

Влияние легирования медью на зарядовое упорядочение в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.07$)

© Т.С. Орлова, J.Y. Laval*, Ph. Monod*, В.С. Захвалинский**, В.М. Егоров, Ю.П. Степанов

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

* Laboratoire de Physique du Solide, CNRS ESPCI, Paris, France

** Белгородский государственный университет, Белгород, Россия

E-mail: orlova.t@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 марта 2008 г.)

Влияние легирования медью на зарядово-орбитальное упорядочение в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.07$) изучалось путем измерения температурных зависимостей намагниченности, электросопротивления и теплоемкости в комбинации с электронно-микроскопическим исследованием структуры. Показано, что легирование медью приводит к уменьшению температуры зарядового упорядочения T_{CO} , при этом величина T_{CO} понижается пропорционально уменьшению концентрации ионов Mn^{3+} . В температурной области 5–300 К полупроводниковый характер сопротивления сохраняется для всех значений $0 \leq y \leq 0.07$. Электронно-микроскопические исследования показали, что присутствие меди начиная уже с малых концентраций ($y = 0.01$) подавляет формирование регулярной сверхструктуры, характерной для нелегированного исходного соединения. Дифференциальная сканирующая калориметрия обнаружила значительное уменьшение энтропии перехода при зарядовом упорядочении в легированных медью образцах по сравнению с исходным соединением. Легирование медью нарушает дальнедействующее зарядово-орбитальное упорядочение, сохраняя, по-видимому, лишь ближний порядок.

PACS: 75.47.Lx, 68.37.Lp

1. Введение

В последнее десятилетие многочисленные работы были посвящены манганитам типа $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R — трехвалентный редкоземельный ион, A — двухвалентный катион), проявляющим свойства колоссального магнитосопротивления [1–5]. Концентрация x элемента A может изменяться в широких пределах $0 \leq x \leq 1$, при этом система проходит через ряд фазовых переходов с разнообразными типами упорядочения: магнитного, структурного, электронного. В системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) на краях фазовой диаграммы ($x = 0$ и 1) основным является состояние антиферромагнитного (AFM) изолятора, при $0.15 < x < 0.5$ — ферромагнитного (FM) металла, а при $x > 0.5$ — зарядово-упорядоченного антиферромагнетика.

К настоящему времени сложилось представление, что явление колоссального магнитосопротивления является результатом конкуренции между кристаллическими фазами с различным электронным, магнитным и структурным порядком; эта конкуренция может быть достаточно сильной, чтобы вызвать фазовое разделение [6,7] между металлическим FM-состоянием и состоянием зарядового упорядоченного изолятора с AFM-упорядочением.

Ферромагнетизм и зарядовое упорядочение (CO) — два взаимоисключающих явления в манганитах $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$. Ферромагнетизм требует делокализации e_g -электрона из Mn^{3+} и перехода его к Mn^{4+} вдоль сетки $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ путем механизма двойного обмена [8]. Зарядовое же упорядочение реализуется

путем локализации e_g -электрона и дырки на Mn^{3+} и Mn^{4+} соответственно и определенного упорядочения этих ионов [9], приводящего к AFM-порядку при температурах ниже температуры Нееля T_N .

Для системы LCMO активно исследовались соединения с $x < 0.5$, имеющие основное FM-состояние, тогда как другая часть фазовой диаграммы ($x > 0.5$), для которой основным является AFM CO-состояние, остается изученной слабо. Само происхождение зарядово- и орбитально-упорядоченных фаз все еще является предметом дискуссии [10,11]. CO традиционно рассматривается как упорядочение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [7]. Это зарядовое упорядочение неразрывно связывают с орбитальным упорядочением (ОО), обусловленным янтеллеровской дисторсией: $d(z^2)$ (Mn^{3+})-орбитали ориентируются перпендикулярно c -оси и формируют серию ориентированных цепей в базисной ($a-b$)-плоскости. Решеточная дисторсия может быть хорошо зарегистрирована в трансмиссионном электронном микроскопе (ТЕМ). В системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ полосовая сверхструктура наблюдалась методами ТЕМ для $x = 1/2, 2/3$ и $3/4$ [12,13]. Однако ряд экспериментов [14,15] показал, что зарядовая диспропорция между ионами марганца должна быть много меньше единицы.

Например, в $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ методом резонансного рассеяния синхротронного рентгеновского пучка [14] было подтверждено наличие марганца двух типов, при этом, как и ожидалось вокруг одного из них наблюдалась локальная решеточная дисторсия. Однако разница в зарядах между двумя конфигурациями была найдена рав-

ной приблизительно только 0.16 электрона, что далеко от разницы в зарядах в один электрон для принятых в ионной модели Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Легирование на места марганца может значительным образом менять свойства манганитов, так как при этом изменяются $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ -связи. Такое легирование рассматривается как один из наиболее эффективных способов изучения зарядового и орбитального упорядочения в манганитах [16].

