

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
И МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ПРИ $0 \leq y \leq 0.1$**

И. М. Усатый, В. С. Захвалинский, О. Н. Иванов, Т. А. Ерина

(Статья представлена членом редакционной коллегии Ю. П. Вирченко)

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
г. Белгород, 308015, Россия

E-mail: 718097@bsu.edu.ru

Аннотация. Мы исследовали влияние легирования Fe на магнитные свойства, механизмы электропроводности и магнитосопротивления поликристаллического $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, находящегося в состоянии фазового разделения. Результаты показывают, что при концентрации Fe $\leq 5\%$, во всём исследуемом диапазоне температур, ослабляется дальний порядок зарядово-упорядоченного (CO) состояния. Это приводит к тому, что короткодействующие CO кластеры внедряются в ферромагнитную (FM) металлическую матрицу, при этом показатели электросопротивления уменьшаются до фазы однородного металла. Однако дальнейшее легирование Fe приводит к обратным тенденциям, что объясняется эффектом ослабления двойного обмена, который является доминирующим при концентрациях Fe $> 5\%$. Температурная зависимость удельного сопротивления в области CO-фазы подчиняется механизму прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка типа Шкловского – Эфроса. Такое поведение определяется возникновением мягкой кулоновской щели $\Delta \approx 0.32$ эВ в плотности локализованных состояний и жесткой щели δ_v , которая была рассчитана и обсуждена. Анализ полевой зависимости удельного сопротивления при фиксированных температурах свидетельствовал о наличии эффекта колоссального магнитосопротивления (CMR) в образце с концентрацией Fe $\approx 10\%$, и было дано возможное объяснение.

Ключевые слова: прыжковая проводимость, эффект Яна – Теллера, керамика, магнитное поле, температурная зависимость.

Для цитирования: Усатый И. М., Захвалинский В. С., Иванов О. Н., Ерина Т. А. Магнитные свойства, механизмы электропроводности и магнитосопротивления в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ при $0 \leq y \leq 0.1$. Прикладная математика & Физика. 52(4): 271–285. DOI 10.18413/2687-0959-2020-52-4-271-285.

**MAGNETIC PROPERTIES, MECHANISMS OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY
AND MAGNETORESISTANCE IN $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ AT $0 \leq y \leq 0.1$**

I. M. Usaty, V. S. Zakhvalinskii, O. N. Ivanov, T. A. Erina

(Article submitted by a member of the editorial board Yu. P. Virchenko)

Belgorod National Research University,

Belgorod, 308015, Russia

E-mail: 718097@bsu.edu.ru

Received November 11, 2020

Abstract. We investigated the influence of Fe doping on the magnetic properties, mechanisms of electrical conductivity and magnetoresistance of polycrystalline $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, which is in a state of phase separation. The results show that at a Fe concentration $\leq 5\%$, in the entire temperature range under study, the long-range order of the charge-ordered (CO) state is weakened. This leads to the fact that short-range CO clusters are embedded in a ferromagnetic (FM) metal matrix, with the electrical resistance indices decreasing to the phase of a homogeneous metal. However, further doping with Fe leads to the opposite tendencies, which is explained by the effect of weakening the double exchange, which is dominant at Fe concentrations $> 5\%$. The temperature dependence of the resistivity in the region of the CO phase obeys the mechanism of hopping conductivity with a variable hopping length of the Shklovsky - Efros type. This behavior is determined by the appearance of a soft Coulomb gap $\Delta \approx 0.32$ eV in the density of localized states and a hard gap δ_v , which was calculated and discussed. An analysis of the field dependence of the resistivity at fixed temperatures indicated the presence of the colossal magnetoresistance (CMR) effect in the sample with a Fe concentration of $\approx 10\%$, and a possible explanation was given.

Key words: hopping conductivity, Jahn - Teller effect, ceramics, magnetic field, temperature dependence.

For citation: Usaty I. M., Zakhvalinskii V. S., Erina T. A. Magnetic properties, mechanisms of electrical conductivity and magnetoresistance in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ at $0 \leq y \leq 0.1$. Applied Mathematics & Physics. 52(4): 271–285 (in Russian). DOI 10.18413/2687-0959-2020-52-4-271-285.

1. Введение. Разнообразные свойства смешанно – валентных манганитов с общей химической формулой $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R = La, Pr, Nd и Sm – редкоземельный элемент, A = Sr и Ca – двухвалентный

щелочноземельный элемент), имеющих структуру неровскита, были предметом широких исследований в течении нескольких десятилетий. Возобновление интереса к манганитам неровскитам связано с обнаружением сильной зависимости электрического сопротивления материала от величины внешнего магнитного поля, то есть явления магнитно-управляемого перехода металл – диэлектрик, известного как колоссальное магнитосопротивление (CMR). В ряде работ и обзоров рассматривались варианты практического применения в технике энергонезависимой магнитной записи, создания топливных ячеек, а также при изготовлении сенсоров [10, 13, 33, 35]. Механизм CMR в манганитах является одним из центральных вопросов физики сильно коррелированных электронных систем. Хотя учёт конкуренции между ферромагнитным (FM) двойным обменным взаимодействием (DE) и антиферромагнитным (AFM) суперобменным взаимодействием, а также локальных Ян-Теллеровских (JT) искажений даёт разумное описание отрицательного магнитосопротивления, этого оказалось недостаточным, чтобы количественно объяснить такой огромный отклик [10, 33, 35]. Обширные экспериментальные и теоретические исследования выявили важную роль фазового расслоения, а также взаимодействия между упорядочениями спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы определяющих результирующие магнитные и транспортные свойства манганитов [10, 35]. Поэтому требуется более глубокое понимание микроскопических свойств CMR материалов, следовательно, исследование электрофизических свойств полупроводников и полупроводниковых структур с учетом их реальной микроструктуры, является важной и актуальной задачей.

Составы, вблизи уровня легирования $x \approx 1/2$, которые проявляют зарядово-орбитальное упорядочение (CO-OO) находятся под пристальным вниманием, поскольку предполагается, что перколяционные пути сосуществующих металлических фаз ответственны за эффект CMR [36]. Было показано, что в этих системах существует тонкая конкуренция между фазами, обладающими одинаковыми энергетическими масштабами, что приводит к разделению фаз на области от нанометров до нескольких микрометров [8]. Например, соединение $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LSMO5) [31] демонстрирует парамагнитный ферромагнитный (PM – FM) переход при температуре Кюри (T_C) и при понижении температуры, система переходит к состоянию CO при температуре T_{CO} . Далее при низких температурах наблюдается переход первого порядка к основной низкотемпературной AFM фазе, при температуре Неля (T_N), сосуществующей с FM и CO фазами одновременно. Таким образом, эти соединения, как правило, представляют собой AFM – системы при низких температурах и слегка конкурируют с FM и CO фазами в непосредственной близости, что является ключом к разнообразным эффектам. Например, применение внешних воздействий, таких как магнитное поле, давление, температура, постепенно изменяет соотношение фаз, может привести к фазовому переходу из диэлектрического состояния CO к FM металлическому, которое вызывает большой интерес в контексте нетрадиционного управления фазой магнитного и электронного состояний в магнитных оксидах [13, 35].

Метод легирования заряжено-упорядоченных манганитов примесными элементами активно используется на протяжении нескольких лет при изучении электронного фазового расслоения [36]. Это в свою очередь приводит к плавлению CO состояния, подобно тому, как это происходит под действием приложенного магнитного поля, давления или других воздействий [10, 33, 35]. Все эти явления, по видимому, тесно взаимосвязаны, и изучение легирования примесными элементами, которые замещают места Mn, может играть ключевую роль в их понимании. Например, легирование такими немагнитными катионами как Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} и In^{3+} в зарядово-упорядоченном манганите $\text{Pr}_{0.57}\text{Ca}_{0.43}\text{MnO}_3$ [41], приводит к уравниванию JT искажения, которое было создано ионами Mn^{3+} , что делает структуру локально более симметричной вокруг них. В результате, CO-OO не может быть задано, при этом индуцируется металлическая FM фракция, несмотря на отсутствие магнитных взаимодействий между этими катионами и марганцем. Подобное образование FM фракций, которое можно регулировать примесными элементами, в последнее время вызвало чрезвычайный интерес в научном обществе, так как появилась возможность не только уменьшать значение T_C , но и увеличивать её [20]. Дальнейшие исследования показали, что этот геометрический эффект, вызванный легированием, может иметь и встречное искажение, когда размер легирующего катиона отличен от иона Mn. Например, такие мелкие катионы, как Al^{3+} и Ga^{3+} , позволяют индуцировать более симметричную структуру, что приводит к наибольшим FM-фракциям. Напротив, более крупные катионы, такие как Sc^{3+} и In^{3+} , хотя и имеют тенденцию разрушать эффект JT, вносят другой тип искажения из-за их большего размера и, следовательно, не столь благоприятны для более симметричной FM структуры, приводя к образованию меньших FM фракций. Напротив, для магнитных катионов, таких как Cr^{3+} , у которых e_g -состояния участвуют в формировании полосы локализованных состояний, W , и делают ее более широкой [14, 26], переход изолятор – металл может быть легко достигнут. Например, легирование только несколькими процентами атомов Cr подавляет состояние CO в манганите перовските $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ и материал становится FM металлом [19]. Влияние легирования Fe на CO тоже представляет немалый интерес, поскольку ион Fe^{3+} имеет одинаковый с замещающим ионом Mn^{3+} радиус, является магнитным, но не JT катионом и в отличие от Cr^{3+} не участвует в двойном обмене [4, 29]. Различные исследования легирования Fe на свойства манганитов перовскитов показали, что низкое легирование благоприятствует FM-фазе, вызывая FM-

