

УДК 549.61:548.73.537.3

# СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)(Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)O<sub>3±δ</sub>

© 2006 г. А. Г. Белоус\*, О. И. Вьюнов\*, О. З. Янчевский\*,  
А. И. Товстолюткин\*\*, В. О. Голуб\*\*

\*Институт общей и неорганической химии им.В.И.Вернадского  
Национальной академии наук Украины, Киев

\*\*Институт магнетизма Национальной академии наук Украины, Киев  
Поступила в редакцию 04.03.2005 г.

Синтезированы объемные керамические образцы (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)(Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)O<sub>3±δ</sub>. Рентгеновским полнопрофильным анализом (Ритвельда) уточнены параметры элементарной ячейки и межатомные расстояния Mn–O. Магнитные свойства исследованы с использованием спектров ферромагнитного резонанса. Установлено образование твердых растворов с изменением кристаллических параметров по закону Вегарда. Обнаружены две области, в которых изменение намагниченности насыщения имеет различный характер в зависимости от  $x$ . При  $x \leq 0.07$  намагниченность насыщения изменяется слабо, в то время как при  $x > 0.07$  наблюдается значительное ее уменьшение с ростом  $x$ . Наблюдаемые закономерности объяснены тем, что в (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)(Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)O<sub>3±δ</sub> медь присутствует только в степени окисления 2+.

## ВВЕДЕНИЕ

Значительный интерес к замещенным манганатам со структурой деформированного перовскита La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (A – щелочноземельный металл) связан с сильной чувствительностью их электрических свойств к магнитному полю (колоссальный магниторезистивный эффект), что делает эти материалы перспективными для использования в приборах магнитоэлектроники [1, 2]. Однако в большинстве случаев значительные изменения электрического сопротивления достигаются только в сильных полях или в области низких температур, что серьезно ограничивает возможности практического применения. Как показывают исследования последних лет, весьма эффективным инструментом для дальнейшего улучшения магниторезистивных свойств могут служить сложные замещения в катионных подрешетках La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> [3, 4].

Традиционно особенности поведения данного класса материалов интерпретировались в рамках двойного обмена в системе Mn<sup>3+</sup>–O–Mn<sup>4+</sup>, однако ряд исследований показывает, что существенную роль в физике манганитов играют также ян-теллеровское электрон-фононное взаимодействие и тенденция к зарядовому (орбитальному) упорядочению [3–5]. Влияя на эти конкурирующие процессы путем замещений в подрешетках лантана или марганца, можно сильно изменять магнитные и магниторезистивные свойства манганитов, приводя в некоторых случаях к их существенной модификации.

Значительное внимание уделено исследованию решеточных эффектов, возникающих при

замещении лантана редкоземельными элементами с разными ионными радиусами [6, 7]. Замещения марганца как магнитными (Co, Ni, Fe...), так и немагнитными (Ge, Al, Cu...) элементами исследовались в [8–11]. Было показано, что магнитосопротивление можно существенно увеличить, в частности, при использовании добавки меди [11].

На протяжении последних лет получены достаточно противоречивые результаты относительно влияния примесей меди на электрические и магнитные свойства La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (A – Ca, Sr). С одной стороны, в ряде работ сообщалось о существенном повышении магнитосопротивления в легированных медью манганитах, особенно в слабых магнитных полях [12, 13]. Более того, авторам [14] удалось значительно расширить температурный диапазон, в котором колоссальное магнитосопротивление практически постоянно. С другой стороны, свойства медь-замещенных манганитов оказались весьма чувствительны к условиям синтеза образцов. Так, авторы [15] и [16] исследовали твердые растворы La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, легированные 5% меди, и обнаружили резкий спад (до 50%) сопротивления и незначительное уменьшение ( $\approx 15$  K) температуры перехода металл–диэлектрик по сравнению с образцами, не содержащими меди. Весьма необычное влияние примесей меди на электрические свойства образцов La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> было обнаружено в [17]. Было показано, что введение небольшого количества Cu ( $\approx 5\%$ ) приводит к расщеплению пика на температурной зависимости электросопротивления на две компоненты. Аномалии электрических и магнитных свойств, а так-

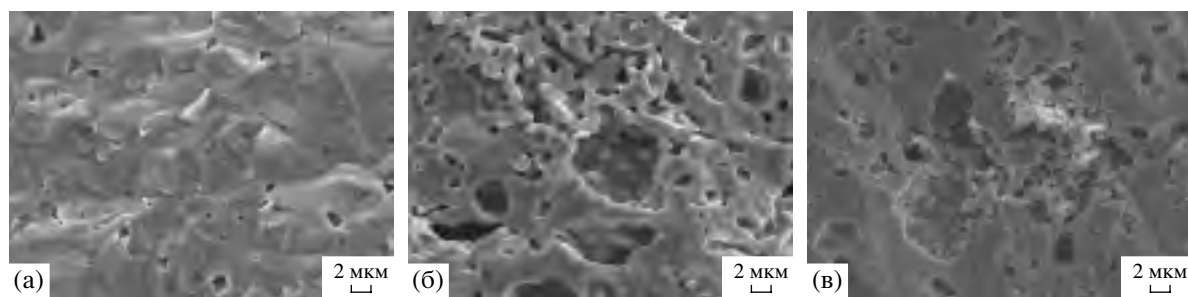


Рис. 1. Микроструктура керамических образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  с  $x = 0$  (а); 0.05 (б) и 0.10 (в).