Явления зарядового упорядочения изучались главным образом для составов, являющихся пограничными между основными FM- и AFM-состояниями в фазовых диаграммах. К таковым относятся $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ для LCMO- и $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ для PSMO-систем. Однако эти пограничные составы очень чувствительны к содержанию кислорода, и даже незначительная его вариация или малое изменение в соотношении катионов La/Ca или Pr/Sr могут приводить к сдвигу вдоль фазовой диаграммы, переводя таким образом систему из FM- в AFM-состояние или наоборот. Более того, для этих пограничных составов характерным является наличие фазового расслоения, т.е. присутствие значительной доли FM-кластеров в основной AFM-фазе, что затрудняет изучение зарядового упорядочения в чистом виде. Поэтому для наших исследований мы выбрали систему $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ с $x = 2/3$, где, как было показано экспериментально [17,18], фазовое расслоение минимально и не носит принципиального характера; при температурах ниже температуры зарядового упорядочения T_{CO} FM-фаза занимает менее 0.3% в общей AFM-матрице [18].

В [18] изучалось влияние легирования железом на зарядовое упорядочение в $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ ($0 \leq y \leq 0.06$). Было показано, что как температура зарядового упорядочения T_{CO} , так и температура Вейсса Θ линейно уменьшаются с увеличением концентрации y , что согласуется с теорией среднего поля. Показано, что Fe имеет AFM-обмен с марганцем. В легированных железом образцах сохраняется сверхструктура при $T < T_{CO}$, однако параметр сверхструктуры — q -вектор — уменьшается. В легированных 5% Fe образцах величина q -вектора была на 12–15% меньше по сравнению с исходным образцом. Такая сверхструктура имеет несоразмерный характер за счет возникновения ряда дефектов в формировании $Mn^{3+}O_6$ - и $Mn^{4+}O_6$ -полос (stripes).

В настоящей работе изучается влияние легирования медью на зарядово-орбитальное упорядочение в керамических образцах $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ для $0 \leq y \leq 0.07$.

2. Экспериментальная методика и характеристика образцов

Образцы нелегированной $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ (LCMO) и легированной медью $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ ($0 \leq y \leq 0.07$) (LCMCuO) керамики были получены

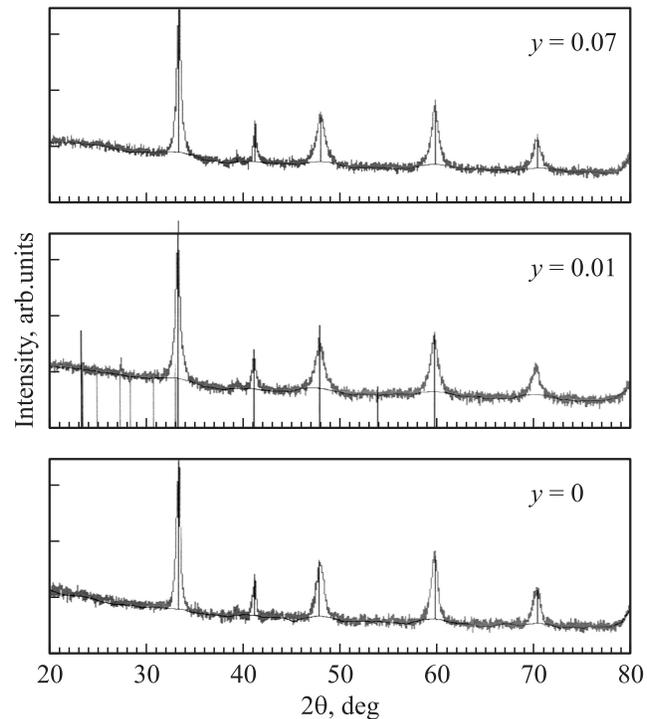


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы, полученные для $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ с величиной $y = 0, 0.01$ и 0.07 .

посредством стандартной твердотельной реакции, подобной используемой ранее для получения $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [19,20]. Порошок La_2O_3 гигроскопичен; он обязательно подвергался предварительному отжигу. Смеси порошков оксидов La_2O_3 , $CaCO_3$, MnO_2 и CuO дважды отжигались на воздухе при температуре $1320^\circ C$ в течение 40 h с промежуточным перемалыванием. Затем полученный порошок прессовался в таблетки под давлением 2000 kg/cm^2 и отжигался на воздухе при температуре $1370^\circ C$ в течение 22 h.

