

## Влияние легирования железом на зарядовое упорядочение в манганитах $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ( $y = 0, 0.05$ )

© Т.С. Орлова<sup>\*,\*\*</sup>, Ж.-У. Лаваль<sup>\*\*</sup>, В.С. Захвалинский<sup>\*\*\*</sup>, Ю.П. Степанов<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: orlova.t@mail.ioffe.ru

<sup>\*\*</sup> Laboratoire de Physique du Solide, CNRS ESPCI,  
75231 Paris, France

<sup>\*\*\*</sup> Белгородский государственный университет,  
308015 Белгород, Россия

(Поступила в Редакцию 6 февраля 2006 г.)

Формирование сверхструктуры и ее особенности изучались в легированных железом манганитах  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $y = 0; 0.05$ ) в трансмиссионном электронном микроскопе путем регистрации электронно-дифракционных картин при сканировании температуры от 91 до 300 К, а также путем анализа высокоразрешающих электронно-микроскопических изображений, полученных при 91–92 К. Оказалось, что в обоих изученных составах манганитов структурный переход (образование сверхструктуры), непосредственно наблюдаемый по образованию дополнительных структурных пиков на электронно-дифракционных картинах, происходит при температуре, находящейся в хорошем соответствии с температурой зарядового упорядочения  $T_{co}$ , определенной из температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$ .

В температурной области  $90 < T < 200$  К нелегированные образцы показали соразмерную сверхструктуру с вектором  $\mathbf{q} = 1/3\mathbf{a}^*$ , соответствующую утроению элементарной ячейки,  $\langle\langle 3a \times b \times c \rangle\rangle$  ( $a \approx b \approx \sqrt{2}a_p$ ,  $c \approx 2a_p$ ,  $a_p \sim 3.9 \text{ \AA}$  — параметр решетки простого перовскита). Легирование 5 at.% железа приводит к понижению на 50 К температуры  $T_{co}$  и формированию несоразмерной сверхструктуры с уменьшенной примерно на 15% величиной  $\mathbf{q}$ -вектора. Сверхструктурная единица легированного железом соединения не является совершенной утроенной элементарной ячейкой. Она включает в себя дефекты упорядочения, такие как учетверение элементарной ячейки, многочисленные сдвиги на  $a_p\sqrt{2}$  вдоль направления  $\mathbf{a}$ , дислокационно подобные дефекты в полосовой структуре зарядового упорядочения, которые, встречаясь псевдопериодически, приводят к уменьшению величины  $\mathbf{q}$ -вектора и обеспечивают несоразмерность структуры.

Уменьшение  $T_{co}$  в результате легирования железом, а также возникающая при этом несоразмерность формирующейся сверхструктуры коррелируют с изменением концентрации ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в результате замещения их неян-теллеровскими ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

Авторы благодарят за поддержку „la Région Ile de France“ и „la Ville de Paris“ за финансирование FEG-ТЕМ.

PACS: 75.47.Lx; 68.37.Lp

Со времени открытия колоссального магнитосопротивления в  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ae}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}$  — элемент группы лантана,  $\text{Ae}$  — двухвалентный элемент) большое внимание было уделено изучению многих интересных свойств этих перовскитных материалов [1–5]. Концентрация  $x$  элемента  $\text{Ae}$  может меняться в широких пределах,  $0 \leq x \leq 1$ , при этом физические свойства манганитов сильно меняются, так как система проходит через ряд фазовых переходов с разнообразными типами упорядочения: магнитного, структурного, электронного. Большинство экспериментальных и теоретических работ посвящены главным образом описанию свойств манганитов в области значений  $0 < x < 0.5$ , где свободными носителями являются дырки в расщепленной  $e_g$ -зоне марганца. В этой области фазовой диаграммы манганиты проявляют уникальное свойство отрицательного колоссального магнитосопротивления (КМС), когда удельное сопротивление образца при приложении к нему магнитного поля уменьшается в несколько раз. Максимальный

эффект возникает при температурах, близких к температуре перехода  $T_c$  (температуре Кюри) из состояния парамагнитного диэлектрика (PM) в ферромагнитное металлическое (FM) состояние. Одновременное присутствие ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в этих составах манганитов и механизм двойного обмена электроном между ними ( $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ ) через промежуточный кислород [6,7] позволяют качественно объяснить как переход металл–изолятор, так и эффект КМС вблизи  $T_c$ .