же магнитное фазовое расслоение в слабо легированных медью манганитах наблюдалось в работах [12, 18–20] с помощью различных (преимущественно резонансных) методик. Создается впечатление, что замещение марганца медью не только ослабляет двойной обмен, но и сильно изменяет всю систему конкурирующих взаимодействий, присутствующих манганитам.

Анализ и прогнозирование свойств легированных медью манганитов затруднены, так как до сих пор нет единого мнения относительно одного из ключевых параметров – степени окисления меди в данных соединениях. Обычно в оксидных соединениях ионы меди находятся в состоянии  $2+$  [21], хотя изредка – в состоянии  $1+$  [22] и в состоянии  $3+$  [23]. В [23] предполагается, что уменьшение объема элементарной ячейки связано с замещением  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Cu}^{3+}$ . В то же время авторы работ [12, 14, 15, 18] анализировали полученные данные, полагая, что в замещенных манганитах все ионы меди находятся в состоянии  $2+$ . Напротив, на основании структурных исследований поликристаллов  $\text{La}_{1-z}\text{Sr}_z\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $z = 0, 0.1, 0.3; 0 \leq x \leq 0.5$ ) авторы [24] сделали вывод, что ионы меди находятся в зарядовом состоянии как  $2+$ , так и  $3+$ . С такими выводами согласуются результаты [13, 25]. Таким образом, данные о степени окисления меди в указанных материалах противоречивы.

Целью данной работы является синтез и определение степени окисления ионов меди ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}$ )( $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x$ ) $\text{O}_{3\pm\delta}$  на основе исследования структурных, магнитных и резонансных свойств.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  (LSMC) с  $x = 0 - 0.15$  получали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (“ос.ч.”),  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  (“х.ч.”). Помол осуществляли с добавлением бидистиллированной воды. Полученную шихту сушили при температуре 370–390 К, пропускали через капроновое сито (230 мкм) и проводили предварительный отжиг при  $T_{\text{отж}} = 1270$  К (4 ч). Синтезированный порошок прессо-

вали в заготовки диаметром 12 и толщиной 3 мм, а затем спекали при температурах  $T_{\text{сп}} = 1540 - 1600$  К (2 ч).

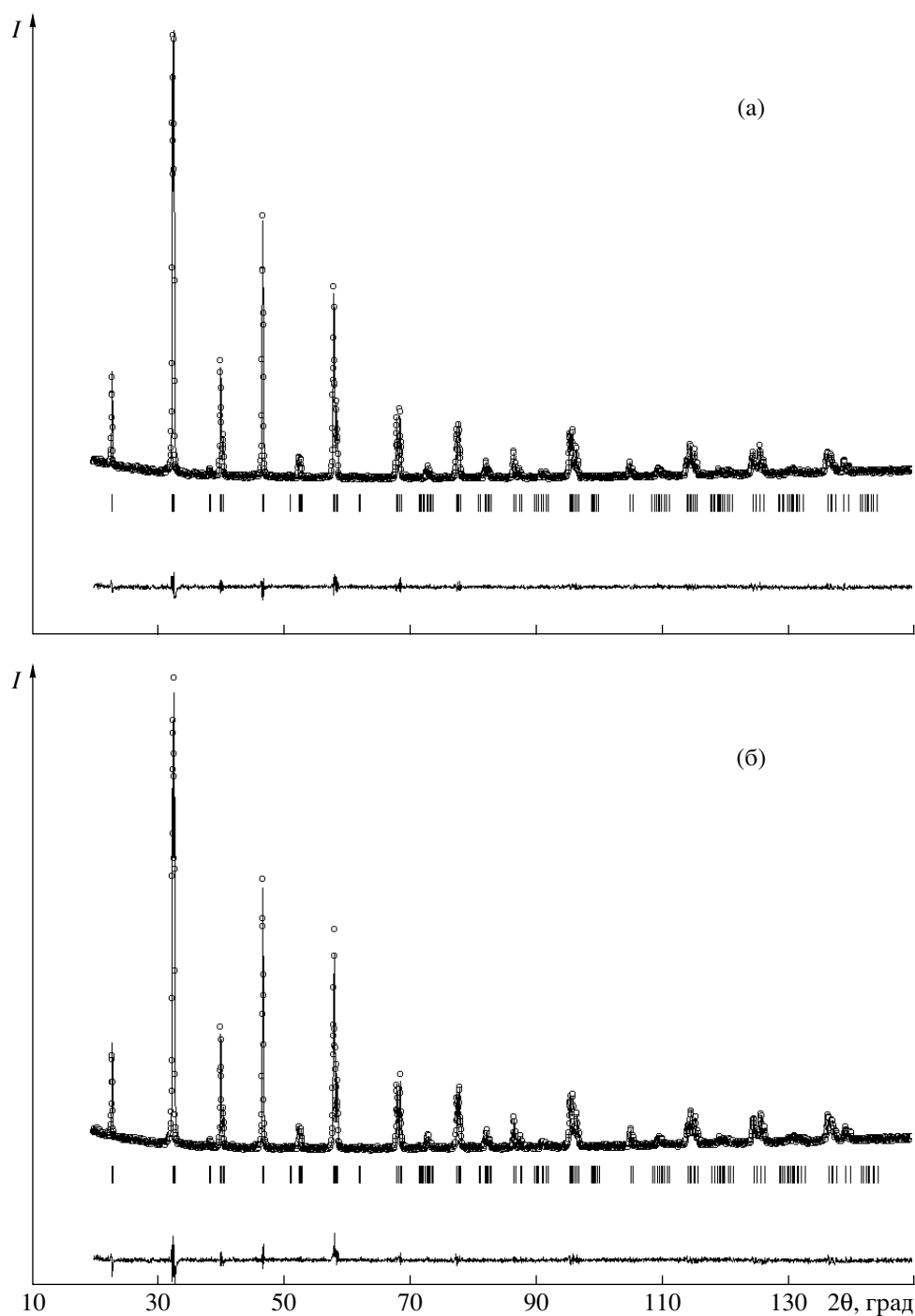
Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение; 40 кВ, 20 мА;  $2\theta = 10^\circ - 150^\circ$ , дискретный режим с шагом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ , экспозиция в каждой точке 10 с). Структурные параметры уточняли методом полного профилевого анализа Ритвельда с использованием компьютерной программы FullProf. В качестве внешних стандартов использовали  $\text{SiO}_2$  (стандарт 2 $\theta$ ) и NIST SRM1976 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (сертифицированный стандарт интенсивности). Содержание  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  в образцах определяли титрованием иода раствором тиосульфата натрия. Иод вытеснялся из раствора иодида калия хлором, выделявшимся при растворении навески образца манганита в соляной кислоте [26]. При анализе структурных аспектов замещения марганца медью расчеты проводили в соответствии с методологией, предложенной в [27]. При этом использовали систему ионных радиусов Шеннона [28].