Данные порошковой рентгенографии (рис. 1) показали, что все образцы были однофазными и имели орторомбическую перовскитную структуру типа $Pbnm$ с параметрами решетки $a \approx b \approx \sqrt{2}a_p$ и $c \approx 2a_p$ (где $a_p \sim 3.9 \text{ \AA}$ — параметр решетки простого перовскита [13]). Легирование медью в количестве $0 \leq y \leq 0.07$ не приводило к формированию каких-либо вторичных фаз, параметры решетки также оставались практически неизменными.

Соответствие полученного химического состава заданному контролировалось на локальном уровне *in situ* при помощи энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX — energy dispersive X-ray analysis) в трансмиссионном сканирующем микроскопе, при этом размер EDX-пробы составлял $\sim 1 \text{ nm}$. Как в нелегированных LCMO, так и в легированных медью образцах LCMCuO химический состав был однородным как в пределах отдельного зерна, так и среди различных зерен. В LCMCuO-образцах медь распределялась равномерно в отдельно взятом зерне, несколько большая вариация

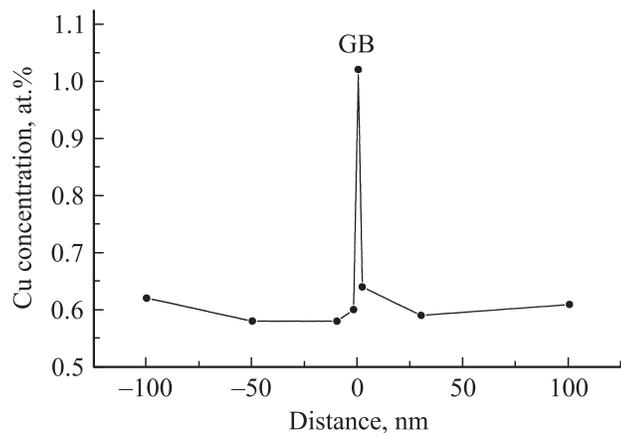


Рис. 2. Типичный сегрегационный профиль меди, полученный при измерении концентрации меди поперек межзеренной границы (GB) в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.05$).

в содержании меди была обнаружена среди различных зерен. Среднее значение содержания Cu в зернах было близко к заданной величине у.

Дополнительно было исследовано 20 границ зерен в Cu-легированных образцах методом EDX в просвечивающем электронном микроскопе. Была найдена сегрегация Cu во всех исследуемых границах. На рис. 2 приведена типичная зависимость изменения концентрации Cu в направлении, перпендикулярном плоскости границы. Концентрация Cu в границах в 1.8–2.0 раза превышала содержание меди в ближайших зернах, образующих эту границу, при этом Cu сегрегировала только в очень узкой области ~ 1.5 nm по обе стороны от границы.

Содержание кислорода в образцах контролировалось иодометрическим титрованием подобно [21]. Содержание кислорода в нелегированном и легированном медью образцах с малой концентрацией меди ($0 < y \leq 0.01$) было очень близким к номинальному значению 3.0, в то время как для больших степеней легирования ($y \geq 0.04$) был обнаружен некоторый дефицит кислорода (см. таблицу).

Исследования температурной зависимости намагниченности проводились с использованием СКВИД-магнетометра в диапазоне температур $T = 4.2$ –400 K и в магнитных полях до 1 T. Образец охлаждался от комнатной температуры до 4.2 K в нулевом поле (ZFC — zero field cooling) или в постоянном поле $B = 1$ T (FC — field cooling).

Результаты иодометрического титрования образцов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.07$)

Состав (y)	Содержание кислорода ($3 - \delta$)
0	2.980
0.01	2.975
0.04	2.965
0.07	2.950

Измерения сопротивления $\rho(T)$ были сделаны традиционным четырехзондовым методом в режимах нагрева и охлаждения образцов.

Тепловые свойства LCMO и LCMCuO исследовались на калориметре DSC-2 Perkin-Elmer в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 K) и индия (429.7 K), а шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира. Масса образцов для калориметрических измерений составляла ~ 50 mg.