Кроме того, в ряде работ (например, в [8]) подчеркивается особая роль электрон-фоонных взаимодействий, обусловленных ян-теллеровской дисторсией окружения  $\text{Mn}^{3+}$  иона, а также важная роль отводится многократно наблюдаемому экспериментально фазовому расслоению [9,10], свидетельствующему о магнитно-неоднородной структуре на микроскопическом уровне.

Другая часть фазовой диаграммы манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ae}_x\text{MnO}_3$  в области  $x > 0.5$  соответствует соединениям, обладающим переходом в состояние зарядового

упорядочения (charge ordering — CO): при низких температурах они становятся антиферромагнитными (AFM) изоляторами, обладающими зарядовым упорядочением [11–13]. Впервые о возможности существования зарядового упорядочения, которое происходит при температуре перехода  $T_{co}$  и имеет немагнитную природу, было указано еще Гуденафом [11] в связи с обнаружением в нейтронографических исследованиях сверхструктурных пиков, не связанных с магнетизмом [14]. Гуденаф предложил качественное объяснение, в основе которого лежит взаимное упорядочение ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Это зарядовое упорядочение неразрывно связано с орбитальным упорядочением, обусловленным ян-теллеровской дисторсией  $Mn^{3+}O_6$  октаэдров:  $d(z^2)(Mn^{3+})$ -орбитали ориентируются перпендикулярно  $c$ -оси и формируют серию ориентированных цепей в  $(a-b)$ -плоскости. Эта решеточная дисторсия может быть достаточно хорошо зарегистрирована на изображениях в трансмиссионном электронном микроскопе, полученных вдоль  $c$ -оси. В  $LaCaMnO$ -манганитах полосовая система зарядового упорядочения наблюдалась в работах [15,16], однако, полученные изображения не обладали хорошим атомным разрешением из-за механической нестабильности образцов при низкой температуре и поэтому не давали деталей структурного упорядочения.

В последние годы большое внимание уделялось изучению явления зарядового упорядочения в  $Ln_{0.5}Ae_{0.5}MnO_3$ -манганитах [10,17–21]. Было показано, что в этих системах существует тесная взаимозависимость спинового, зарядового и орбитального упорядочений, определяющих результирующие магнитные и транспортные свойства, которая до сих пор недостаточно хорошо понята. Эти составы представляют особый случай, потому что конкуренция между двумя типами магнитного порядка — ферромагнитным металлическим и порядком антиферромагнитного изолятора — происходит в узкой области фазовой диаграммы вблизи  $x = 0.5$  ( $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 1$ ). Более того, поскольку эти составы очень чувствительны к кислородному содержанию [18,22], малая вариация в кислородном содержании может привести к сдвигу из дырочно-допированной части фазовой диаграммы в электронно-допированную и наоборот. С этой точки зрения манганиты  $Ln_{1-x}Ae_xMnO_3$  с  $x > 0.5$  менее чувствительны к вариации по кислороду, так как они располагаются глубже от границы (FM/AFM) в фазовой диаграмме и гораздо менее изучены. Особый интерес представляют так называемые соразмерные соединения  $La_{0.33}Ca_{0.67}MnO_3$  ( $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 1/2$ ) и  $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$  ( $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 1/3$ ), в которых были обнаружены полосовые структуры (stripes) [23], представляющие собой регулярное чередование структурных элементов, образованных преимущественно цепочками ян-теллеровских  $Mn^{3+}$ -ионов и других, образованных только цепочками  $Mn^{4+}$ -ионов [23,24].