взаимодействия, в то время как при более высоком легировании FM-фаза сосуществует с состоянием тина шин-кластерного стекла. В последние годы влияние легирования железом на СО состояние изучалось главным образом в $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ и Nd [6, 11, 22, 24, 41]. Было показано, что в этих материалах легирование Fe^{3+} стимулирует особое поведение, близкое к поведению немагнитных катионов, индуцируя при этом появление FM фракции. Несмотря на магнитный характер ионов Fe^{3+} , различие влияния на свойства перовскита по сравнению с Cr^{3+} объясняется его конфигурацией с высоким спином $t_{2g}^3 e_g^2$, которая препятствует любой делокализации носителей, когда все состояния заняты [14, 23]. Это приводит к большому энергетическому зазору [26], который препятствует делокализации носителей, так что Fe^{3+} действует скорее как немагнитный катион, разрушая локально эффект JT, связанный с Mn^{3+} и, следовательно, индуцируя, аналогично, ферромагнетизм из-за сходного ионного радиуса Fe^{3+} с ионом Mn^{3+} [41]. Другой тип беспорядка в манганитах перовскитов, который наблюдался при замещении марганца железом, это структурный микроскопический беспорядок, приводящий к смене типа волновой функции локализованных электронов с обычной водородоподобной функции на короткодействующую [21, 34, 1]. Из литературы известно, что в отличие от $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [21], влияние легирования Fe на свойства $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ можно объяснить только затуханием взаимодействий DE в парах $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$, в то время как индизирование дополнительного микроскопического беспорядка, не наблюдалось [1]. Таким образом, матрица соединения LSMO5 меньше всего подвержена влиянию структурного беспорядка, возникающего при замещении Fe^{3+} на позициях в решётке ионов Mn^{3+} , что способствует выявлению подлинного механизма влияния легирования Fe на материал LSMO5.

Несмотря на многочисленные исследования, природа влияния кристаллической (спиновой, зарядовой и фазовой) структуры на магнитные и транспортные свойства, присущая манганитам, все еще является предметом обсуждения. Насколько нам известно, для соединений LSMO5 никаких систематических исследований влияния легирования Fe на СО до сих пор не проводилось. В предыдущих исследованиях мы показали [2, 37], что в керамике $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSMFO5) с $y = 0.0, 0.02$ и 0.10 , легирование Fe способно на порядки изменять показатели удельного сопротивления, которые при этом демонстрировали сложное поведение с ростом y ; сначала уменьшаясь ($\text{Fe} < 2\%$), а затем возрастая ($\text{Fe} \leq 2\%$). Также было показано [3], что состав LSMFO5, с ростом уровня легирования y , демонстрирует значительное снижение температуры фазового магнитного перехода T_C , что способствует исследованию прыжковой проводимости в этом материале. В настоящей работе, мы исследуем данные температурной зависимости удельного сопротивления, магнитной восприимчивости, а также магнитосопротивления керамики LSMFO5, в расширенном диапазоне концентраций $y = 0.0 - 0.1$, уделяя особое внимание электронному спектру и механизму проводимости. Ожидается, что такие исследования предоставят важную микроскопическую информацию о локализованных носителях заряда в этом соединении.

2. Эксперимент. Керамические образцы LSMFO5 следующих составов $x = 0.5$ и $y = 0, 0.02, 0.05, 0.08$ и 0.10 , были получены с применением стандартной твердофазной реакции. Для синтеза использовались исходные материалы La_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 и SrCO_3 . Смеси порошков исходных материалов отжигались на воздухе при температуре 1360°C в течение 40 часов с промежуточным измельчением. Полученный порошок прессовался в таблетки под давлением 2000 кг/см^2 , затем таблетки отжигались на воздухе при температуре 1360°C в течение 22 часов. Фазовую чистоту и кристаллическую структуру полученных образцов исследовали методом порошковой дифракции рентгеновских лучей при помощи рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab (излучение $\text{CuK}\alpha$) при комнатной температуре. В соответствии с результатами рентгенофазового анализа (рисунок 1) было установлено, что все образцы были однофазные и соответствовали пространственной группе R-3c.

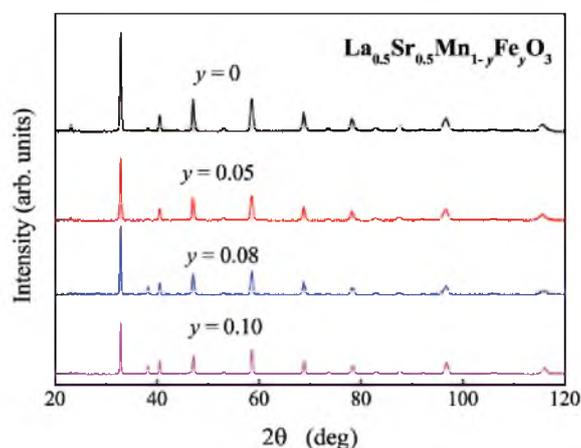


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы, полученные для LSMFO5 с концентрацией Fe равной $y = 0, 0.05, 0.08$ и 0.1
 Fig. 1. X-ray diffraction patterns obtained for LSMFO5 with Fe concentration equal to $y = 0, 0.05, 0.08$, and 0.1

Таблица 1. Состав и параметры кристаллической решётки образцов LSMFO5 ($y = 0.0, 0.05, 0.08, 0.1$)
 Table 1. Composition and crystal lattice parameters of LSMFO5 samples ($y = 0.0, 0.05, 0.08, 0.1$)

y	0	0.05	0.08	0.1
$a(\text{Å})$	5.459	5.429	5.442	5.453
$c(\text{Å})$	13.401	13.410	13.390	13.370

Рассчитанные значения параметров кристаллической решетки для легированных и нелегированных составов приведены в таблице ???. Из таблицы ??? видно, что легирование железом не приводит к какому-либо заметному систематическому изменению значений параметров кристаллической решетки. Это, по-видимому, связано с тем, что при образовании твёрдого раствора в манганитах происходит прямая замена иона Mn^{3+} на ион Fe^{3+} , который обладает равным ионным радиусом с ионом Mn [4].

Измерения электропроводности и магнетосопротивления были проведены с использованием стандартного четырёхзондового метода на автоматизированной установке замкнутого цикла (Mini Cryogen Free Measurements System (Cryogenic Ltd, UK)) в интервале температур 5–300 К и в поперечном магнитном поле $B = 0\text{--}5$ Тл. Температурную зависимость магнитной восприимчивости по переменному току $\chi(T)$ измеряли с помощью самодельной медной катушки, которая крепилась на охлаждающий держатель криостата замкнутого цикла Janis CCS – 350S, собирающего данные в интервале температур $T = 40\text{--}360$ К. Магнитная восприимчивость получается путем измерения разности индуктивности катушки с образцом и без, при помощи измерителя RLC (AM-3026). Амплитуда и частота переменного поля составляла 1 Гс и 10 кГц соответственно.