Изучение намагниченности проводили на SQUID-магнитометре Quantum Design MPMS-5S. Измерения ферромагнитного резонанса осуществляли на образцах размером  $1 \times 1 \times 5$  мм с использованием спектрометра RADIOPAN, работающего на частоте 9.2 ГГц. Направление магнитного поля при измерениях совпадало с длинной стороной образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии керамических образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  после спекания при  $1300^\circ\text{C}$  на воздухе приведены на рис. 1. Видно, что микроструктура керамики мелкозернистая со средним размером зерна около 2 мкм во всем исследуемом интервале замещения марганца медью. С ростом  $x$  несколько увеличивается пористость керамики.

Керамические образцы  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  после спекания при  $1300^\circ\text{C}$  на воздухе имели перовскитную структуру с пр. гр.  $R\bar{3}c$  ( $\text{La}(\text{Sr}) - 6a$  (0 0 1/4);  $\text{Mn}(\text{Cu}) - 6b$  (0 0 0);  $\text{O} - 18e$  ( $x$  0 1/4)). Параметры



**Рис. 2.** Профили экспериментальной (точки) и расчетной (линия) дифрактограмм при комнатной температуре образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$  (а) и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$  (б) (вертикальные черточки показывают позиции пиков, разностная кривая показана внизу).

кристаллической структуры уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда (рис. 2). Замещение марганца медью приводит к уменьшению объема элементарной ячейки и координаты кислорода (табл. 1).

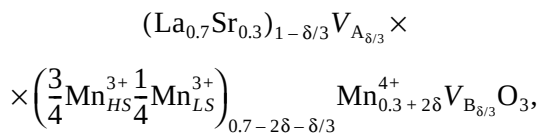
Для определения степени окисления меди проводили сравнение экспериментальных данных,

полученных методом полнопрофильного анализа, с рассчитанными для различных моделей компенсации заряда меди, которая замещала марганец. При расчетах учитывали, что в манганитах марганец может присутствовать в виде  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$  может появляться только при наличии значительного количества вакансий в подрешет-