В настоящее время механизм зарядового упорядочения недостаточно понят, так как он приводит к одно-

временному упорядочению зарядов, спинов и орбиталей ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Для лучшего понимания зарядового упорядочения может быть очень полезным легирование примесными элементами. Легирование малыми количествами различных элементов, замещающих места Mn, может привести к значительному изменению физических свойств манганитов, подобно изменениям, которые могут быть вызваны приложением магнитного поля [25], давления [26] или некоторыми другими воздействиями. Все эти явления, по-видимому, тесно взаимосвязаны, и изучение легирования на места Mn может играть ключевую роль в их понимании. Например, переход изолятор-металл был обнаружен в  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-y}Cr_yO_3$  в отсутствие магнитного поля [19,20]. Легирование хромом  $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.8}Cr_{0.2}O_3$  приводило к подавлению зарядового упорядочения и появлению магнитосопротивления. Все это показывает возможность колоссальной модификации фазовой диаграммы манганитов путем легирования их магнитными катионами на места  $Mn^{3+}$ .

Влияние легирования железом на зарядовое упорядочение, по-видимому, тоже представляет интерес, поскольку  $Fe^{3+}$ -ион имеет одинаковый с ионом  $Mn^{3+}$  радиус, является магнитным, но не ян-теллеровским катионом и в отличие от  $Cr^{3+}$  не участвует в двойном обмене [27,28]. Влияние легирования железом на магнитные и электрические свойства изучалось главным образом в дырочно-допированных манганитах  $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO_3$  ( $x = 0.3$  и  $0.25$ ) [27,29]. Было показано, что в этих материалах  $Fe^{3+}$  замещает  $Mn^{3+}$  и не поддерживает ферромагнитное взаимодействие путем двойного обмена в паре  $Fe^{3+}-Mn^{4+}$ .

В пограничном в фазовой диаграмме составе  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  изучалось легирование железом на температурное поведение намагниченности и удельного электросопротивления [28,30], однако полученные данные носят противоречивый характер. Поскольку, как отмечалось выше, составы, близкие к  $La/Ca = 1$ , очень чувствительны к содержанию кислорода, даже очень незначительные вариации в кислородном содержании могут сильно изменить их физические свойства [22], что, по-видимому, и объясняет противоречивость сообщенных результатов.

Для составов с базовым состоянием антиферромагнитного изолятора ( $x > 0.5$ ) никаких систематических исследований легирования железом на зарядовое упорядочение до сих пор не проводилось. Более того, ни для каких составов  $LaCaMnFeO$  не изучалось влияние легирования железом на их структуру с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ), тогда как ТЕМ позволяет непосредственно наблюдать формирование сверхструктуры и изучать ее особенности.

В настоящей работе изучено влияние легирования железом на формирование сверхструктуры в поликристаллических образцах  $La_{0.33}Ca_{0.67}Mn_{1-y}Fe_yO_3$  ( $y = 0; 0.05$ ) путем регистрации изменений электронных дифракционных картин при сканировании по температуре

в области 90–300 К, а также анализа высокоразрешающих электронно-микроскопических решеточных изображений, полученных при низкой температуре. Изучение структуры проводилось в соотношении с поведением физических свойств, намагниченности и электрического сопротивления.

## 1. Экспериментальная методика

Исследуемые образцы  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $y = 0$  и  $0.5$ ) были синтезированы путем твердофазной реакции (как, например в [12]) исходных оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые смешивались в заданных стехиометрических пропорциях, затем дважды отжигались на воздухе при температуре 1320 К в течение 35 часов с промежуточным перемалыванием. Затем полученные порошки прессовались в форме прямоугольного параллелепипеда размером  $7 \times 7 \times 4$  мм в условиях всестороннего сжатия под давлением 30 МПа. Окончательный отжиг проводился на воздухе при  $1375^\circ\text{C}$  в течение 22 часов.

Полученные образцы характеризовались порошковой рентгеновской дифрактометрией (XRD) на автоматическом рентгеновском дифрактометре Philips с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

Изучение структуры осуществлялось путем анализа электронных дифракционных картин (ED), снятых при изменении температуры с заданным шагом 10–12 градусов в температурной области 91–300 К, а также высокоразрешающих электронно-микроскопических изображений, полученных в режиме светлопольного и темнопольного изображений при температурах 91–92, 140 и 300 К в трансмиссионном электронном микроскопе Jeol 2010 F, работающем при 200 кВ и оборудованном полевой эмиссионной пушкой. Образец помещался в специальный низкотемпературный держатель, охлаждаемый жидким азотом, который позволял сканирование по температуре и фиксацию заданной температуры в области 90–300 К. Держатель также позволял изменять наклон образца на  $\pm 30^\circ$  в двух координатах.