3. Результаты и обсуждение. 3.1. Температурные зависимости удельного сопротивления и магнитосопротивления. На рисунке 2а показаны профили температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ поликристаллических образцов LSMFO5 при $y = 0, 0.02, 0.05, 0.08$ и 0.1 , в нулевом магнитном поле. Показатели удельного сопротивления ρ , нулевого поля, в зависимости от y , демонстрируют сложный характер, при этом изменяясь в широком диапазоне. В случае начального легирования ($0 < y < 0.05$), показатели ρ постепенно снижаются, вплоть до $\sim 10^{-4}$ Ом·см (для $y = 0.05$), а затем увеличиваются ($y > 0.05$) до $\sim 10^8$ Ом·см (с $y = 0.1$), при низких температурах. Для образца без Fe, на зависимости $\rho(T)$, наблюдается переход металл – изолятор (MIT), вблизи 260 К, диэлектрическая часть которого образуется смесью фаз, из которых доминирующей является непроводящая CO фаза. Металлическая же часть MIT сформирована антиферромагнитной (AFM) спиновой структурой A – типа, которая образует проводящее низкотемпературное основное состояние в LSMO5, что согласуется с литературой [5, 12, 15, 17, 26]. Для образца $y = 0$ и $y = 0.02$, начиная от MIT, и до низких температур, наблюдался затяжной термический гистерезис. Существование термического гистерезиса связывается с одновременным присутствием FM металлических кластеров, находящихся в высокотемпературной CO фазе и распределением их по размерам [18], вдоль MIT, что вызывает необратимость при нагревании и охлаждении на зависимости $\rho(T)$. С дальнейшим легированием Fe температура MIT смещается к более низким значениям, что связано с частичным разрушением проводящей слоистой AFM структуры, примесью железа. Кривая $\rho(T)$ для образца $y = 0.02$, продемонстрировала почти ту же тенденцию, что и для $y = 0$, но значения были примерно равномерно снижены на один порядок. Данный факт связывается с разрушающим влиянием Fe на диэлектрическую CO фазу [30], которая сосуществует с другими фазами, такими как FM и AFM [31], во всем исследуемом диапазоне температур. Для образца $y = 0.05$, как показано на рисунке 2а, MIT, а также термический гистерезис исчезают, и происходит увеличение наклона кривой $\rho(T)$, при этом абсолютные значения ρ во всём исследуемом диапазоне температур достигли своего минимального значения, около $\sim 10^{-4}$ Ом·см, что соответствует фазе однородного FM металла по критерию Иоффе – Регеля ($\rho \leq 10^{-3}$ Ом·см) [16]. Дальнейшее увеличение уровня легирования Fe приводит только к росту показателей ρ . В образце $y = 0.08$, на поведении $\rho(T)$ вновь наблюдаются признаки MIT, а абсолютные значения ρ становятся сравнимы с образцом без Fe. Эти результаты позволяют предположить, что индуцированный примесью, частично восстановленный MIT, объясняется перколяционным переходом [1]. В образце $y = 0.1$, показатели удельного сопротивления резко увеличиваются, а зависимость $\rho(T)$ меняется, в конечном счете, на чисто активационное поведение, присутствующее в пределах всего исследуемого интервала температур.

Чтобы более детально проанализировать влияние магнитного поля на составы при различных концентрациях Fe, мы построили на рисунке 2b температурные зависимости абсолютного значения магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho_0(\%)$ (определяемого как $100 \cdot [\rho(B) - \rho(0)]/\rho(0)$, где $B = 3$ Тл). Как показано на рисунке 2b, магнитосопротивление для образца без Fe монотонно увеличивается с уменьшением температуры и доходит до -30% при температуре около 20 К. Однако в образце $y = 0.05$ наблюдалось небольшое увеличение наклона на кривой $\Delta\rho/\rho_0$ (относительно $y = 0.02$), начиная с температуры 150

К и ниже. Более значительный рост магнитосопротивления и увеличение крутизны кривой $\Delta\rho/\rho_0$ наблюдались в образцах $y = 0.08$ и 0.1 . В образце с $y = 0.1$ значение $\Delta\rho/\rho_0$ достигли -70% при температуре 20 К. Таким образом, можно выделить две группы образцов: первая – это образцы при концентрациях $y \leq 0.5$, где кривые магнитосопротивления слабо изменяются от y , и вторая группа образцов с $y > 0.5$, демонстрирующая сильную зависимость $\Delta\rho/\rho_0$ от y при низких температурах ($T < 200$ К).

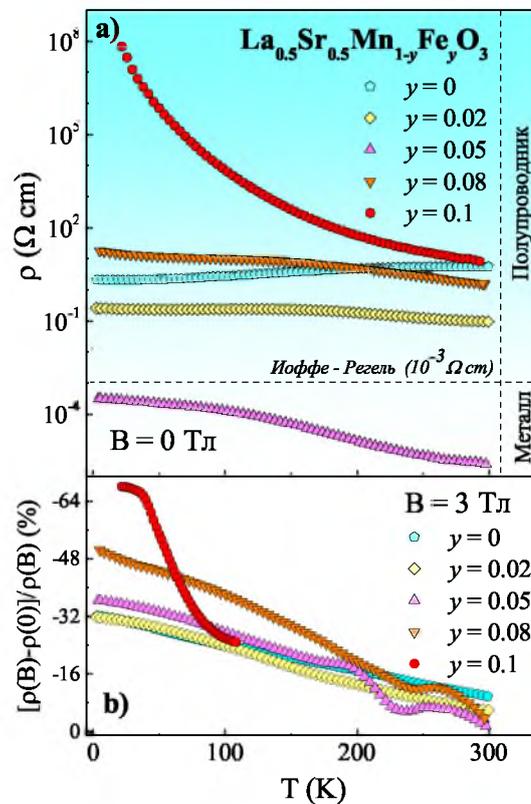


Рис. 2. а) Температурная зависимость удельного сопротивления для образцов LSMFO5 ($0 \leq y \leq 0.10$) в нулевом магнитном поле. Показатели ρ для образца с $y = 0.05$ были увеличены в 240 раз; б) температурная зависимость величины магнитосопротивления в магнитном поле $B = 3$ Тл

Fig. 2. а) Temperature dependence of resistivity for LSMFO5 samples ($0 \leq y \leq 0.10$) in zero magnetic field. The ρ indices for the sample with $y = 0.05$ were increased 240 times; б) temperature dependence of the magnitude of the magnetoresistance in a magnetic field $B = 3$ T

Влияние Fe на зависимость $\rho(T)$ в соединении LSMFO5, качественно, можно проанализировать с двух разных точек зрения, а именно влияния на фазу CO и на связь DE. В настоящее время известно, что в нелегированном соединении проявляется фазовое разделение между FM и CO состоянием на микрообласти, ниже 300 К [31]. Это значит, что малая доля FM-фазы встроена в CO-изолирующую фазу, без металлической перколяции через образец, на что также указывает существование термического гистерезиса в образцах $y = 0$ и $y = 0.02$. При низких ($y < 0.5$) уровнях легирования Fe, CO фаза на больших расстояниях разрушается, и металлическая перколяция может индуцироваться через весь образец, образуя при этом однородное металлическое состояние, например, как в образце $y = 0.05$. Таким образом, предполагается, что легирование с низким содержанием Fe стабилизирует низкотемпературное металлическое FM состояние. С другой стороны, хорошо известно, что DE опосредует ферромагнетизм и металлическую проводимость [4, 29]. Поскольку легирование Fe приводит к прямой замене Mn^{3+} на Fe^{3+} , сайты, которые заняты Fe^{3+} , больше не могут эффективно участвовать в процессе DE и в свою очередь ослабляют FM фазу, что приводит к увеличению удельного сопротивления. Таким образом, при концентрации Fe $\leq 5\%$, дальний порядок CO ослабевает, тем самым увеличивая долю FM, а удельное сопротивление уменьшается. Однако при более высоких концентрациях железа ($y > 0.5$) ослабление DE под влиянием легирования Fe является доминирующим, и сопротивление материала начнет расти.