Возможное формирование сверхструктуры в результате зарядового и орбитального упорядочения контролировалось путем анализа электронных дифракционных (ED) картин и высокоразрешающих электронно-микроскопических изображений, полученных при комнатной температуре и 91 K в ТЕМ Jeol 2010 F, работающем при 200 kV и оборудованном полевой эмиссионной пушкой. Образец помещался в специальный низкотемпературный держатель, охлаждаемый жидким азотом, который позволял сканирование по температуре и фиксацию температуры в области 90–300 K, а также изменение наклона образца на $\pm 15^\circ$ в двух координатах. Образцы для электронно-микроскопических исследований приготавливались с помощью механической полировки до толщины 25–30 μm и последующего утончения до электронной прозрачности на аргоновой пушке.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 3, а показаны температурные зависимости намагниченности M для исходного LCMO- и легированных медью LCMCuO-образцов, полученные в магнитном поле $H = 1$ T после предварительного охлаждения в нулевом магнитном поле. Наблюдаемый в исходном образце пик намагниченности связан с переходом образца в состояние зарядово-орбитального упорядочения и хорошо известен в литературе [18,22,23]. Температура T_{CO} , при которой наблюдается этот пик, известна как температура зарядового упорядочения. Легирование медью смещает пик намагниченности $M(H)$ в сторону меньших температур, при этом величина пика заметно понижается уже при малых концентрациях меди $y = 0.005$ и 0.01. Изменение T_{CO} с концентрацией меди y представлено на рис. 4, а. Для сравнения здесь же приведена зависимость $T_{\text{CO}}(y)$, полученная в [18] для случая легирования железом образцов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Видно, что уже малые концентрации меди $y \leq 0.01$ приводят к значительному понижению T_{CO} , которая затем лишь слегка уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации меди. В случае легирования трехвалентным железом Fe^{3+} зависимость $T_{\text{CO}}(y)$ линейна во всей области легирования $0 \leq y \leq 0.06$ [18].

Следует отметить, что наличие меди не приводит к увеличению ФМ-составляющей. На рис. 3, б приведены температурные зависимости намагниченности M для некоторых LCMCuO-составов в сравнении с нелегированным составом LCMO, измеренные в режимах ZFC и

FC в магнитном поле $H = 1$ Т. В нелегированном образце существует необратимость между ZFC- и FC-намагниченностью для $T < T_{CO}$, как это отмечалось нами ранее в [18], где было показано, что она связана с формиро-

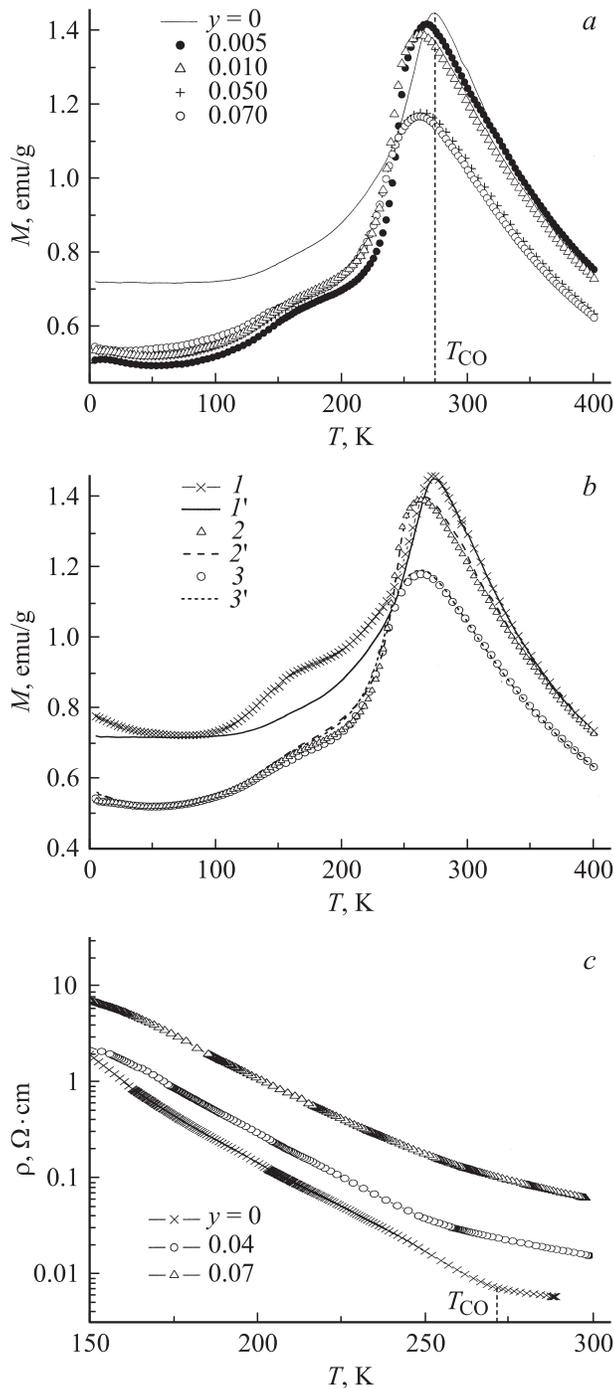


Рис. 3. а) Температурные зависимости намагниченности легированных медью образцов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$, измеренные в магнитном поле 1 Т в режиме ZFC. б) Температурные зависимости намагниченности легированных медью образцов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ (y : 1, 1' — 0, 2, 2' — 0.01, 3, 3' — 0.07), измеренные в магнитном поле 1 Т в ZFC- (1–3) и FC- (1'–3') режимах. в) Температурные зависимости удельного сопротивления легированных медью образцов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$.