Анализ электронно-микроскопических картин дополнялся прямым и обратным Фурье-преобразованиями, которые осуществлялись в программах Digital Micrograph и специально разработанной лабораторной программе (Высшая школа промышленной физики и химии г. Парижа). Химический состав образцов контролировался на локальном уровне *in situ* при помощи энергетически селективного рентгеновского анализатора (EDX — energy dispersive x-ray analyser), вмонтированного в электронный микроскоп, при этом размер EDX-пробы составлял 1–2 нм. Содержание кислорода в образцах контролировалось иодометрическим титрованием, как, например, в [31].

Образцы для электронного микроскопа механически полировались до толщины примерно 25–30  $\mu\text{m}$ , затем

уточнились с помощью аргоновой пушки до электронной прозрачности ( $\leq 50$  нм).

Измерение сопротивления образцов проводилось в температурном интервале 6–300 К при охлаждении и нагреве стандартным четырех-точечным методом на образцах размером  $2 \times 0.5 \times 8$  мм.

Температурные зависимости намагниченности,  $M(T)$ , в температурной области 4.2–400 К измерялись с помощью квантового СКВИД-магнетометра после охлаждения образцов до 4.2 К в нулевом магнитном поле (ZFC — zero field cooling) или в различных dc (direct current) полях H (FC — field cooling).

## 2. Результаты и их обсуждение

Рентгеновская дифрактометрия показала, что оба исследуемых состава имеют орторомбическую перовскитную структуру типа  $Pbnm$  с параметрами решетки  $a \approx b \approx \sqrt{2}a_p$  и  $c \approx 2a_p$  (где  $a_p \sim 3.9$  Å — параметр решетки простого перовскита [16]) без каких-либо примесных фаз или выделений чистого Fe. Значения параметров кристаллической решетки для легированного и нелегированного составов, полученные из анализа рентгеновских дифрактограмм, приведены в табл. 1. Видно, что легирование железом не приводит к какому-либо заметному изменению значений параметров кристаллической решетки. Это, по-видимому, связано с замещением ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , обладающими одинаковыми ионными радиусами, как это обсуждалось во введении.

Кроме того, дополнительно соответствие химического состава проверялось с помощью локального EDX-анализа с ультратонкой пробой (1–2 нм) непосредственно в электронном микроскопе. Для этой цели соотношение La : Ca : Mn и распределение Fe регистрировалось как в различных местах внутри отдельного зерна, так и в 10–15 различных зернах, а также измерялся концентрационный профиль поперек нескольких границ зерен для проверки на предмет возможной зернограничной сегрегации железа.

Проведенный EDX-анализ в исходном образце подтвердил высокую химическую однородность в отдельно взятом зерне: соотношение La/Ca в различных точках зерна различалось менее чем на 3%, что практически соответствовало точности измерения. Однако, при исследовании различных зерен наблюдалась чуть меньшая

**Таблица 1.** Значения параметров кристаллической решетки  $a \approx b$  и  $c$  определенные из дифракционного рентгеновского анализа, в исходных и легированных железом (5% Fe) образцах

Образцы	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$	5.360	7.609
$\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$	5.364	7.580

Таблица 2. Результаты иодометрического титрования

Образец	Содержание кислорода ( $3-\delta$ )
$\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_{3-\delta}$	2.966
$\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	2.964

однородность: соотношение La/Ca варьировалось в пределах от 0.31 до 0.34, оставаясь в среднем 0.33 для образца в целом.

В легированных образцах вариация соотношения La/Ca в пределах отдельного зерна не превышала 3%, на это соотношение также изменялось в более широких пределах от 0.31 до 0.35 для различных зерен, оставаясь, аналогично исходному образцу, равным в среднем 0.33 для образца в целом. Концентрация железа соответствовала 5% от (Mn + Fe) атомного содержания во всех исследуемых зернах. Никакой сегрегации железа в границах зерен не было обнаружено. Поскольку используемая для EDX-анализа проба имела очень малый размер, можно заключить, что распределение железа в исследуемых образцах носит равномерный характер.

