

# 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  $T_{\text{CO}}$ , при этом величина  $T_{\text{CO}}$  понижается пропорционально уменьшению концентрации ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . 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  $\text{Mn}^{3+}$  и перехода его к  $\text{Mn}^{4+}$  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  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  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  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [7]. Это зарядовое упорядочение неразрывно связывают с орбитальным упорядочением (ОО), обусловленным янтеллеровской дисторсией:  $d(z^2)$ ( $\text{Mn}^{3+}$ )-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  $\Theta$  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

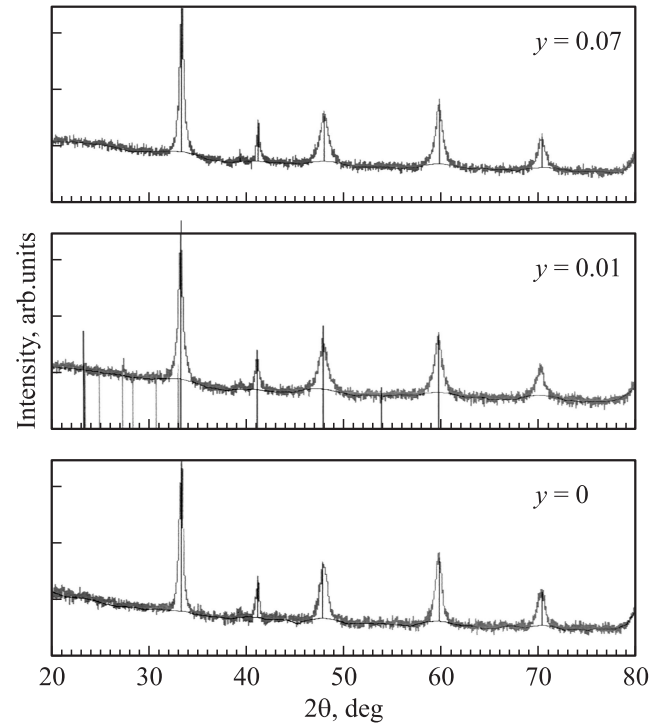
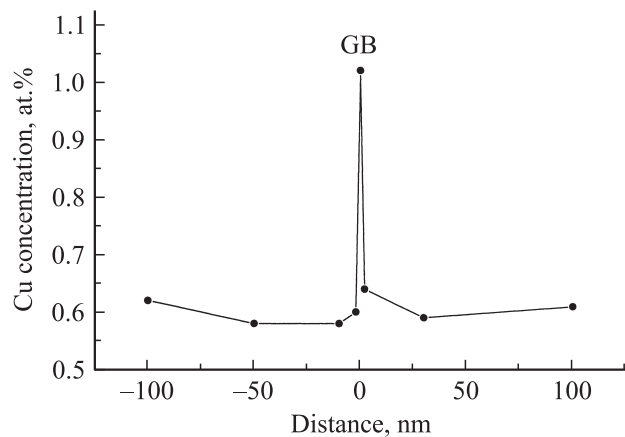


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы, полученные для  $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Cu_yO_3$  с величиной  $y = 0, 0.01$  и  $0.07$ .

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 перемальванием. Затем полученный порошок прессовался в таблетки под давлением  $2000 \text{ kg/cm}^2$  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  $\sim 1.5$  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  $\sim 50$  mg.