**Таблица 1.** Структурные параметры манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  в зависимости от содержания меди

| $x$                                      | 0.000      | 0.01       | 0.025      | 0.04       | 0.050      | 0.075      | 0.100      | 0.125      | 0.150      |
|------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $a$ , Å                                  | 5.5061(2)  | 5.5070(1)  | 5.5054(2)  | 5.5057(2)  | 5.5047(5)  | 5.5043(2)  | 5.5017(3)  | 5.5017(2)  | 5.5000(3)  |
| $c$ , Å                                  | 13.3616(3) | 13.3592(2) | 13.3560(3) | 13.3556(2) | 13.3481(7) | 13.3470(3) | 13.3396(4) | 13.3371(4) | 13.3321(4) |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                     | 350.81(2)  | 350.86(1)  | 350.58(2)  | 350.61(2)  | 350.28(5)  | 350.20(2)  | 349.67(3)  | 349.61(2)  | 349.26(3)  |
| $x_{\text{O}}$                           | 0.464(3)   | 0.464(2)   | 0.464(2)   | 0.461(2)   | 0.460(3)   | 0.457(2)   | 0.456(2)   | 0.456(2)   | 0.456(2)   |
| $R_B$ , %                                | 5.91       | 5.34       | 6.81       | 4.09       | 8.89       | 6.12       | 6.48       | 6.73       | 6.68       |
| $R_f$ , %                                | 7.17       | 6.01       | 8.72       | 5.73       | 8.92       | 7.73       | 7.40       | 8.34       | 7.92       |
| $\rho_{\text{эксп}}$ , г/см <sup>3</sup> | 5.12       | 5.10       | 5.06       | 5.00       | 4.98       | 4.94       | 4.9        | 4.84       | 4.76       |

ке лантана [29], в то время как вакансии в подрешетке кислорода не приводят к появлению  $\text{Mn}^{2+}$  [30]. По результатам химического анализа в образце  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  при  $x = 0$  кислородная нестехиометрия  $\delta = +0.035$ , т.е. является достаточно малой, что позволило нам исключить из рассмотрения возможность появления  $\text{Mn}^{2+}$ . Поэтому при расчетах допускали, что марганец находится в степенях окисления 3+ и 4+, в то время как медь может находиться во всех возможных степенях окисления (1+, 2+, 3+). Положительная  $\delta$  в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$  объясняется наличием катионных вакансий, что, как показано в [27], позволяет представить твердый раствор в виде  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-\delta/3} V_{A\delta/3} \text{Mn}_{0.7-2\delta-\delta/3}^{3+} \text{Mn}_{0.3+2\delta}^{4+} V_{B\delta/3} \text{O}_3$ , где  $V_A$  и  $V_B$  – вакансии в подрешетке А и В сложного перовскита  $\text{ABO}_3$ . Кроме того, в [31] на основе исследования температурных зависимостей эффекта Зеебека в стронцийсодержащих манганитах показано, что в твердом растворе  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  ионы  $\text{Mn}^{3+}$  сосуществуют в высокоспиновом (HS) и низкоспиновом (LS) состояниях, причем  $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+} : \text{Mn}_{\text{LS}}^{3+} \approx 3 : 1$ . Сосуществование  $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$  и  $\text{Mn}_{\text{LS}}^{3+}$  подтверждено в ряде работ как экспериментально [32], так и теоретически [33]. Поэтому формулу исследованных нами стронцийсодержащих манганитов мы можем представить в виде



В [27] на основе анализа структурных данных для большого количества сложных оксидов с перовскитной структурой  $\text{A}_{1-a}\text{A}'_a\text{B}_{1-b}\text{B}'_b\text{O}_{3\pm\delta}$  уста-

новлена взаимосвязь свободного объема элементарной ячейки  $V_f$  с фактором толерантности  $t$

$$V_f = (1.20 \pm 0.09) - (0.95 \pm 0.09)t, \quad (1)$$

где

$$t = \frac{\langle A-O \rangle}{\sqrt{2} \langle B-O \rangle}, \quad (2)$$

$$V_f = \frac{V_{\text{meas}} - V_{\text{occ}}}{V_{\text{meas}}}. \quad (3)$$

Здесь  $\langle A-O \rangle$  и  $\langle B-O \rangle$  – средние межатомные расстояния катион – кислород для катионов подрешетки А и В,  $V_{\text{meas}}$  – экспериментально определенный объем элементарной ячейки,  $V_{\text{occ}}$  – занятый объем элементарной ячейки, который равен сумме объемов ионов и вакансий, рассчитанных исходя из ионных радиусов. При расчетах принимали, что в подрешетке А находятся катионы  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{La}} = 1.36$  Å) и  $\text{Sr}^{2+}$  (1.44 Å), в подрешетке В –  $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$  (0.645 Å),  $\text{Mn}_{\text{LS}}^{3+}$  (0.72 Å),  $\text{Mn}^{4+}$  (0.53 Å),  $\text{Cu}^+$  (0.77 Å),  $\text{Cu}^{2+}$  (0.73 Å),  $\text{Cu}^{3+}$  (0.54 Å), в анионной подрешетке –  $\text{O}^{2-}$  (1.36 Å). Радиус катионных вакансий в сверхстехиометрической области по кислороду определяли по формулам [27]:

$$r_{V_A} \approx r_A \sqrt[3]{V_f}; \quad r_{V_B} \approx r_B \sqrt[3]{V_f}. \quad (4)$$