Для проверки содержания кислорода в исследуемых образцах проведено иодометрическое титрование, результаты которого приведены в табл. 2. Видно, что содержание кислорода практически одинаково в исходном и легированном составах, хотя оно слегка отличается от количества кислорода, соответствующего химической формуле в обоих случаях.

На рис. 1, *a* приведены температурные зависимости намагниченности  $M$  для исходного ( $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ ) и легированного железом ( $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ ) образцов, полученные в магнитном поле  $H = 1$  Т после предварительного охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC) до температуры жидкого гелия. Наблюдаемый в исходном образце пик намагниченности при  $T_{co} \approx 272$  К связан с переходом из парамагнитного состояния в состояние зарядового упорядочения (CO), как это уже хорошо известно для подобных составов. Полученное нами значение  $T_{co} \approx 272$  К для исходного состава находится в хорошем соответствии с литературными данными. Например, величина  $T_{co} = 260$  К для CO-перехода была зарегистрирована в [21] для  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  по пику зависимости  $M(T)$ , величина  $T_{co} = 270$  К была получена для состава  $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$  при исследовании его путем порошковой нейтрографии [32].

Легированные железом образцы  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  имеют подобную исходным образцам зависимость  $M(T)$ , однако пик намагниченности наблюдается при  $T_{co} = 222$  К, что на 50 К ниже, чем в случае нелегированного материала (рис. 1, *a*). Как будет показано далее, этот пик, так же как и в случае нелегированного состава, связан с переходом в зарядовое упорядочение.

Результаты температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho$  для обоих изученных соединений показаны на рис. 1, *b*. Легирование 5 at.% железа не изменяет характер поведения электрического сопротивления с температурой. Видно, что при понижении температуры, начиная с температуры  $T_{co}$ , собственной для каждого из исследованных соединений (исходного и легированного железом), начинается резкий рост удельного сопротивления, что связывается с изменением механизма проводимости в результате зарядового упорядочения [33]. Перенос заряда осуществляется между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [34]. При зарядовом упорядочении происходят изменения в электронной конфигурации ионов марганца [34], что и ведет к изменению механизма проводимости. Так, резкий рост сопротивления в легированных железом образцах начинается при температуре примерно на 50 К ниже по сравнению с нелегированным образцом, что находится в хорошем соответствии с величиной  $T_{co}$ , определенной из магнитных измерений.

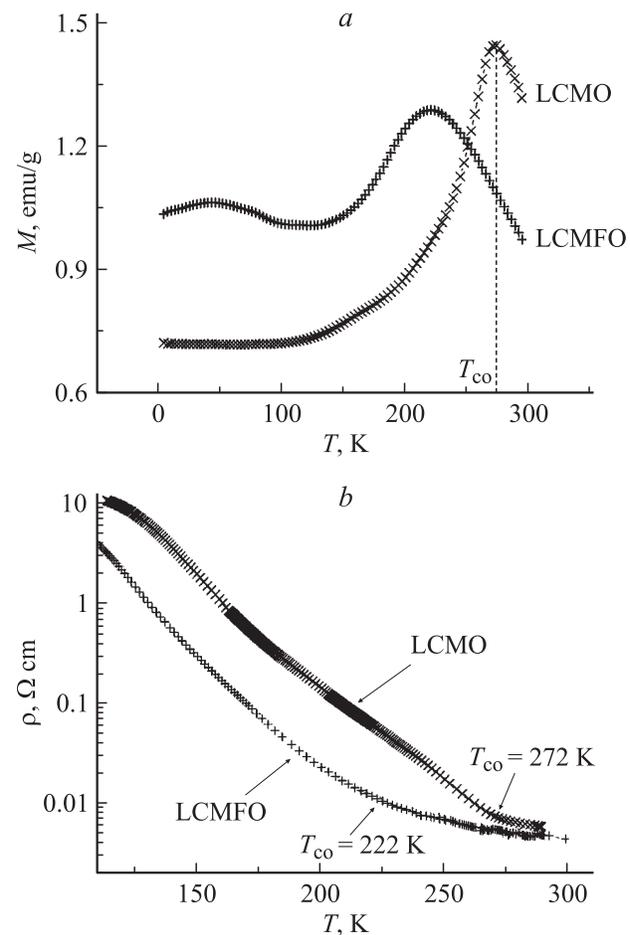
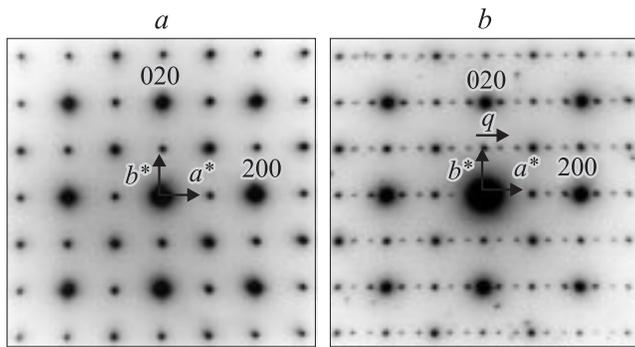


