблицу), а дополнительные линии в спектрах ЭПР отсутствуют. Поэтому можно полагать, что число кластеров и включений ферромагнитной фазы в LCar минимально. В LCaI число ионов Mn^{4+} больше, чем в LCar, поэтому можно предполагать и большее число кластеров и включений ФМ фазы.

В образце ЛМО величина эффективного магнитного момента существенно превышает теоретическое значение, в спектрах ЭПР присутствуют дополнительные линии, а металлические капли не наблюдаются. Отсюда следует, что в нелегированном $LaMnO_3$ локализованные ферроны присутствуют, а ферромагнитной фазы нет. Спонтанная намагниченность в этом случае определяется взаимодействием Дзялошинского и локализованными ферронами.

К сожалению, разделить вклады в M_S от ферронов, ферромагнитных областей и слабого ферромагнетизма не представляется возможным, так как поле Дзялошинского может сильно изменяться при введении примесей.

Для кристалла, легированного Sr, зависимость $M(H)$ отклоняется от линейной, а значение M_S/M_0 равно 0.47. При 2 К в магнитном поле 50 кОе намагниченность составляет более 50% от M_0 . Простейшее объяснение состоит в том, что кристалл представляет собой смесь ферро- и антиферромагнитных областей примерно равного объема; в магнитном поле происходит увеличение магнитного момента антиферромагнитных областей и рост объема, занятого ферромагнитной фазой. Данные экспериментов по нейтронному рассеянию, показывают, однако, что ситуация в слабо легированных манганитах может быть существенно более сложной. Согласно [33,34], магнитное состояние монокристаллов манганитов, легированных Sr и Ca, является „модулированной“ скошенной структурой: угол скоса в ФМ каплях существенно больше, чем в основной матрице, и зависит от концентрации носителей заряда. Например, в $La_{0.92}Ca_{0.08}MnO_3$ при $T = 15$ К спины внутри указанных областей отклоняются от совершенной АФМ структуры на угол 20° , а средний угол скоса, определенный из ядерных брэгговских пиков, равен 10° [33]. Средний угол скоса, определенный для кристалла $La_{0.94}Sr_{0.06}MnO_3$,

близкого по составу к нашему кристаллу LS, равен 13° [34], что соответствует $M_S/M_0 = 0.23$. В [33,34] предполагается, что существование модулированной скошенной структуры связано с зарядовой сегрегацией. Наши экспериментальные данные не позволяют сделать однозначных выводов о магнитном состоянии образца LS, хотя они и не противоречат интерпретации, предложенной в [33,34].

3.2. Неоднородное состояние электронной подсистемы. Основным результатом слабого легирования манганита церием на электрические свойства является частичная компенсация акцепторов донорами. Дырки (Mn^{4+}) имеются даже в чистом LMO за счет катионных вакансий, о чем свидетельствует примесная полоса при энергии 0.14 eV в спектрах поглощения (рис. 7). Заметим, что, по данным фотоэмиссионной спектроскопии для $La_{0.67}Ce_{0.33}MnO_3$ [35], валентность церия больше 3, но не равна 4, так что концентрация добавочных электронов меньше концентрации церия.

Прежде чем обсуждать природу зарядовых и магнитных неоднородностей в слабелегированных манганитах, отметим, что примеси, особенно при малом уровне легирования (7% at.), могут быть неравномерно распределены по образцу. Наши измерения различных образцов, вырезанных из одного кристалла, дали близкие результаты, так что исследованные манганиты можно считать макроскопически однородными. Это, однако, не означает отсутствие микронеоднородностей различных масштабов. В частности, может реализоваться зарядовая сегрегация, т.е. наличие в кристалле обогащенных носителями заряда областей, отделенных друг от друга. В ферромагнитном состоянии проводимость возрастает, и в диэлектрической матрице могут появиться металлические капли, не образующие односвязной области. В этом случае проводимость на постоянном токе при всех температурах имеет активационный характер. Образование областей, обогащенных носителями, возможно, происходит из-за скоплений заряженных примесей. Заметим, что для композитных сред, представляющих собой металлические наноразмерные частицы в диэлектрической матрице, зависимость $\rho(T)$ тоже носит активационный характер [36].

Появление аномалии в зависимостях $\rho_{\mu w}(T)$ и $\epsilon_1(T)$ вблизи $T_C = 122$ K (рис. 6) для кристалла LS можно объяснить переходом изолятор–металл в каплях. Приложение магнитного поля вызывает смещение температуры аномалии в область более высоких температур. Как известно, в монокристаллах манганитов с переходом металл–диэлектрик вблизи температуры Кюри наблюдается пик сопротивления, который становится менее резким и сдвигается в область более высоких температур [25]. Поэтому можно предположить, что указанная аномалия на кривых $\rho_{\mu w}(T)$ также обусловлена переходом металл–диэлектрик, происходящим, однако, в малых областях кристалла. На кривых $\rho(T)$ эта аномалия не видна вследствие большей величины сопротивления.