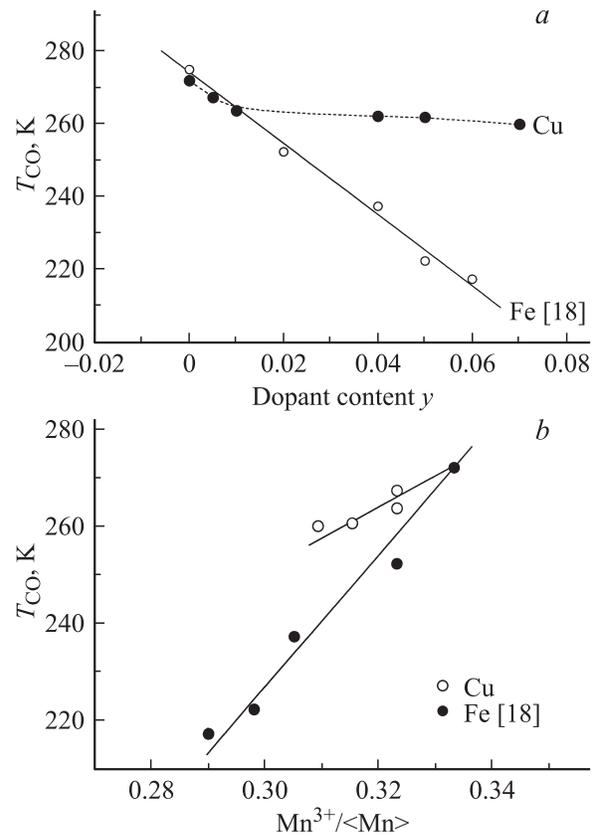


Рис. 4. Зависимости температуры зарядового упорядочения T_{CO} от концентрации y легирующего элемента M в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (а) и от концентрации $n_{\text{Mn}^{3+}} = \text{Mn}^{3+}/\langle\text{Mn}\rangle$, где $\langle\text{Mn}\rangle = \text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+}$ (б). $M = \text{Cu}$ (настоящая работа) и Fe [18].

ванием малых FM-кластеров, причем FM-составляющая пренебрежимо мала ($< 0.3\%$ от состояния FM-насыщения в этой системе). Легирование медью еще больше понижает необратимость намагниченности.

Можно отметить, что как в исходном, так и в легированном образце наблюдается некоторый подъем (hump) в намагниченности вблизи 170 К, который связывается в литературе с AFM-упорядочением (в исходном образце температура Нееля $T_N \approx 170$ К [23]).

Температурные зависимости удельного сопротивления ρ были измерены для всех LCMCuO-образцов с концентрацией меди $0 \leq y \leq 0.07$. На рис. 3, в приведена только часть таких зависимостей, другие опущены, чтобы не перегружать рисунок. Полупроводниковый характер зависимостей $\rho(T)$ сохраняется для всех соединений, легированных медью, и величина удельного сопротивления изменяется незначительно для всей области легирования $0 \leq y \leq 0.07$. Видно, что с понижением температуры начиная с T_{CO} (собственной для каждого соединения) происходит более быстрый рост удельного сопротивления, что связывается с изменением условий переноса заряда между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} в результате зарядового упорядочения [24]. Значения температуры T_{CO} , найденные из измерений температурных

зависимостей намагниченности, находятся в хорошем соответствии со значениями температуры, при которой начинается более резкий подъем сопротивления.

Таким образом, для всей области легирования медью физические характеристики $\rho(T)$ и $M(T)$ имеют характер, типичный для перехода в состояние зарядового упорядочения.

Поскольку, как уже отмечалось выше, соотношение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} играет важную роль в проявлении разнообразных свойств манганитов, в первую очередь необходимо оценить долю, приходящуюся на ионы Mn^{3+} в образцах, легированных медью. Предполагая фиксированные валентности для $\text{La}(3+)$, $\text{Ca}(2+)$ и $\text{Cu}(2+)$ (выбор для меди валентности $2+$ будет обсуждаться далее), а также учитывая результаты иодометрического титрования (содержание кислорода) и исходя из электронейтральности, мы можем определить концентрацию Mn^{3+} ионов $n_{\text{Mn}^{3+}} = \text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$ для легированных медью образцов. Оказалось, что величина $n_{\text{Mn}^{3+}}$ изменялась в узких пределах $0.333-0.310$ при варьировании y от 0 до 0.07 . Такое малое изменение концентрации Mn^{3+} объясняется тем, что при больших степенях легирования ($y \geq 0.04$) замещение Mn^{3+} двухвалентной Cu^{2+} приводило к некоторому дефициту кислорода (см. таблицу). Пересчитанные зависимости $T_{\text{CO}}(n_{\text{Mn}^{3+}})$ для легирования медью показаны на рис. 4, b в сравнении с таковыми для легирования железом [18]. Видно, что и в случае легирования медью зависимость $T_{\text{CO}}(n_{\text{Mn}^{3+}})$ близка к линейной, т.е. концентрация ионов Mn^{3+} является определяющей для величины T_{CO} . Полученные значения концентрации Mn^{3+} в легированных медью образцах лежат в области, для которой характерно зарядовое упорядочение, сопровождаемое формированием сверхструктур дальнего порядка при $T < T_{\text{CO}}$ в случаях легирования другими элементами, например железом [18].