Из (1), (3) следует

$$V_{\text{meas}} = V_{\text{occ}} / (0.95t - 0.2), \quad (5)$$

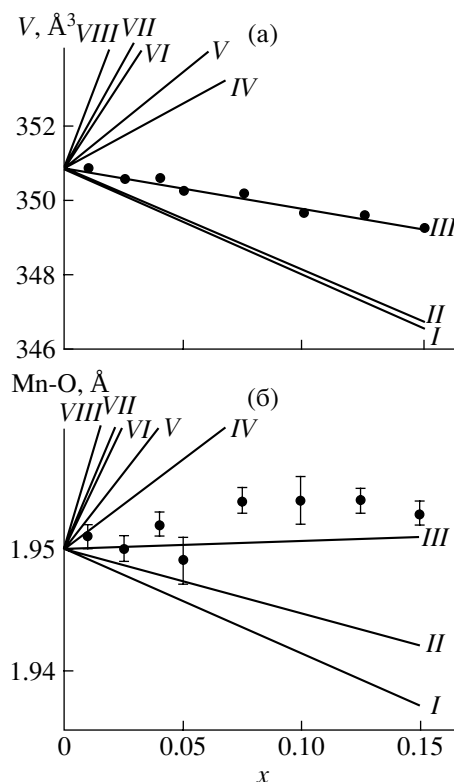
$$\Delta V_{\text{meas}} = V_{\text{occ}} (0.09t - 0.09) / (0.95t - 0.2)^2.$$

Уравнения (2), (4), (5) использовали для расчета объемов и межатомных расстояний в твердых растворах  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  для различных моделей компенсации заряда меди в подрешетке марганца. На рис. 3 показаны экспериментальные зависимости объема элементарной ячейки и межатомных расстояний  $\text{Mn}-\text{O}$  для  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  от

содержания меди, а также расчетные зависимости в предположении различных моделей компенсации заряда при замещении марганца медью (табл. 2). Как видно из рис. 3, наблюдаемые экспериментальные зависимости согласуются с моделью компенсации заряда меди в подрешетке марганца в виде  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$ .

Для выяснения вопроса о влиянии степени окисления меди на электрофизические свойства манганитов исследовали зависимости намагниченности насыщения  $M_s$  и спектров ферромагнитного резонанса (ФМР) от концентрации меди. На рис. 4 показаны петли гистерезиса  $M(H)$  образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  полученные при температуре 10 К. Видно, что во всех образцах, кроме  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$ , намагниченность насыщается в полях  $\geq 400$  кА/м.

На рис. 5а показана концентрационная зависимость намагниченности насыщения  $M_s$ , измеренной при 10 К в магнитном поле 4000 кА/м. Хорошо видно, что характер зависимости  $M_s(x)$  резко изменяется вблизи  $x = 0.07$ : в области  $x \leq 0.07$  намагниченность насыщения слабо уменьшается, а в области  $x > 0.07$  – уменьшается намного сильнее, причем зависимости почти линейны. На рис. 5а нанесена также расчетная зависимость  $M_s(x)$  для модели III. При расчетах принимали, что намагниченность  $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$  (спин  $S = 2$ ) =  $4\mu_B$ ;  $\text{Mn}_{\text{LS}}^{3+}$  ( $S = 1$ ) =  $2\mu_B$ ;  $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ) =  $3\mu_B$  [3]. Видно, что для  $x \leq 0.07$  экспериментальные данные достаточно близки к расчетным, а для  $x > 0.07$  экспериментальные и расчетные зависимости существенно различаются.



**Рис. 3.** Зависимости объема элементарной ячейки (а) и межатомных расстояний Mn–O (б) для  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  от содержания меди, определенных экспериментально (точки) и рассчитанные в предположении различных моделей компенсации заряда меди в подрешетке марганца (номера кривых соответствуют номерам моделей в табл. 2).

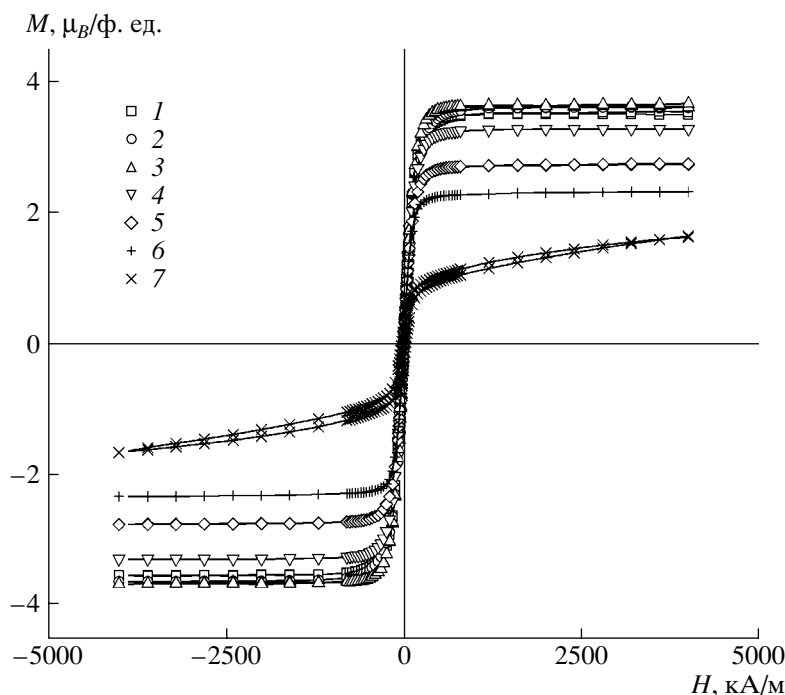
Для объяснения наблюдаемых закономерностей нами был проведен анализ зависимости доли  $\text{Mn}^{4+}$  в общем количестве марганца от concentra-