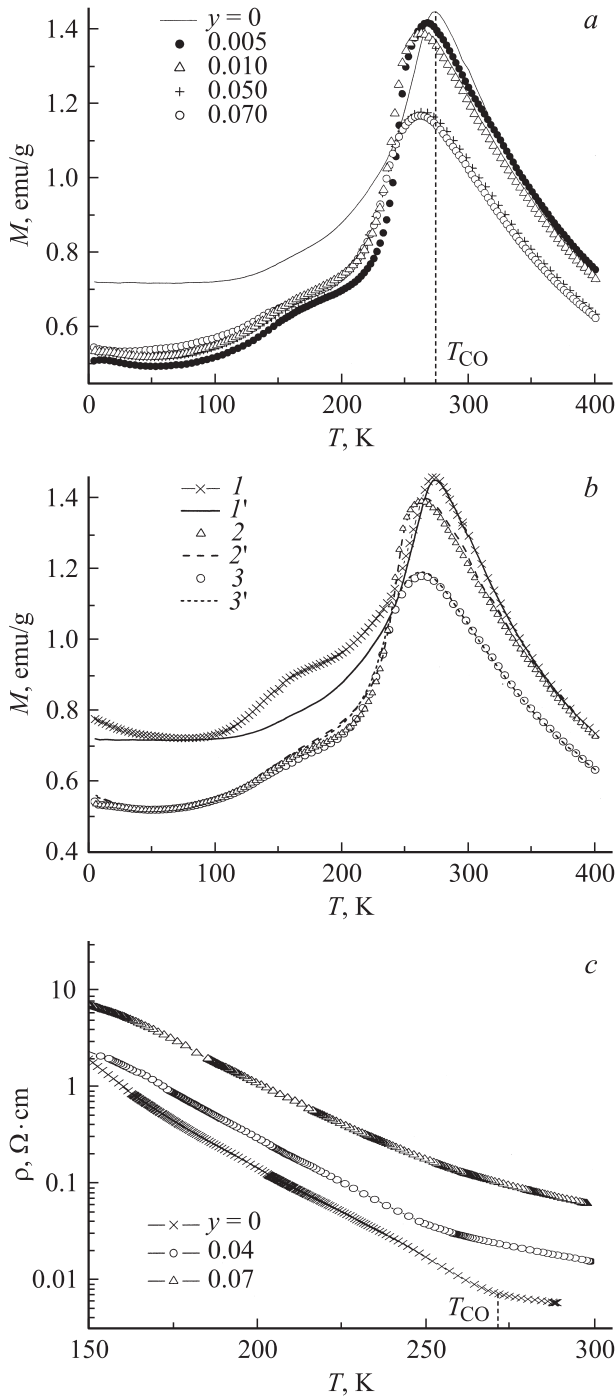
Возможное формирование сверхструктуры в результате зарядового и орбитального упорядочения контролировалось путем анализа электронных дифракционных (ED) картин и высокоразрешающих электронно-микроскопических изображений, полученных при комнатной температуре и 91 K в ТЕМ Jeol 2010 F, работающем при 200 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  $\mu\text{m}$  и последующего утончения до электронной прозрачности на аргоновой пушке.

### 3. Результаты и обсуждение

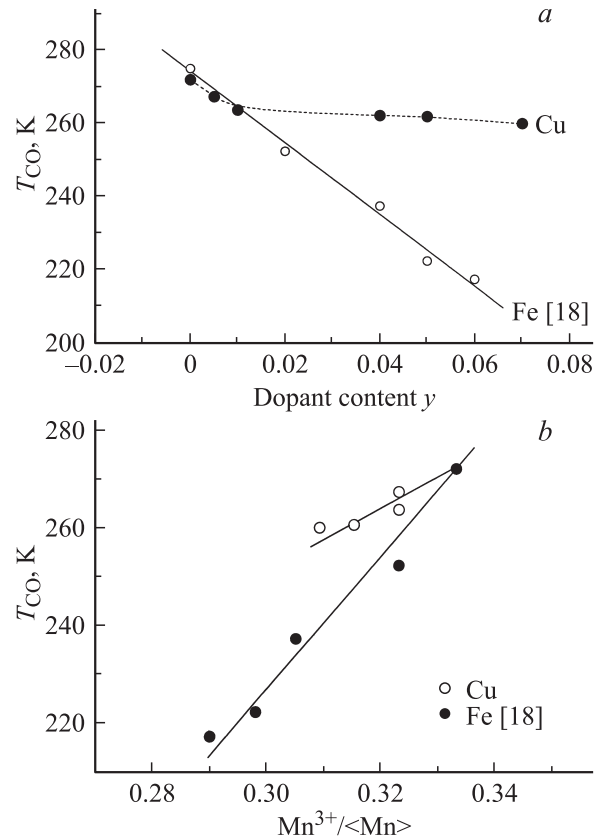
На рис. 3, а показаны температурные зависимости намагниченности  $M$  для исходного LCMO- и легированных медью LCMCuO-образцов, полученные в магнитном поле  $H = 1$  T после предварительного охлаждения в нулевом магнитном поле. Наблюдаемый в исходном образце пик намагниченности связан с переходом образца в состояние зарядово-орбитального упорядочения и хорошо известен в литературе [18,22,23]. Температура  $T_{\text{CO}}$ , 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  $T_{\text{CO}}$  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  $T_{\text{CO}}$ , которая затем лишь слегка уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации меди. В случае легирования трехвалентным железом  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\rho$  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  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в результате зарядового упорядочения [24]. Значения температуры  $T_{CO}$ , найденные из измерений температурных