В области низких температур, $T < 125$ K, микровольновое сопротивление кристаллов, легированных церием,

становится меньше, чем у чистого кристалла, что указывает на наличие областей с высокой проводимостью.

Вывод о формировании металлических капель в образцах, легированных церием и стронцием, следует также из того, что в этих кристаллах при низких температурах в спектрах ИК поглощения появляется квазидрудовский вклад (вставка на рис. 7), отсутствующий в нелегированном манганите лантана. Существование перехода изолятор–металл в каплях ниже T_C подтверждается и данными температурной зависимости пропускания света в области его взаимодействия со свободными носителями заряда (рис. 8). В самом деле, если бы образец находился в однородном диэлектрическом состоянии, то при уменьшении температуры поглощение света уменьшалось бы благодаря уменьшению проводимости. Наблюдаемое падение пропускания при охлаждении указывает, следовательно, на наличие областей, в которых проводимость возрастает, что характерно для металлов. Оценим вклад металлических капель в коэффициент поглощения света. Как видно из величины M_S/M_0 (см. таблицу), объем ФМ областей может составлять несколько процентов от объема образца. Из экспериментов на монокристаллах $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [25] следует, что объем металлической фазы заметно меньше объема ферромагнитных областей; для оценки можно считать, что металлические капли занимают $\sim 10^{-3}$ всего объема. Принимая, что сопротивление в каплях составляет величину порядка $10^{-3} \Omega \cdot \text{см}$, найдем, что толщина скин-слоя $\delta \sim 1 \mu\text{м}$, что соответствует коэффициенту поглощения $\delta^{-1} = 10^4 \text{см}^{-1}$. Умножая это число на относительный объем капель, получаем оценку для вклада капель в коэффициент поглощения $\sim 10 \text{см}^{-1}$, которая по порядку величины согласуется с экспериментом.

На первый взгляд, предложенная интерпретация противоречит тому факту, что формирование металлических капель происходит при легировании не только стронцием, когда концентрация ионов Mn^{4+} увеличивается, но и при легировании церием, т.е. при уменьшении концентрации ионов Mn^{4+} и росте сопротивления на постоянном токе. Объяснение состоит в том, что фактически мы имеем дело с сильно легированным сильно компенсированным полупроводником. Как показано в [37], благодаря наличию крупномасштабных флуктуаций при сильной компенсации, носители заряда образуют изолированные друг от друга капли, причем внутри каждой капли концентрация носителей велика и проводимость имеет металлический характер. Если компенсация является почти полной, в материале имеются как электроны, так и дырки, расположенные, однако, в изолированных друг от друга областях пространства. В такой системе проводимость на постоянном токе не имеет металлического характера. Плотность состояний на уровне Ферми, фиксируемая по СВЧ поглощению, может быть большой, тогда как плотность состояний в запрещенной зоне, наблюдаемая в экспериментах по оптическому поглощению, может быть невелика. Легко видеть, что такая картина полностью согласуется с на-

шими экспериментальными данными для области низких температур, когда магнитные флуктуации отсутствуют.

Области, обогащенные носителями заряда, существуют и в парамагнитном состоянии, поскольку их формирование обусловлено флуктуациями концентрации примесей. Однако из-за сильного рассеяния на магнитных флуктуациях должна произойти локализация носителей. Очевидно, переход металл–изолятор в этих областях будет иметь место вблизи температуры Кюри, что согласуется с изложенными выше экспериментальными результатами.

Таким образом, комплексное исследование манганитов лантана, легированных церием и стронцием, показывает, что легирование двух- и четырехвалентными ионами при низких концентрациях легирующей примеси (7% ат.) дают существенно различные результаты. Магнитное состояние кристаллов, легированных церием, является антиферромагнитным с малой спонтанной намагниченностью, обусловленной малыми включениями ферромагнитной фазы, локализованными ферронами и взаимодействием Дзялошинского. В кристалле, легированном стронцием, объемы ферро- и антиферромагнитных фаз примерно равны. Во всех случаях, кроме чистого LaMnO_3 , имеет место зарядовая сегрегация. Электронные свойства объясняются тем, что изученные материалы являются сильно легированными полупроводниками, а в случае легирования церием и сильно компенсированными полупроводниками. Существование в кристаллах областей металлической проводимости обусловлено крупномасштабными флуктуациями кристаллического потенциала.

Авторы благодарят М. Энньон (M. Hennion) и Ф. Муссу (F. Moussa) за предоставление результатов нейтронных экспериментов, Э.Л. Нагаева за обсуждение, Е.В. Мостовщикова за помощь в измерениях.