**Таблица 2.** Модели компенсации заряда при замещении марганца медью в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

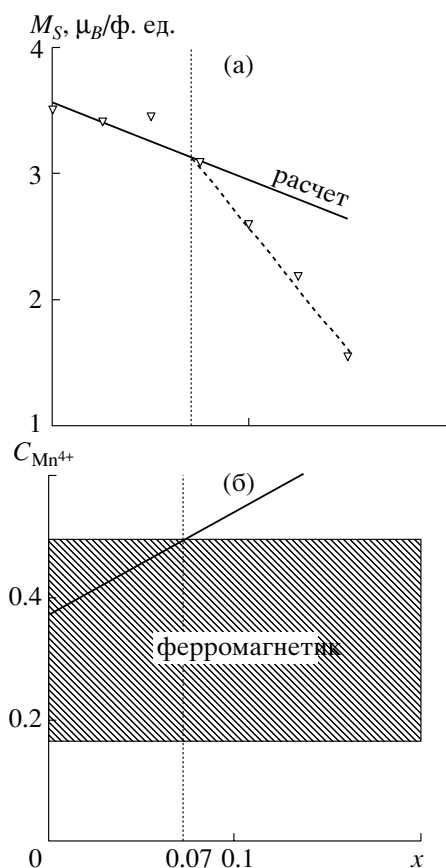
| № модели | Модель катионных вакансий (сверхстехиометрическая область по кислороду: $x < x_c$ , $\delta > 0$ ) | Критическое содержание Cu* для исходного значения $\delta_0 = +0.035$ , ( $x_c$ , $\delta = 0$ ) | Модель анионных вакансий (сверхстехиометрическая область по катионам: $x > x_c$ , $\delta < 0$ ) |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I        |                                                                                                    | $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{3+*}$                                                     |                                                                                                  |
| II       |                                                                                                    | $3\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^+$                                      |                                                                                                  |
| III      |                                                                                                    | $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$                                    |                                                                                                  |
| IV       | $2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Cu}^{3+} - 1/3(V_A + V_B)$                                     | 0.070                                                                                            | $2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Cu}^{3+} + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$                    |
| V        | $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} - 1/3(V_A + V_B)$                                     | 0.070                                                                                            | $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$                    |
| VI       | $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^+ - 1/3(V_A + V_B)$                                          | 0.035                                                                                            | $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^+ + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$                         |
| VII      | $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} - 1/3(V_A + V_B)$                                       | 0.035                                                                                            | $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$                      |
| VIII     | $2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Cu}^+ - (V_A + V_B)$                                           | 0.024                                                                                            | $2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Cu}^+ + 3V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$                      |

\* В моделях I–III с увеличением содержания меди величина  $\delta$  не изменяется, в моделях IV–VIII – уменьшается, достигая нуля при  $x_c$ .

\*\* При расчетах принимали, что в медьзамещенных манганитах соотношение  $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+} : \text{Mn}_{\text{LS}}^{3+}$  сохраняется.



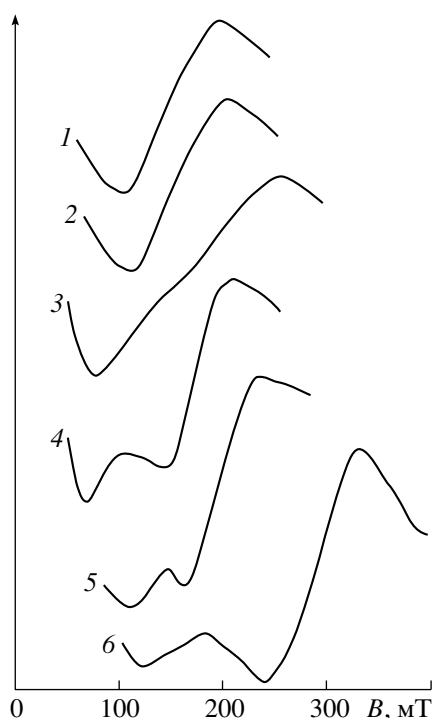
**Рис. 4.** Петли гистерезиса  $M(H)$  для образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  с  $x = 0$  (1), 0.025 (2), 0.050 (3), 0.075 (4), 0.100 (5), 0.125 (6), 0.150 (7) ( $T = 10$  K).



**Рис. 5.** Экспериментальная и расчетная зависимости намагниченности насыщения образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  при 10 K в магнитном поле 4000 кА/м (а) и доля  $\text{Mn}^{4+}$  в образцах  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  (б).