Влияние легирования медью на зарядовое упорядочение на структурном уровне изучалось в электронном микроскопе путем регистрации ED-картин и высокоразрешающих решеточных изображений (HREM) при 91 и 300 К. Следует отметить, что селективная электронная дифракция регистрировалась главным образом от базисных плоскостей ($00l$) на некотором выделенном участке кристаллита, при этом исследовались различные участки в пределах отдельного зерна, а также различные зерна. Сравнивались ED-картины, полученные при комнатной температуре и при 91 К. Для нелегированного образца при 91 К ED-картины содержали дополнительные рефлексы-сателлиты с $q = 1/3a^*$ (a^* — параметр обратной решетки), что характерно для формирования сверхструктуры с утроенным параметром решетки $3a$. HREM-изображения подтвердили наличие такой соразмерной сверхструктуры с параметром $3a$. Эти электронно-микроскопические результаты для нелегированного соединения аналогичны данным, полученным ранее в работе [18], в которой приведены и подробно проанализированы как ED-, так и HREM-картины для нелегированного исходного соединения $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$.

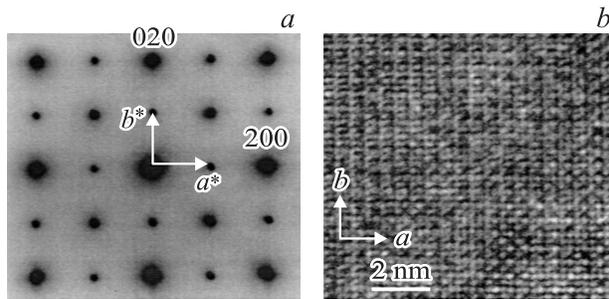


Рис. 5. Электронно-дифракционная картина (a) и соответствующее ей высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение (b), полученные при температуре 91 К от зоны с нормалью $[001]$ в образце $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.02$).

Подобные электронно-микроскопические исследования, проведенные на образцах, легированных медью, включая образцы с малой концентрацией Cu $y = 0.01$, не обнаружили никаких признаков формирования сверхструктуры. На ED-картинах, полученных при 91 К, отсутствовали какие-либо дополнительные рефлексы. ED-картины полностью соответствовали наблюдаемым при комнатной температуре. Пример дифракционной картины, полученной при 91 К для легированного медью образца ($y = 0.02$) и демонстрирующей отсутствие каких-либо дополнительных рефлексов, кроме основных брэгговских пиков (соответствующих орторомбической $Pbnm$ -структуре), показан на рис. 5, a . На рис. 5, b приведено HREM-изображение, соответствующее этой ED-картине.

Таким образом, в случае легирования медью тщательное исследование большого количества зерен (кристаллитов) в ТЕМ не обнаружило признаков формирования сверхструктуры ни на прямых электронных изображениях, ни на дифракционных картинах. В то же время поведение физических характеристик $\rho(T)$ и $M(T)$ носит характер, типичный для перехода в состояние СО. Логично предположить, что в этом случае возникает некоторое зарядовое упорядочение, не имеющее дальнего порядка, а только некоторый ближний порядок, что несомненно объясняет полученное поведение физических свойств $M(T)$ и $\rho(T)$, однако не приводит к формированию регулярной сверхструктуры дальнего порядка. Следует особо подчеркнуть, что медь уже в малой концентрации $y = 0.01$ подавляет формирование сверхструктуры с дальним порядком.