Анализ магнитосопротивления от температуры показывает, что образцы в области концентраций $y \leq 0.5$ проявляют незначительное изменение в поведении $\Delta\rho/\rho_0$ от T при различных концентрациях Fe, что объясняется особенностями сосуществующих заряжено-упорядоченных (диэлектрических) и ферромагнитных (металлических) фаз. Такое поведение можно интерпретировать как следствие неоднородностей, возникающих из-за фазовой конкуренции [10, 35]. А именно, известно, что физические

свойства манганитов, несмотря на их высокую химическую однородность, могут иметь пространственно неоднородные структуры, то есть области с различным электронным порядком. Эти различия фактически означают пространственно-коррелированное расположение заряда, спина или орбиталей, которые мы можем назвать кластерами, известными в литературе как разделение фаз. Общепринято, что фазовое разделение, вероятно, является ключом к явлению CMR [35], когда существование предварительно сформированных FM-островков или кластеров и их легкое выравнивание с внешними магнитными полями вызывает большое магнитосопротивление. Другими словами, некоторые FM-кластеры сохраняются вместе с состоянием CO для $y \leq 0.5$ (или FM-области на фоне CO/AF). Объемная доля этих FM-кластеров увеличивается с приложенным внешним магнитным полем, и для достаточно сильных магнитных полей FM-кластеры могут соединяться друг с другом, создавая FM-металлический режим в CO/AF-состоянии. Такое поведение было впервые обнаружено в полупролегируемых манганитах и названо «плавлением» CO в магнитном поле [32]. Однако, как упоминалось ранее, при исследовании поликристаллических образцов, имеющих состав вблизи $x = 0.5$, сопротивление показало металлоподобное поведение только при $B > 12$ Тл [43], что свидетельствует о высокой стабильности CO в этом материале. С другой стороны, влияние легирования Fe оказывает разрушающий эффект на CO фазу, аналогично тому, как это происходит под действием внешнего магнитного поля. Таким образом, идентичность кривых магнитосопротивления от температуры в области $y \leq 0.5$ указывает на присутствие стабильного CO состояния. Тем не менее образец $y = 0.05$ демонстрирует некоторый рост $\Delta\rho/\rho_0$ при низких температурах в магнитном поле $B = 3$ Тл, что предполагает меньшую долю CO, следовательно, FM области могут объединяться, увеличивая тем самым эффект магнитосопротивления. Значительный рост магнитосопротивления наблюдался при $y > 0.5$. Этой части фазовой диаграммы отвечает смена конкурирующей фазы с CO на AFM, которая индуцируется Fe. Действительно, как было показано [4], частичная замена Mn на Fe способствует AFM изолирующему поведению. Такая AFM фаза не имеет зарядового порядка и может быть легко подавлена небольшим магнитным полем, что и приводит к большому магнетосопротивлению. Из этого можно заключить, что поведение магнитосопротивления в образце LSMFO5 объясняется последовательной сменой конкурирующей фазы, начиная от CO фазы, которая порождает FM/CO конкуренцию (для $y \leq 0.5$), а затем AFM фазой (при $y > 0.5$), приводящей к FM/AFM конкуренции. С одной стороны, происходит постепенное разрушение CO фазы, которое вызвано легированием Fe, как и одновременно нарастание AFM спинового упорядочения.

3.2. Магнитные свойства. На рис. 3 представлены экспериментальные данные температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренной на переменном токе частотой 10 кГц, для образцов LSMFO5 ($y = 0.0, 0.05, 0.08$ и 0.1) в переменном магнитном поле 1 Гс. С понижением температуры, для всех образцов, наблюдались два магнитных перехода: сначала FM – FM, а затем FM – AFM, приводящие к резкому скачку, а затем падению χ , соответственно. Температуры переходов FM – FM и FM – AFM обозначены здесь как T_C и T_N соответственно. Значения температур переходов магнитного упорядочения могут быть определены по точке перегиба и максимума на кривой $\chi(T)$. Для примера, на рисунке 3 (вставка) мы отметили магнитные переходы, в образце без Fe, на кривой $d\chi/dT$, где минимум и нулевое значение соответствуют T_C и T_N . Для других образцов кривая $d\chi/dT$ демонстрирует аналогичную тенденцию (на рисунке не приведены), а найденные значения T_C и T_N представлены в таблице 2. Для образца без железа, температура $T_C \approx 350$ К, что хорошо согласуется с известными литературными данными [17, 26]. Особенностью нелегированного образца является проявление слабого пика ниже T_C на кривой $d\chi/dT$ (рис. 3, вставка) при температуре $T_{CO} \sim 319$ К, который связывается с началом перехода к CO состоянию. Далее, T_N , в образце без железа, находится в хорошем соответствии с температурой MIT, при котором наблюдалась смена доминирующего режима от CO состояния к AFM структуре A-типа, на кривой $\rho(T)$, что подтверждает достоверность этих результатов. С увеличением легирования, температура T_C демонстрирует уменьшение от 350 К, для нелегированного состава, до 200 К при $y = 0.1$, а также уменьшение T_N от 260 К для $y = 0$ до 145 К при $y = 0.1$. Также слабый пик, который наблюдался в нелегированном составе, при температуре T_{CO} , отсутствовал в других образцах. Постепенное смещение кривой $\chi(T)$ в сторону низких температур, вместе с уменьшением T_C и T_N по мере роста y , свидетельствует о негативном влиянии Fe на FM и AFM упорядочение. Как известно [4], замена Mn^{3+} на Fe^{3+} подавляет ферромагнетизм, поскольку Fe^{3+} не поддерживает DE в парах $Fe^{3+} - Mn^{4+}$, это приводит к наблюдаемому уменьшению T_C . С другой стороны, ниже T_N наблюдается AFM-структура A-типа, которая состоит из FM слоёв, антиферромагнитно связанных между собой. Легирование Fe в позиции Mn ослабляет FM в плоскости и вызывает разрушение AFM связи между слоями, что приводит к снижению T_N . Следовательно, присутствие Fe препятствует установлению идеального AFM порядка между слоями и с увеличением уровня легирования ожидается поэтапное подавление AFM.

3.3. Прыжковая проводимость. На зависимости удельного сопротивления от температуры (рис. 2) в области CO-фазы, можно выделить обширную область, демонстрирующую прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка (ПППДП) [34]. В соответствии с универсальным выражением

Таблица 2. Значения относительных концентраций Fe_y , температур переходов PM – FM (T_C) и FM – AFM (T_N), температур начала ПППДП T_v , характеристических температур ПППДП T_0 , коэффициентов A , ширины кулоновской щели Δ и жесткой щели δ_v , радиусов локализации a

Table 2. Values of the relative concentrations of Fe_y , the transition temperatures PM – FM (T_C) and FM – AFM (T_N), the temperatures of the onset of the VRH T_v , the characteristic temperatures of the VRH T_0 , the coefficients A , the width of the Coulomb gap Δ and the rigid gap δ_v , and the localization radii a

y	T_C (K)	T_N (K)	T_v (K)	θ (K)	A ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Δ (eV)	δ_v (eV)	a \AA
0	350	260	-	-	-	-	-	-
0.02	340	250	265	4.1	$5.2 \cdot 10^{-18}$	0.28	0.07	2.0
0.05	309	231	221	7.5	$1.0 \cdot 10^{-24}$	0.35	0.04	1.1
0.08	252	191	-	-	-	-	-	-
0.10	200	145	198	8.0	$2.1 \cdot 10^{-18}$	0.36	-	1.0

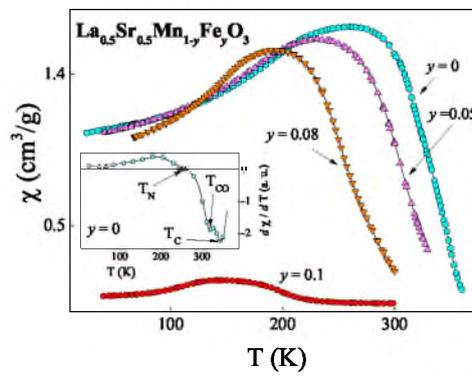


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $LSMFO5$ измеренная на частоте 10 кГц в магнитном поле 1 Гс. На вставке: температурная зависимость производной восприимчивости для образца без Fe. Здесь T_C , T_N и T_{CO} – температуры для PM – FM, FM – AFM и CO перехода соответственно

Fig. 3. Temperature dependence of the magnetic susceptibility for $LSMFO5$ measured at a frequency of 10 kHz in a magnetic field of 1 G. Inset: temperature dependence of the susceptibility derivative for a sample without Fe. Here T_C , T_N and T_{CO} are temperatures for PM – FM, FM – AFM and CO transition, respectively

$$\rho(T) = \rho_0(T) \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^p, \quad (1)$$