ции меди. При  $x = 0$  долю  $\text{Mn}^{4+}$  определяли по данным химического анализа [26], а при  $x > 0$  – рассчитывали исходя из модельного уравнения  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$  (рис. 5б). Известно [34, 35], что в Sr-содержащих манганитах ферромагнитная фаза существует, если  $C_{\text{Mn}^{4+}}$  находится в пределах от 0.18 до 0.50 (заштрихованная область на рис. 5б). Вне указанного диапазона преобладает тенденция к антиферромагнитному упорядочению, что приводит к появлению антиферромагнетизма или более сложных видов магнитного упорядочения [34, 35]. Из рис. 5б следует, что при  $x > 0.07$  магнитная фаза, по-видимому, распадается на две, одна из которых имеет малую намагниченность и все еще не насыщается в магнитном поле 4000 кА/м. Для проверки такой гипотезы были исследованы спектры ферромагнитного резонанса образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ .

На рис. 6 показана эволюция спектров ФМР при изменении содержания меди. Для образцов с  $x = 0$  и 0.025 резонансные спектры представляют собой одиночную линию с параметрами, соответствующими ферромагнитному состоянию манганитов и хорошо согласующимися с данными [36, 37] для образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (резонансное поле  $B_r \approx 220$  мТ, ширина линии  $w \approx 105$  мТ). В образце с  $x = 0.050$  линия несколько уширена, что свидетельствует о появлении магнитной неоднородности. Главной особенностью магнитного резонанса образцов с  $x > 0.070$  является наличие двух хорошо разрешаемых линий поглощения, отвечаю-



**Рис. 6.** Спектры ферромагнитного резонанса образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  с  $x = 0$  (1), 0.025 (2), 0.050 (3), 0.075 (4), 0.100 (5), 0.150 (6) ( $T = 77$  K).

этих двум различным магнитным фазам. Эти данные хорошо согласуются с предположением, что в области  $x \leq \sim 0.07$  должна наблюдаться однородная ферромагнитная фаза, в то время как при  $x > 0.07$  происходит распад на две магнитные фазы. Полученные данные подтверждают, что модель компенсации заряда меди в подрешетке марганца в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  описывается уравнением  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$ , согласно которому медь находится в степени окисления 2+.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследований зависимостей объема элементарной ячейки, межатомных расстояний Mn–O, намагниченности насыщения, а также спектров ФМР образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  от содержания меди установлено, что при замещении ионов марганца ионами меди компенсация заряда описывается моделью  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$ , Согласно которой медь находится в степени окисления 2+.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Helmolt von R., Wecker J., Samwer K. et al.* Intrinsic Giant Magnetoresistance of Mixed Valence La–A–Mn Oxide (A = Ca, Sr, Ba) // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76. № 10. P. 6925–6928.

2. *Jin S.S., Tiefel T. H., McCormack M. et al.* Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La–Ca–Mn–O Films // *Science*. 1994. V. 264. № 5157. P. 413–415.
3. *Haghir-Gosnet A.-M., Renard J.-P.* CMR Manganites: Physics, Thin Films and Devices // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. P. R127–R150.
4. *Hwang H.Y., Cheong S.-W., Radaelli P.G. et al.* Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped  $\text{LaMnO}_3$  // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. № 5. P. 914–917.
5. *Gor'kov L.P., Kresin V.Z.* Manganites at Low Temperatures and Light Doping: Band Approach and Percolation // *Письма в ЖЭТФ*. 1998. Т. 67. № 11. С. 934–939.
6. *Radaelli P.G., Iannone G., Marezio M. et al.* Structural Effects on the Magnetic and Transport Properties of Perovskite  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.25, 0.30$ ) // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 56. P. 8265.
7. *Pierre J., Nossov A., Vassiliev V., Ustinov V.* A Magnetic Pair-Breaking Effects in Rare Earth–Doped Manganites // *Phys. Lett. A*. 1998. V. 250. P. 435–438.
8. *Rubinstein M., Gillespie D. J., Snyder E. J., Tritt M. T.* Effects of Gd, Co, and Ni Doping in  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ : Resistivity, Thermopower, and Paramagnetic Resonance // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 56. № 9. P. 5412–5423.
9. *Sun J.R., Rao G.H., Shen B.G., Wong H.K.* Doping effects arising from Fe and Ge for Mn in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73. P. 2998.
10. *Turilli G., Licci F.* Relationship between Spin Order and Transport and Magnetotransport Properties in  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  Compounds // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. № 18. P. 13 052 – 13 057.
11. *Hebert S., Maignan A., Martin C., Raveau B.* Important Role of Impurity eg Levels on the Ground State of Mn–Site Doped Manganites // *Solid. State Commun.* 2002. V. 121. P. 229–234.
12. *Yuan S.L., Yang Y.P., Xia Z.C. et al.* Unusual Hysteresis and Giant Low-Field Magnetoresistance in Polycrystalline Sample with Nominal Composition of  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{0.955}\text{Cu}_{0.045}\text{O}_3$  // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. P. 172402-1 – 172402-4.
13. *Nguyen C., Niem P.Q., Nhat H.N. et al.* Influence of Cu Substitution for Mn on the Structure, Magnetic, Magnetocaloric and Magnetoresistance Properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  Perovskites // *Physica B*. 2003. V. 327. P. 214–217.
14. *Yuan S. L., Tang J., Xia Z.C. et al.* Low-Field Colossal Constant Magnetoresistance for Wide Temperature Ranges in the Sol–Gel Prepared  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_3$  // *Solid. State Commun.* 2003. V. 127. P. 743–747.
15. *Ghosh K., Ogale S. B., Ramesh R. et al.* Transition–Element Doping Effects in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. № 1. P. 533 – 537.
16. *Troyanchuk O., Khalyavin D.D., Shapovalova E.F. et al.* Proc. 8th Eur. Magnetic Materials and Application Conf. Kyiv, 2000. P. 34.
17. *Sergeenkov S., Ausloos M., Bougrine H. et al.* Anomalous Temperature Behavior of Resistivity in Lightly Doped Manganites Around a Metal–Insulator Phase Transition // *Письма в ЖЭТФ*. 1999. Т. 70. № 7. С. 473–478.
18. *Yuan C. L., Zhu Y., Ong P. P.* The Effects of Cu Doping on the Magnetoresistive Behavior of Perovskites