Поскольку состояние с валентностью $3+$ для меди является крайне редким [25], анализируя полученные результаты аналогично [25], мы исходили из валентности $2+$ в соединении $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$. Случай замещения иона марганца двухвалентной медью существенно отличается от замещения последнего трехвалентными ионами, например Fe^{3+} . Во-первых, Cu^{2+} имеет существенно больший ионный радиус. В случае легирования двухвалентным ионом меди различие в размере ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} составляет $(r_{\text{Mn}^{3+}} - r_{\text{Cu}^{2+}}) = -0.06$

(~ 9%) или > 16% по сравнению со средним ионом марганца (Mn). В случае легирования железом (Fe^{3+}) эта разность другого знака и существенно меньше по величине: $(r_{\text{Mn}^{3+}} - r_{\text{Fe}^{3+}}) = 0.02$. Значительно больший ион Cu^{2+} на месте Mn^{3+} может вызывать внутреннее давление и, по-видимому, локальное изменение решеточных параметров, хотя, как упоминалось выше, усредненные значения решеточных параметров, полученные из рентгеноструктурного анализа, практически не различаются в нелегированном и легированных медью образцах. Во-вторых, существует вероятность того, что присутствие двухвалентного иона, который не способен принять большую валентность, может вызывать повышение времени нахождения ионов Mn в состоянии с большей валентностью, т.е. в состоянии Mn^{4+} , в ближайшем окружении иона Cu^{2+} . Поскольку Mn^{4+} имеет меньший ионный размер по сравнению с Mn^{3+} предложенное локальное зарядовое „упорядочение“ будет приводить к выпрямлению ближайших связей $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$, высвобождая деформацию в системе (воздействуя на янтеллеровскую дисторсию Mn^{3+}O_6 -октаэдров в ближайшем окружении). Все это несомненно будет препятствовать дальнедействующему зарядовому и орбитальному упорядочению. При больших концентрациях меди ($y \geq 0.04$) наличие кислородных вакансий дополнительно увеличит беспорядок в системе $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ -связей.

Следует отметить, что не рассмотренный нами случай замещения Mn^{3+} ионами одновалентной меди (Cu^+) еще сильнее усугубил бы указанные выше причины нарушения дальнего порядка при зарядовом упорядочении, поскольку различие как в ионных радиусах, так и зарядах для ионов Cu^+ и Mn^{3+} еще больше.

Косвенное подтверждение нашего предположения о том, что легирование медью приводит к зарядовому упорядочению с гораздо меньшей степенью порядка, дают результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 6 приведены кривые ДСК, полученные при нагревании кристаллов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($y = 0.04$). Из кривых видно, что легирование медью приводит к сильному подавлению теплового эффекта фазового перехода, обусловленного зарядовым упорядочением [26–28], и уменьшению энтальпии перехода (ΔH) от 1.79 до 0.44 J/g и энтропии перехода (ΔS) от 0.007 до 0.002 J/g · K. При пересчете на целочисленное значение атомов в кристалле приведенные выше величины энтропии составят 0.88 и 0.25 cal/mol · K. Температура перехода T_{CO} при легировании также уменьшается. Форма пика на кривой ДСК нелегированного образца позволяет предположить наличие по крайней мере двух составляющих. На это же указывают и данные по брэгговскому рассеянию на образцах такого же состава, приведенные в работе [26].

Фазовый переход при зарядовом упорядочении в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ является двухкомпонентным (рис. 6, штриховые линии на кривой 1). Оказалось, что по своей физической природе он близок к фазовому переходу второго рода типа порядок–беспорядок. Энтропия

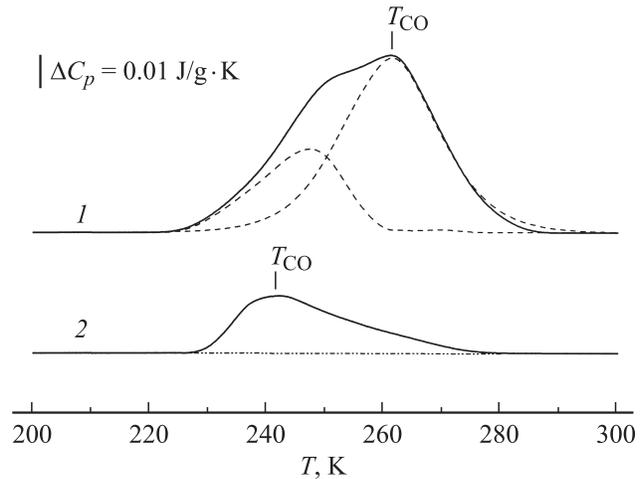


Рис. 6. Кривые ДСК (сплошные линии), полученные при нагревании образцов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (1) и $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ для $y = 0.04$ (2). Штриховая линия — разделение пика для образца $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ на две составляющие (см. текст). Скорость сканирования $v = 1.25 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

такого перехода, как известно, составляет величину $\sim 1 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ [29], сопоставимую по своему значению с $\Delta S = 0.88 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$, полученной в настоящей работе. Уменьшение энтропии перехода в легированном образце в связи с этим можно однозначно связывать с уменьшением степени порядка в регулярной сверхструктуре, характерной для нелегированного исходного соединения.