где коэффициент $\rho_0(T) = A \cdot T^m$, A – постоянная коэффициента и T_0 – характеристическая температура [21, 34]. Значение показателя степени p и m в уравнении (1), связаны с механизмом прыжковой проводимости. Адиабатическому режиму прыжковой проводимости между ближайшими соседями (АППБС), соответствуют значения $p = m = 1$, не адиабатическому (ППБС) $p = 1$ и $m = 3/2$. С понижением температуры становится важным микроскопическое разупорядочение и наблюдается переход к ПППДП типа Мотта при $p = 1/4$, а также Шкловского – Эфроса (SE) со значением $p = 1/2$. Механизм ПППДП типа Мотта имеет место, когда кулоновские взаимодействия между носителями можно пренебречь [16]. В противном случае такие корреляции приводят к появлению мягкой кулоновской щели, Δ , и к ПППДП типа SE [34]. В манганитах перовскитах значение $m = 8 - p(7 + q)$, где $q = 0$ для отсутствия и $q = 4$ для наличия вклада флуктуирующего потенциала ближнего действия в микроскопическое расстройство, соответственно [21, 1]. В уравнении (1) $T_0 = T_{0M}$ или T_{0SE} для $p = 1/4$ или $1/2$ соответственно [16, 34], где

$$T_{0M} = 21/(kg(\mu)a^3), T_{0SE} = 2.8e^2/(kka). \quad (2)$$

Здесь $g(\mu)$ – плотность локализованных состояний (ПИС) вблизи уровня Ферми μ , a – радиус локализации носителя заряда, k – диэлектрическая проницаемость. При наличии жесткой щели, $\delta < \Delta$, ПППДП удовлетворяет уравнению (1) с $p = 1/2$, где T_0 [21] дается выражением

$$T_0 = \left(\frac{\delta_v}{2k\sqrt{T_v}} + \sqrt{\frac{\delta_v^2}{4k^2T_v} + T_{0SE}} \right)^2. \quad (3)$$

где δ_v – ширина жесткой щели (существующей благодаря поляронным эффектам в манганитах [7]), T_0 – температура начала ПППДП типа SE. Соответствие кривой $\rho(T)$ механизму проводимости, с соответствующими значениями p и m , определяется анализом локальной энергии активации $E_a(T) = d \ln \rho(T)/d(kT)^{-1}$ [34], которая может быть представлена в виде $\ln(E_a/(kT) + m) = \ln p + p \ln T_0 + p \ln(1/T)$. На рисунке 4 изображены экспериментальные зависимости $\rho(T)$, построенные как функции $\ln[E_a/kT + m]$ от $\ln(1/T)$ для образцов с $y = 0.02$ (рис. 4а), 0.05 (рис. 4б) и 0.1 (рис. 4с) в магнитных полях $0 \leq B \leq 5$ Тл. Разноцветными фигурками обозначены экспериментальные данные, а сплошными обозначены линии подгонки. Можно видеть, что система LSMFO5 демонстрирует участки как с ПППДП, так и с ПШБС, на что указывает существование линейных участков, построенных в координатах $\ln[E_a/kT + m]$ от $\ln(1/T)$. Как следует из рисунка 4, в нулевом магнитном поле механизм переноса для трех образцов можно отнести к ПППДП типа SE с параметрами подгонки $p = 1/2$ и $m = 9/2$. По линейным участкам графиков на рисунке 4 найдены величины T_0 и A , а также температура начала ПППДП типа SE, T_v , в нулевом магнитном поле и представлены в таблице 2. Используя эти температурные параметры, с помощью уравнения $\Delta \approx k(T_0 T_v)^{1/2}$ [21] мы определили величины кулоновой щели, которые представлены в таблице 2. Для определения радиуса локализации носителей заряда было использовано выражение для ПЛС вне кулоновой щели: $g_0 = N_0/(W - 2\Delta/3)$ [34], где $N_0 = 1.43 \cdot 10^{22}$ см³ концентрация атомов марганца в LSMO5 [1], W – ширина полосы локализованных состояний. Величины W были вычислены с использованием уравнения $kT_C \approx 0.05Wc(1 - c)$ [38], где T_C – температура Кюри, $c = (0.5 \sim y)$ концентрация дырок [16]. Взяв $y = 0.02, 0.05$ и 0.1 мы получили $W \approx 2.4$ eV, 2.2 eV и 1.4 eV, что близко к найденным значениям в манганитах [1]. С другой стороны $g_0 = (3/\pi)(\kappa^3/e^6)(\Delta - \delta_v)$ [21] откуда была найдена δ_v , а значение a определено из уравнения (3) и представлено в таблице 2. Величина $\kappa \approx 6.1$ определена из соотношения $\Delta \approx U$, где $U \approx e^2/\kappa R$ – средняя энергия кулоновского взаимодействия и $R \approx 2[4\pi N_0(0.5 - y)/3]^{-1/3}$ – среднее расстояние между дырками, или узлами Mn⁴⁺ [21].

Наличие жесткой щели δ_v указывает на электрон-фононное взаимодействие, подтверждающее ведущую роль локальных JT искажений [25] в локализации носителей заряда и формировании малого поляронного состояния. Значения $\delta_v = 0.07 - 0.04$, найденные в этой работе, сравнимы с $\delta_v \approx 0.07$ для La_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1-y}Fe_yO₃ [1]. Кроме того, значения a согласуются с образованием поляронов малого радиуса в перовскитах манганитах [21, 16, 1]. Можно заметить, что значение δ_v уменьшается с увеличением уровня легирования y , что подразумевает ослабление электрон-фононной связи, приводящее к делокализации электрона. С другой стороны, уменьшение a с ростом y свидетельствует о возрастании степени локализации носителей. Это несоответствие можно объяснить, основываясь на предполагаемом происхождении жесткой щели, согласно выражению $\delta_v = E_p/2 - E_d/2$ [16], где E_p – глубина поляронной потенциальной ямы, связанной с искажениями решетки, E_d – ширина распределения потенциальной энергии электрона, обусловленная беспорядком. Поскольку степень искажений решетки мала, из-за равных ионных радиусов Fe³⁺ и Mn³⁺ [4, 29], наблюдаемое уменьшение δ_v должно быть связано в основном с увеличением беспорядка. С другой стороны, важно вспомнить значение $q = 0$, характерное для всех исследованных нами образцов, что подразумевает отсутствие флуктуирующего потенциала ближнего действия и согласуется с отсутствием влияния микроскопического беспорядка вызванного легированием Fe. Такое положение свидетельствует о возрастании роли магнитного (спинового) беспорядка индуцированного Fe так, как в манганитах перовскитах $E_d = E_{dL} + E_{dS}$ [16, 34], где E_{dL} – вклад от микроскопического разупорядочения решетки, E_{dS} – вклад магнитного или спинового беспорядка. Следовательно, в отсутствии влияния микроскопического беспорядка, наблюдаемое уменьшение δ_v с увеличением a свидетельствует о росте магнитного беспорядка, вызванного легированием Fe. Увеличение E_{dS} означает рост степени локализации, что приводит к уменьшению a , как показано в таблице 2. Подобный тип беспорядка в манганитах был предложен Viret и др. [39, 40] и связывается со случайными энергетическими барьерами, порожденными появлением локальной намагниченности, что приводит к неколлинеарности спиновой системы. Применение того же подхода подразумевает, что и в нашем случае индуцируются локальные FM-регионы на фоне CO состояния. Действительно, несмотря на то, что ион Fe³⁺ не участвует в формировании полосы (в отличие от Cr³⁺, к примеру), было показано, что легирование Fe локально разрушает JT искажение Mn³⁺, разрушая при этом орбитальную структуру CO, индуцируя ферромагнетизм и металличность [22, 23]. Стоит отметить, что по сравнению с другими легирующими примесями, такими как Sc³⁺ и In³⁺, которые аналогично разрушают эффект JT, Fe не вносит другой тип искажения из-за его сходного размера с ионом Mn³⁺ и, следовательно, благоприятно сказывается на более симметричной FM структуре [41]. Таким образом, с ростом Fe, беспорядок создается локальным CO – FM переходом, где некоррелирующие между собой FM регионы случайно расположены в матрице CO, что порождает локальную намагниченность и спиновый беспорядок. В этой связи пониженные значения удельного сопротивления в образце с $y = 0.05$ в нулевом магнитном поле могут означать увеличение концентрации свободных носителей, которые индуцируются растущими FM регионами, но при этом локализация, вызванная магнитным беспорядком, только увеличивается.