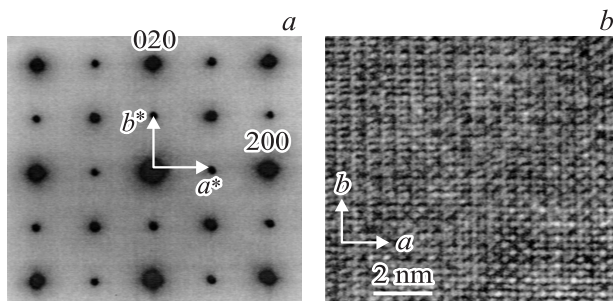


зависимостей намагниченности, находятся в хорошем соответствии со значениями температуры, при которой начинается более резкий подъем сопротивления.

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  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  играет важную роль в проявлении разнообразных свойств манганитов, в первую очередь необходимо оценить долю, приходящуюся на ионы  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{Mn}^{3+}$  объясняется тем, что при больших степенях легирования ( $y \geq 0.04$ ) замещение  $\text{Mn}^{3+}$  двухвалентной  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{Mn}^{3+}$  является определяющей для величины  $T_{\text{CO}}$ . Полученные значения концентрации  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{Cu}$   $y = 0.01$ , 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.

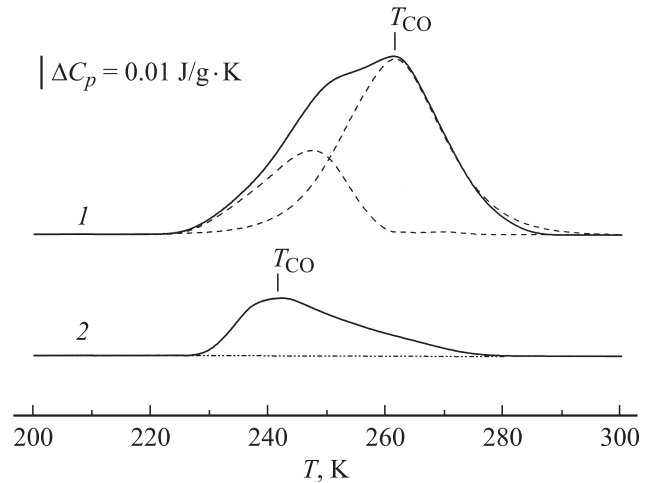
Поскольку состояние с валентностью  $3+$  для меди является крайне редким [25], анализируя полученные результаты аналогично [25], мы исходили из валентности  $2+$  в соединении  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ . Случай замещения иона марганца двухвалентной медью существенно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

( $\sim 9\%$ ) или  $> 16\%$  по сравнению со средним ионом марганца ( $\text{Mn}$ ). В случае легирования железом ( $\text{Fe}^{3+}$ ) эта разность другого знака и существенно меньше по величине:  $(r_{\text{Mn}^{3+}} - r_{\text{Fe}^{3+}}) = 0.02$ . Значительно больший ион  $\text{Cu}^{2+}$  на месте  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{Mn}$  в состоянии с большей валентностью, т.е. в состоянии  $\text{Mn}^{4+}$ , в ближайшем окружении иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Поскольку  $\text{Mn}^{4+}$  имеет меньший ионный размер по сравнению с  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ -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  $\text{Mn}^{3+}$  ионами одновалентной меди ( $\text{Cu}^+$ ) еще сильнее усугубил бы указанные выше причины нарушения дальнего порядка при зарядовом упорядочении, поскольку различие как в ионных радиусах, так и зарядах для ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Mn}^{3+}$  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 ( $\Delta H$ ) от 1.79 до 0.44 J/g и энтропии перехода ( $\Delta S$ ) 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  $T_{\text{CO}}$  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  $T_{\text{CO}}$ , 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  $T_{\text{CO}}$  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.