Таким образом, в работе впервые исследовалось влияние легирования медью на зарядовое упорядочение в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.7$). Было показано, что медь равномерно распределяется в решетке на местах марганца и дополнительно сегрегирует в границах зерен в узкой области $\leq \pm 1.5 \text{ nm}$.

Легирование медью приводит к уменьшению температуры зарядового упорядочения T_{CO} , при этом $T_{\text{CO}} \sim n_{\text{Mn}^{3+}}$. Легирование медью не изменяет характера поведения $M(T)$ и $\rho(T)$, однако уже малые концентрации меди ($y = 0.01$) полностью подавляют формирование CO/ОО-сверхструктуры дальнего порядка, типичной для нелегированного соединения $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Предполагается, что замещение трехвалентного марганца двухвалентной медью, обладающей как меньшим зарядом, так и большим ионным размером, приводит к большим локальным искажениям $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ -связей, достаточным для того, чтобы нарушить дальнедействующий CO/ОО-порядок. Проведенные в работе калориметрические исследования показывают, что в легированных медью образцах переход в СО при T_{CO} действительно сопровождается гораздо меньшим изменением энтропийного фактора по сравнению со случаем нелегированного соединения.

Авторы выражают благодарность G. Vetter за помощь в измерении рентгеновских дифрактограмм.

Список литературы

- [1] Colossal magnetoresistance oxides / Ed. Y. Tokura. Gordon and Breach, N. Y. (2000).
- [2] J. Coey, M. Viret, S. Molnar. *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [3] M.B. Salamon, M. Jaime. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
- [4] Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин. *УФН* **171**, 2, 121 (2001).
- [5] В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов. *ФНТ* **26**, 3, 231 (2000).
- [6] E. Dagotto, H. Hotta, A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [7] E.L. Nagaev. *Colossal magnetoresistance and phase separation in magnetic semiconductors*. Imperial College Press, London (2002).
- [8] C. Zener. *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [9] J.P. Goodenough. *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [10] G.C. Milward, M.J. Calderon, P.B. Littlewood. *Nature* **433**, 607 (2005).
- [11] M. Coey. *Nature* **430**, 154 (2004).
- [12] C.H. Chen, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4042 (1996).
- [13] C.H. Chen, S.-W. Cheong, H.Y. Hwang. *J. Appl. Phys.* **81**, 1326 (1997).
- [14] J. Herrero-Martin, J. Garcia, G. Subias, J. Blasco, M. Concepcion Sánchez. *Phys. Rev. B* **70**, 024408-1 (2004).
- [15] J. Garcia, M. Concepcion Sánchez, J. Blasco, G. Subias, M. Grazia Proietti. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 3243 (2001).
- [16] G. Van Tendeloo, O.I. Lebedev, M. Hervieu, B. Raveau. *Rep. Prog. Phys.* **67**, 1315 (2004).
- [17] Y. Jo, J.-G. Park, C.S. Hong, N.H. Hur, H.C. Ri. *Phys. Rev. B* **63**, 172413 (2001).
- [18] T.S. Orlova, J.Y. Laval, P. Monod, J.G. Noudem, V.S. Zakhvalinskii, V.S. Vikhnin, Yu.P. Stepanov. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 6729 (2006).
- [19] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, V.N. Stamov, V.S. Zakhvalinskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 5751 (2000).
- [20] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, V.N. Stamov, V.S. Zakhvalinskii. *J. Magn. Magn. Mater.* **213**, 271 (2000).
- [21] M.C. Wu, J. Chen, X. Jin. *Physica C* **276**, 132 (1997).
- [22] P.G. Radeaelli, D.E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, M. Marezio. *Phys. Rev. B* **59**, 14440 (1999).
- [23] T. Sudyoasuk, R. Suryanarayanan, P. Winotai, L.E. Wenger. *J. Magn. Magn. Mater.* **278**, 96 (2004).
- [24] M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, J. Blasco, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Garcia, J. Stankiewicz, C. Ritter. *Phys. Rev. B* **56**, 8252 (1997).
- [25] S.B. Ogale, R. Shreekala, R. Bathe, S.K. Date, S.I. Patil, B. Hannoyer, F. Petit, G. Marest. *Phys. Rev. B* **57**, 7841 (1998).
- [26] A.P. Ramirez, P. Schiffer, S.-W. Cheong, C.H. Chen, W. Bao, T.T.M. Plasta, P.L. Gammel, D.J. Bishop, B. Zegarski. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3188 (1996).
- [27] A.P. Ramirez, S.-W. Cheong, P. Schiffer. *J. Appl. Phys.* **81**, 5337 (1997).
- [28] M.T. Fernandez-Diaz, J.L. Martinez, J.M. Alonso, E. Herrero. *Phys. Rev. B* **59**, 1277 (1999).
- [29] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнето-электрических явлений в кристаллах*. Наука, М. (1983). 240 с.