Магнитный беспорядок, возникающий вследствие относительной разориентации спинов ионов марганца, должен уменьшаться по мере их ориентации во внешнем магнитном поле. Подтверждение

ослабления спинового беспорядка магнитным полем доказываются результатами, представленными на рисунке 4, где наблюдается смена механизмов прыжковой проводимости от ПППДП к ППБС, что является общей тенденцией к уменьшению беспорядка и, следовательно, к делокализации электронных состояний [40, 1]. С другой стороны, образец $y = 0.05$ (рис. 4b) переходит к ППБС уже в поле 1 Тл, чего не наблюдается в двух других образцах. Эта особенность указывает на относительно большую долю FM фазы (или меньшую долю СО фазы) в этом образце, чем в двух других, и подразумевает рост FM регионов в большом масштабе под действием магнитного поля, что приводит к перколяционным эффектам, что значительно уменьшает потенциал беспорядка. Дальнейшее легирование приводит к уменьшению доли FM-кластеров (или увеличению AFM фазы) и в образце $y = 0.1$ (рис. 4c) наблюдается только смена ПППДП SE на Мотта при $B = 2$ Тл. Уменьшение влияния FM фазы в этом образце и одновременно с этим рост магнитосопротивления (рис. 2b) способствует возможному объяснению того, что сосуществование FM и AFM фаз является источником явления CMR [9, 10, 33, 35].

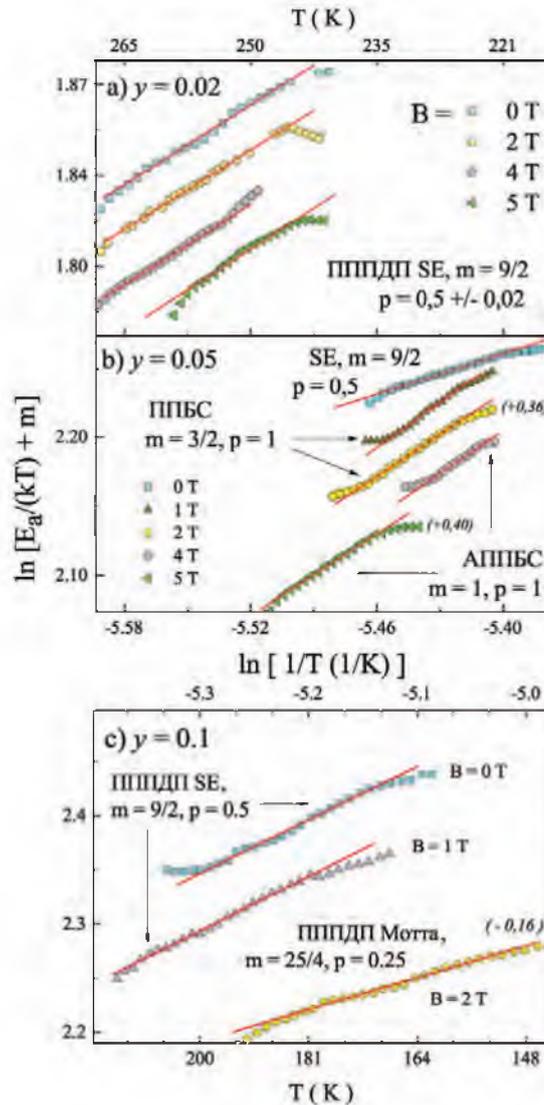


Рис. 4. Графики зависимости $\ln[E_a/kT + m]$ от $\ln(1/T)$ в магнитных полях различной величины для образцов LSMFO5. а) $y = 0.02$, б) $y = 0.05$ и в) $y = 0.1$. Красные линии – линейные подгонки

Fig. 4. Plots of $\ln[E_a/kT + m]$ versus $\ln(1/T)$ in magnetic fields of various magnitudes for LSMFO5 samples. а) $y = 0.02$, б) $y = 0.05$, and в) $y = 0.1$. Red lines are linear fits

3.4. Полевая зависимость магнитосопротивления при постоянной температуре. Чтобы более подробно изучить влияние магнитного поля, мы измерили магнитосопротивление при $0 \leq B \leq 5$ Тл для некоторых образцов при фиксированных температурах. На рисунке 5 показаны кривые $\Delta\rho/\rho_0$ в зависимости от магнитного поля, B , при нескольких температурах (ниже 100 К) для $y = 0, 0.02$ и 0.1 . Разница в поведении $\Delta\rho/\rho_0$ в зависимости от поля для образцов $y = 0$ (рис. 5а) и 0.02 (рис. 5б) невелика и по абсолютным значениям в среднем не превышает -40% в поле 5 Тл. С другой стороны, для образца с $y = 0.1$ (рис. 5с) различие поведения $\Delta\rho/\rho_0$ в зависимости от B становится более очевидным. Большое

падение удельного сопротивления ($\Delta\rho/\rho_0 \sim 100\%$) в приложенном магнитном поле, безусловно, является следствием индуцированных полем FM-кластеров, что указывает на наличие эффекта CMR. Другое явление, которое мы наблюдаем в образце с $y = 0.1$, выражено при 20 К (рис. 5d) и заключается в том, что индуцированная приложенным полем FM-фаза все еще сохраняется после выключения поля.

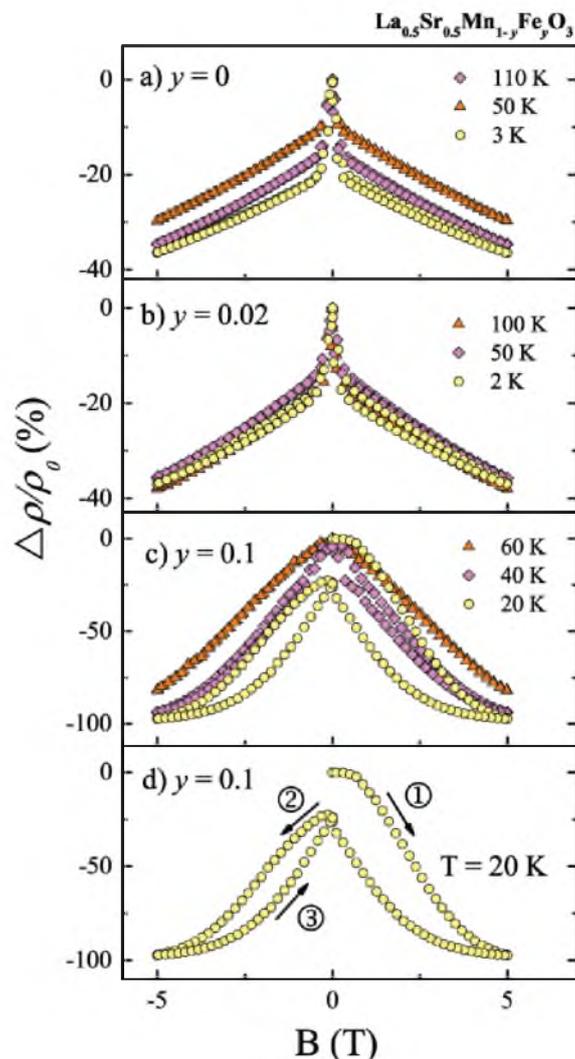


Рис. 5. Зависимость величины магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho_0$ от магнитного поля при различных температурах для образцов LSMFO5, а) $y = 0$, б) $y = 0.02$ в) $y = 0.1$ и д) $y = 0.1$ при $T = 20$ К

Fig. 5. Dependence of the magnitude of the magnetoresistance $\Delta\rho/\rho_0$ on the magnetic field at different temperatures for LSMFO5 samples, а) $y = 0$, б) $y = 0.02$ в) $y = 0.1$ и д) $y = 0.1$ at $T = 20$ К

Как показано стрелками на рис. 5d, при увеличении магнитного поля от 0 до 5 Тл (обозначено как 1) магнитосопротивление не достигает того же значения, когда поле возвращается к $B = 0$. Эта точка обозначается как 2 (изменение от 5 Тл до -5 Тл) и 3 (изменение от -5 Тл до 5 Тл). Это может быть связано с наличием неравновесных магнитных полей (метамгнитных) кластеров [13, 33]. Этот факт свидетельствует о наличии фазового расслоения, означающего наличие FM и AFM кластеров в образце с $y = 0.1$. Более того, четко видимый гистерезис магнитосопротивления около $B = 0$ свидетельствует о FM поведении. Этот момент качественно объясняется в рамках модели, учитывающей фазовое расслоение, включающей области с разной величиной и направлением намагниченности [28]. Тот факт, что индуцированная приложенным полем FM-фаза сохраняется после выключения поля в образце с $y = 0.1$, и присутствует, но в гораздо менее выраженной форме $y = 0.02$, а также отсутствие в $y = 0$, может быть отнесенным к более высокой доле FM-кластеров для $y = 0.1$, чем в $y = 0.02$ и отсутствию $y = 0$. Этот вывод согласуется с нашими результатами, представленными выше.