- $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  // Solid. State Commun. 2001. V. 120. P. 495–499.
19. *Tovstolytkin A. I., Pogorilyi A. N., Shypil E. V., Podyalovski D. I.* An Abnormal Effect of Low Level Cu Doping on the Magnetism and Conductivity of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  // Phys. Met. Metallogr. 2001. V. 91. Suppl. 1. P. S214–S218.
  20. *Reis M.S., Freitas J.C.C., Orlando M.T.D. et al.* Electric and Magnetic Properties of Cu-Doped La-Sr Manganites // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 668. P. 242–245.
  21. *Haupt L., Helmolt R., Sondermann U. et al.* Metal-Semiconductor Transition in the Double Exchange System  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  // Phys. Lett. A. 1992. V. 165. № 5–6. P. 473–479.
  22. *Pickett W.E.* Electronic Structure of the High-Temperature Oxide Superconductors // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61. Issue 2. P. 433–512.
  23. *Тихонова И.Р.* Фазовые равновесия, структура и нестехиометрия сложных оксидных фаз в системах La-Me-Cu-O (Me = Mn, Co): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 1999. С. 9.
  24. *Тихонова И.Л., Зуев А.Ю., Петров А.Н.* Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз в системе La(Sr)-Mn-Cu-O // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1794–1797.
  25. *Tovstolytkin A. I., Pogorilyi A. N., Belous A. G., Yanchevski O. Z.* Unusual Substitutional Properties of Cu in Bulk Polycrystalline Samples of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  // Low Temp. Phys. 2001. V. 27. № 5. P. 366–371.
  26. *Боровских Л.В., Мазо Г.А., Иванов В.М.* Определение средней степени окисления марганца в сложных манганитах // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 373–374.
  27. *Ullmann H., Trofimenko N.* Estimation of Effective Ionic Radii in Highly Defective Perovskite-Type Oxides from Experimental Data // J. Alloys Comp. 2001. V. 316. P. 153–158.
  28. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallorg.; Sect. A. 1976. V. A32. P. 751.
  29. *Abou-Ras D., Boujelben W., Cheikh-Rouhou A. et al.* Effect of Strontium Deficiency on the Transport and Magnetic Properties of  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  // J. of Magn. Magn. Mater. 2001. V. 233. P. 147–154.
  30. *Dagotto E., Motta T., Moreo A.* Colossal Magnetoresistant Materials: the Key Role of Phase Separation // Phys. Rep. 2001. V. 344. P. 1–153.
  31. *Hirokyu Kamata, Yuki Yonemura, Yurichiro Mizusaki et al.* High Temperature Electrical Properties of the Perovskite-Type Oxide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 56. № 7. P. 943–950.
  32. *Nadgorny B., Mazin I.I., Osofsky M. et al.* Origin of High Transport Spin Polarization in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ : Direct Evidence for Minority Spin States // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 184433–184437.
  33. *Coey J.M.D., Sanvito S.* Magnetic Semiconductors and Half-Metals // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 988–993.
  34. *Urushibara A., Moritomo Y., Arima T. et al.* Insulator-Metal Transition and Giant Magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 20. P. 14103–14109.
  35. *Akimoto T., Maruyama Y., Moritomo Y., Nakamura A.* Antiferromagnetic Metallic State in Doped Manganites // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 10. P. 5594–5597.
  36. *Budak S., Ozdemir M., Aktas B.* Temperature Dependence of Magnetic Properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  Compound by Ferromagnetic Resonance Technique // Physica B. 2003. V. 339. P. 45–50.
  37. *Rivadulla F., Hueso L. E., Jardon C. et al.* Effect of Porosity on FMR Linewidth of  $\text{Ln}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$  (Ln = La, Pr; A = Ca, Sr) // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 196–197. P. 470–472.