Список литературы

- [1] E.L. Nagaev. *Phys. Rep.* **346**, 6, 388 (2001).
- [2] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [3] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 6, 577 (2001).
- [4] В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов. *ФНТ* **26**, 3, 231 (2001).
- [5] А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, В.Д. Травкин, С.В. Лебедев, А. Пименов, А. Лойдл, А.М. Балбашов. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 4, 331 (1998).
- [6] P. Mandal, S. Das. *Phys. Rev.* **B56**, 23, 15073 (1997).
- [7] Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, В.В. Машкауцан, В.В. Устинов, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин. *ФТТ* **40**, 11, 2085 (1998).
- [8] Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, С.В. Наумов, Н.И. Солин, И.Б. Смоляк, Е.В. Панфилова. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 1, 89 (1998).
- [9] Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Е.А. Ганьшина, Е.В. Мостовщикова, Р.Ю. Кумаритова, А.С. Москвин, Ю.Д. Панов, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. *ЖЭТФ* **119**, 3, 1 (2001).
- [10] А.М. Balbashov, S.G. Karabashev, Ya.M. Mukovskiy, S.A. Zverkov. *J. Crystal Growth* **167**, 1–2, 365 (1996).
- [11] А.Б. Давыдов, Н.И. Солин, Г.Л. Штрапенин. *Дефектоскопия* **8**, 95 (1982).
- [12] А.С. Боровик-Романов. В кн.: *Антиферромагнетизм и ферриты*. Физ.-мат. науки, М. (1962). С. 70.
- [13] Э.Л. Нагаев. *Физика магнитных полупроводников*. Наука, М. (1979). 432 с.
- [14] И.Е. Дзялошинский. *ЖЭТФ* **19**, 960 (1964).
- [15] Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Е.В. Мостовщикова, Л.В. Номерованная, А.А. Махнев, С.В. Наумов, Е.А. Ганьшина, И.К. Родин, А.С. Москвин, А.М. Балбашов. *ЖЭТФ* **121**, 1, 1 (2002).
- [16] K. Ghosh, R.L. Greene, S.E. Lofland, S.M. Bhagat, S.G. Karabashev, D.A. Shulyatev, A.A. Arsenov, Y.M. Mukovskii. *Phys. Rev.* **B58**, 13, 8206 (1998).
- [17] A. Maignan, C. Martin, F. Damay, B. Raveau, J. Hejtmanek. *Phys. Rev.* **B58**, 5, 2758 (1998).
- [18] A.V. Korolyov, A.Ye. Arkhipov, V.S. Gaviko, Ya.M. Mukovskii, A.A. Arsenov, T.P. Lapina, S.D. Bader, J.S. Jiang, V. Nizhankovskii. *J. Magn. Magn. Mater.* **213**, 63 (2000).
- [19] H.L. Ju, H. Sohn. *J. Magn. Magn. Mater.* **167**, 200 (1997).
- [20] F. Conde, C. Gomez-Polo, A. Hernando. *J. Magn. Magn. Mater.* **138**, 123 (1994).
- [21] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudouen, L. Pinsard, A. Revcolevchi. *Phys. Rev.* **B54**, 21, 15149 (1996).
- [22] M. Paraskevopoulos, F. Mayr, J. Hemberger, A. Loidl, R. Heichele, D. Maurer, V. Muller, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov. *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 3993 (2000).
- [23] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **B60**, 22, R15002 (1999).
- [24] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Т. 1. Мир, М. (1982). С. 43.
- [25] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kudo, Y. Tokura. *Phys. Rev.* **B51**, 20, 14103 (1995).
- [26] N.N. Loshkareva, N.I. Solin, Yu.P. Sukhorukov, N.I. Lobachevskaya, E.V. Panfilova. *Phys. B: Condens. Matter.* **293**, 390 (2001).
- [27] Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Э.А. Нейфельд, В.Е. Архипов, А.В. Королев, В.С. Гавико, Е.В. Панфилова, В.П. Дякина, Я.М. Муковский, Д.А. Шулятев. *ЖЭТФ* **117**, 2, 440 (2000).
- [28] E. Granado, N.O. Moreno, A. Garcia, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S.B. Oseroff, J.J. Neumeier, K.J. McClellan, S.-W. Cheong, Y. Tokura. *Phys. Rev.* **B58**, 17, 11435 (1998).
- [29] С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс*. Физ.-мат. лит., М. (1961). 368 с.
- [30] A. Shengelaya, Guo-meng Zhao, H. Keller, K.A. Muller, B.I. Kochelaev. *Phys. Rev.* **61**, 9, 5888 (2000).
- [31] V.A. Ivanshin, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, A.A. Mukhin, A.V. Balbashov, M.V. Eremin. *Phys. Rev.* **B61**, 9, 6213 (2000).
- [32] M. Hennion, частное сообщение.
- [33] G. Biotteau, M. Hennion, F. Moussa, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevchi, Y.M. Mukovskii, D. Shulyatev. *Phys. Rev.* **B64**, 10, 4421 (2001).
- [34] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevchi. *Phys. Rev.* **B61**, 14, 9513 (2000).
- [35] J.-S. Kang, Y.J. Kim, B.W. Lee, C.G. Olson, B.I. Min. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 16, 3779 (2001).
- [36] P. Sheng, B. Abeles. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1, 34 (1972).
- [37] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 416 с.