4. Заключение. В данной работе исследовано влияние легирования железом на электропроводность и магнитные свойства образцов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ при $y = 0 - 0.1$. Основное внимание уделялось поведению $\rho(T)$ и механизмам прыжковой проводимости в различных температурных интервалах диапазона от 300 до 5 К в магнитных полях до 5 Тл. При концентрации $\text{Fe} \leq 5\%$ во всём исследуемом

диапазоне температур ослабляется дальний порядок СО состояния, и короткодействующие СО кластеры внедрены в FM металлическую матрицу. При этом доля FM увеличивается, а удельное сопротивление уменьшается. Тем не менее дальнейшее легирование Fe приводит к обратным тенденциям, что объясняется эффектом ослабления двойного обмена, который является доминирующим при концентрациях Fe > 5%. Кроме того, были идентифицированы и проанализированы различные механизмы прыжковой проводимости, включая ПППДП Мотта и Шкловского – Эфроса, так же как и прыжковая проводимость малых поляронов между ближайшими соседями для образцов LSMFO5 с различными значениями u в различных магнитных полях. Были определены и проанализированы значения микроскопических параметров, таких как радиус локализации a , ширина мягкой кулоновской и жесткой щелей в нулевом магнитном поле. Анализ полевой зависимости удельного сопротивления при фиксированных температурах свидетельствовал о наличии эффекта CMR в образце с концентрацией Fe \approx 10%, что обусловлено сильной конкуренцией существующих FM и AFM областей, и поддерживает подход, заключающийся в том, что сосуществование фаз лежит в основе явления CMR.

Список литературы

1. Горьков Л. П. 1998. Решеточные и магнитные эффекты в легированных манганитах. Успехи физических наук, 168(6): 665–671.
2. Усатый И. М. и др. 2019. Исследование электропроводности манганита перовскита $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Известия Юго-Западного Государственного Университета. Серия: Техника И Технологии, 9(30):68–77.
3. Усатый И. М. и др. 2020. Магнитный фазовый переход в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x = 0.5, y = 0 - 0.1$). Известия Юго-Западного Государственного Университета. Серия: Техника И Технологии, 10(1):57–70.
4. Ahn K. H. et al. 1996. Magnetic properties and colossal magnetoresistance of $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$ materials doped with Fe. *Physical Review B*, 54(21): 15299–15302.
5. Akimoto T. et al. 1998. Antiferromagnetic metallic state in doped manganites. *Phys. Rev. B.*, 57(10): R5594–R5597.
6. Bhaskar A., Huang M.-S., Liu C.-J. 2017. Effects of Fe doping on the thermal hysteresis of the $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ system. *RSC Adv.*, 7(19): 11543–11549.
7. Biswas A. et al. 1999. The Density of States of hole-doped Manganites: A Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy study. *Phys. Rev. B.*, 59(8): 5368–5376.
8. Chen X. et al. 2009. Nonmagnetic B-site impurity-induced ferromagnetic tendency in CE-type manganites. *Phys. Rev. B.*, 79(2): 024410.
9. Culo M. et al. 2017. Magnetotransport properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.52 \leq x \leq 0.75$): Signature of phase coexistence. *Thin Solid Films*, 631: 205–212.
10. Dagotto E. 2005. Open questions in CMR manganites, relevance of clustered states and analogies with other compounds including the cuprates. *New J. Phys.*, 7: 67–67.
11. Dhiman I. et al. 2011. Influence of B - site Disorder in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B = Fe, Ru, Al and Ga). *Manganites. J. Phys.: Condens. Matter.*, 23(24): 246006.
12. Fujishiro H., Fukase T., Ikebe M. 1998. Charge Ordering and Sound Velocity Anomaly in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 67(8): 2582–2585.
13. Haghiri-Gosnet A.-M., Renard J.-P. 2003. CMR manganites: physics, thin films and devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(8): R127–R150.
14. Hébert S. et al. 2002. Important role of impurity eg levels on the ground state of Mn-site doped manganites. *Solid State Communications*, 121(5): 229–234.
15. Hemberger J. et al. 2002. Structural, magnetic and electrical properties of single crystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $0.4 < x < 0.85$. *Phys. Rev. B. Vol.*, 66(9): 094410.
16. Ioffe A.F., Regel A.R. 1960. *Non-Crystalline, Amorphous, and Liquid Electronic Semiconductors*, 291.
17. Izumi M. et al. 2000. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ superlattices composed of ferromagnetic $x = 0.4$ and antiferromagnetic $x = 0.55$ layers. *Phys. Rev. B.*, 61(18): 12187–12195.

18. Khomskii D., Khomskii L. 2003. Fine mist versus large droplets in phase separated manganites. *Phys. Rev. B.*, 67(5): 052406.
19. Kimura T. et al. 2000. Variation of charge-orbital correlation with Cr doping in manganites. *Phys. Rev. B.*, 62(22): 15021–15025.
20. Krichene A. et al. 2016. Correlation between electrical and magnetic properties of polycrystalline $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{O}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 408: 116–120.
21. Laiho R. et al. 2002. Variable-range hopping conductivity in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$: evidence of a complex gap in density of states near the Fermi level. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 14(34): 8043–8055.
22. Levy P. et al. 2001. Effects of Fe doping in $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226(230): 794–796.
23. Li Y. et al. 2010. Effects of Fe doping on magnetic and transport properties in $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$. *Phys. Status Solidi (a)*, 207(1): 194–198.
24. Mansouri M. et al. 2016. Effect of vanadium doping on structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401: 593–599.
25. Millis A.J., Littlewood P.B., Shraiman B.I. 1995. Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 74(25): 5144–5147.
26. Moritomo Y. et al. 2004. Impurity-induced ferromagnetism and impurity states in $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}(\text{Mn}_{0.95}\text{M}_{0.05})\text{O}_3$. *Phys. Rev. B.*, 69(21): 212407.
27. Mott N.F., Davis E.A. 2012. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. OUP Oxford.
28. O'Donnell J. et al. 1997. Low-field magnetoresistance in tetragonal $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ films. *Phys. Rev. B.*, 55(9): 5873–5879.
29. Ogale S.B. et al. 1998. Transport properties, magnetic ordering, and hyperfine interactions in Fe-doped $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$: Localization-delocalization transition. *Phys. Rev. B.*, 57(13): 7841–7845.
30. Orlova T.S. et al. 2006. Effect of Fe doping on structure, charge ordering, magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.06$). *J. Phys.: Condens. Matter.*, 18(29): 6729–6748.
31. Patil S.I. et al. 2000. Indications of phase separation in polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \approx 0.5$. *Phys. Rev. B.*, 62(14): 9548–9554.
32. Roy M. et al. 1998. Doping-induced transition from double exchange to charge order in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ near $x = 0.50$. *Phys. Rev. B.*, 58(9): 5185–5188.
33. Shenoy V.B., Rao C.N.R. 2008. Electronic phase separation and other novel phenomena and properties exhibited by mixed-valent rare-earth manganites and related materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366(1862): 63–82.
34. Shklovskii B.I., Efros A.L. 1984. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
35. Tokura Y. 2006. Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Rep. Prog. Phys.*, 69(3): 797–851.
36. Uehara M. et al. 1999. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites. *Nature*, 399(6736): 560–563.
37. Usaty I.M. et al. 2020. Variable-range hopping conductivity in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x = 0.5; y = 0, 0.02, 0.1$). *Ferroelectrics*, 561(1): 12–22.
38. Varma C.M. 1996. Electronic and magnetic states in the giant magnetoresistive compounds. *Physical Review B.*, 54(10): 7328–7333.
39. Viret M., Ranno L., Coey J.M.D. 1997. Magnetic localization in mixed-valence manganites. *Physical Review B.*, 55(13): 8067–8070.
40. Wagner P. et al. 1998. Spin Dependent Hopping and Colossal Negative Magnetoresistance in Epitaxial $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ Films in Fields up to 50 T. *Phys. Rev. Lett.*, 81(18): 3980–3983.

41. Yaicle C. et al. 2004. Effect of trivalent cation substitution for manganese upon ferromagnetism in $\text{Ln}_{0.57}\text{Ca}_{0.43}\text{MnO}_3$ (Ln=Pr, Nd). *Solid State Communications*, 132(7): 487–492.
42. Zakhvalinskii V.S. et al. 2011. Variable-range hopping conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(1): 015802.
43. Zhou H.-D. et al. 2002. Transport properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.5 < x < 1$). *Eur. Phys. J. B.*, 26(4): 467–471.

References

1. Gor'kov L. P. 1998. Reshetochnyye i magnitnyye efekty v legirovannykh manganitakh [Lattice and magnetic effects in doped manganites]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 168(6): 665–671.
2. Usatyy I. M. et al. 2019. Issledovaniye elektroprovodnosti manganita perovskita $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [Study of electrical conductivity of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskite manganite]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Tekhnika I Tekhnologii*, 9(30): 68–77.
3. Usatyy I. M. et al. 2020. Magnitnyy fazovyy perekhod v $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x = 0.5, y = 0 - 0.1$) [Magnetic phase transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x = 0.5, y = 0 - 0.1$)]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Tekhnika I Tekhnologii*, 10(1): 57–70.
4. Ahn K. H. et al. 1996. Magnetic properties and colossal magnetoresistance of $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$ materials doped with Fe. *Physical Review B*, 54(21): 15299–15302.
5. Akimoto T. et al. 1998. Antiferromagnetic metallic state in doped manganites. *Phys. Rev. B.*, 57(10) : R5594–R5597.
6. Bhaskar A., Huang M.-S., Liu C.-J. 2017. Effects of Fe doping on the thermal hysteresis of the $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ system. *RSC Adv.*, 7(19): 11543–11549.
7. Biswas A. et al. 1999. The Density of States of hole-doped Manganites: A Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy study. *Phys. Rev. B.*, 59(8): 5368–5376.
8. Chen X. et al. 2009. Nonmagnetic B-site impurity-induced ferromagnetic tendency in CE-type manganites. *Phys. Rev. B.*, 79(2): 024410.
9. Culo M. et al. 2017. Magnetotransport properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.52 \leq x \leq 0.75$): Signature of phase coexistence. *Thin Solid Films*, 631: 205–212.
10. Dagotto E. 2005. Open questions in CMR manganites, relevance of clustered states and analogies with other compounds including the cuprates. *New J. Phys.*, 7: 67–67.
11. Dhiman I. et al. 2011. Influence of B - site Disorder in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B = Fe, Ru, Al and Ga). *Manganites. J. Phys.: Condens. Matter.*, 23(24): 246006.
12. Fujishiro H., Fukase T., Ikebe M. 1998. Charge Ordering and Sound Velocity Anomaly in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 67(8): 2582–2585.
13. Haghiri-Gosnet A.-M., Renard J.-P. 2003. CMR manganites: physics, thin films and devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(8): R127–R150.
14. Hébert S. et al. 2002. Important role of impurity eg levels on the ground state of Mn-site doped manganites. *Solid State Communications*, 121(5): 229–234.
15. Hemberger J. et al. 2002. Structural, magnetic and electrical properties of single crystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $0.4 < x < 0.85$. *Phys. Rev. B. Vol.*, 66(9): 094410.
16. Ioffe A.F., Regel A.R. 1960. *Non-Crystalline, Amorphous, and Liquid Electronic Semiconductors*, 291.
17. Izumi M. et al. 2000. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ superlattices composed of ferromagnetic $x = 0.4$ and antiferromagnetic $x = 0.55$ layers. *Phys. Rev. B.*, 61(18): 12187–12195.
18. Khomskii D., Khomskii L. 2003. Fine mist versus large droplets in phase separated manganites. *Phys. Rev. B.*, 67(5): 052406.
19. Kimura T. et al. 2000. Variation of charge-orbital correlation with Cr doping in manganites. *Phys. Rev. B.*, 62(22): 15021–15025.

20. Krichene A. et al. 2016. Correlation between electrical and magnetic properties of polycrystalline $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{O}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 408: 116–120.
21. Laiho R. et al. 2002. Variable-range hopping conductivity in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$: evidence of a complex gap in density of states near the Fermi level. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 14(34): 8043–8055.
22. Levy P. et al. 2001. Effects of Fe doping in $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226(230) : 794–796.
23. Li Y. et al. 2010. Effects of Fe doping on magnetic and transport properties in $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$. *Phys. Status Solidi (a)*, 207(1) : 194–198.
24. Mansouri M. et al. 2016. Effect of vanadium doping on structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401 : 593–599.
25. Millis A.J., Littlewood P.B., Shraiman B.I. 1995. Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 74(25) : 5144–5147.
26. Moritomo Y. et al. 2004. Impurity-induced ferromagnetism and impurity states in $\text{Nd}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}(\text{Mn}_{0.95}\text{M}_{0.05})\text{O}_3$. *Phys. Rev. B.*, 69(21) : 212407.
27. Mott N.F., Davis E.A. 2012. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. OUP Oxford.
28. O'Donnell J. et al. 1997. Low-field magnetoresistance in tetragonal $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ films. *Phys. Rev. B.*, 55(9) : 5873–5879.
29. Ogale S.B. et al. 1998. Transport properties, magnetic ordering, and hyperfine interactions in Fe-doped $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$: Localization-delocalization transition. *Phys. Rev. B.*, 57(13) : 7841–7845.
30. Orlova T.S. et al. 2006. Effect of Fe doping on structure, charge ordering, magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.06$). *J. Phys.: Condens. Matter.*, 18(29) : 6729–6748.
31. Patil S.I. et al. 2000. Indications of phase separation in polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \approx 0.5$. *Phys. Rev. B.*, 62(14) : 9548–9554.
32. Roy M. et al. 1998. Doping-induced transition from double exchange to charge order in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ near $x = 0.50$. *Phys. Rev. B.*, 58(9) : 5185–5188.
33. Shenoy V.B., Rao C.N.R. 2008. Electronic phase separation and other novel phenomena and properties exhibited by mixed-valent rare-earth manganites and related materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366(1862) : 63–82.
34. Shklovskii B.I., Efros A.L. 1984. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
35. Tokura Y. 2006. Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Rep. Prog. Phys.*, 69(3) : 797–851.
36. Uehara M. et al. 1999. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites. *Nature*, 399(6736): 560–563.
37. Usatyy I.M. et al. 2020. Variable-range hopping conductivity in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x = 0.5; y = 0, 0.02, 0.1$). *Ferroelectrics*, 561(1): 12–22.
38. Varma C.M. 1996. Electronic and magnetic states in the giant magnetoresistive compounds. *Physical Review B.*, 54(10): 7328–7333.
39. Viret M., Ranno L., Coey J.M.D. 1997. Magnetic localization in mixed-valence manganites. *Physical Review B.*, 55(13): 8067–8070.
40. Wagner P. et al. 1998. Spin Dependent Hopping and Colossal Negative Magnetoresistance in Epitaxial $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ Films in Fields up to 50 T. *Phys. Rev. Lett.*, 81(18): 3980–3983.
41. Yaicle C. et al. 2004. Effect of trivalent cation substitution for manganese upon ferromagnetism in $\text{Ln}_{0.57}\text{Ca}_{0.43}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$). *Solid State Communications*, 132(7): 487–492.
42. Zakhvalinskii V.S. et al. 2011. Variable-range hopping conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(1): 015802.

43. Zhou H.-D. et al. 2002. Transport properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.5 < x < 1$). Eur. Phys. J. B., 26(4) : 467–471.

Получена 11.11.2020

Усатый Иван Михайлович – аспирант четвертого года обучения кафедры теоретической и экспериментальной физики института инженерных и цифровых технологий Белгородского государственного национального исследовательского университета

ул. Победы, 85, г. Белгород, 308015, Россия

E-mail: 718097@bsu.edu.ru

Захвалинский Василий Сергеевич – доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики института инженерных и цифровых технологий Белгородского государственного национального исследовательского университета

 <http://orcid.org/0000-0001-7055-8243>

ул. Победы, 85, г. Белгород, 308015, Россия

E-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru

Иванов Олег Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры материаловедения и нанотехнологий института инженерных и цифровых технологий Белгородского государственного национального исследовательского университета

 <http://orcid.org/0000-0002-1803-5928>

ул. Победы, 85, г. Белгород, 308015, Россия

E-mail: ivanov.oleg@bsu.edu.ru

Ерина Татьяна Анатольевна – кандидат педагогических наук, доцент кафедры прикладной математики и компьютерного моделирования института инженерных и цифровых технологий Белгородского государственного национального исследовательского университета

ул. Победы, 85, г. Белгород, 308015, Россия

E-mail: erina@bsu.edu.ru