Рис. 1. *a* — температурные зависимости намагниченности  $M$  образцов  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , полученные в магнитном поле 1 Т после предварительного охлаждения образцов в нулевом магнитном поле до  $T = 4.2$  К. *b* — температурные зависимости удельного сопротивления образцов  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ .



**Рис. 2.** Электронно-дифракционные картины, полученные от зоны с нормалью  $[001]$ , для образца  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ , при комнатной температуре (а) и 91 К (б). Четкие, но более слабые спутательные рефлексы с  $\mathbf{q} = 1/3\mathbf{a}^*$  соответствуют сверхструктуре, формирующейся при зарядовом упорядочении.

Влияние легирования железом на зарядовое упорядочение на структурном уровне изучалось в электронном микроскопе путем регистрации изменений в электронно-дифракционных (ED) картинах с температурой, а также путем анализа высокоразрешающих решеточных изображений, полученных при низкой температуре.

Электронно-дифракционные картины, полученные при комнатной температуре как для исходного, так и для легированного железом составов, являются типичными для орторомбической  $Pbnm$  структуры (рис. 2, а). Однако на дифрактограммах, снятых при 91 К, имеется дополнительная система рефлексов в позициях между главными брэгговскими пиками (рис. 2, б). Эти дополнительные рефлексы-спутатели относятся к сверхструктуре, возникающей в результате зарядового упорядочения, и могут быть индексированы в традиционной системе как  $\mathbf{q} = (1/3 - \varepsilon)\mathbf{a}^*$  ( $\varepsilon$  — параметр несоизмерности, на рис. 2, б  $\varepsilon = 0$ ). Формирование такой сверхструктуры в исходном  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$  известно в литературе и обсуждается, например, в [16, 23].

В каждом из исследуемых составов мы изучали электронную дифракцию примерно 15 зерен различной ориентации, т.е. с различными системами дифрагирующих плоскостей, и нашли, что зарядовое упорядочение является типичным для всего образца как в случае исходного состава, так и в случае, легированного железом.

При низкой температуре исходный образец показывал зарядовое упорядочение с  $\mathbf{q}$ -вектором, равным  $1/3\mathbf{a}^*$ , разница в величине  $\mathbf{q}$ -вектора в различных зернах не превышала 5%, что лежит в пределах ошибки измерения. Таким образом, можно заключить, что в исходном образце при низкой температуре  $T = 91\text{--}92\text{ К}$  зарядовое упорядочение носит соразмерный характер: возникающая сверхструктура имеет параметр вдоль направления  $\mathbf{a}$ , равный утроенному параметру решетки  $3a$ .

В легированном железом образце уже при  $T = 91\text{--}92\text{ К}$  величина  $\mathbf{q}$ -вектора варьируется от 0.28 до 0.31 в различных зернах, а также в различных

местах в пределах одного и того же зерна, при этом средняя величина  $\mathbf{q}$ -вектора в легированном образце примерно на 15% меньше, чем в исходном составе. Таким образом, в легированных железом образцах зарядовое упорядочение носит несоизмерный характер, т.е. величина  $\mathbf{q}$ -вектора не соотносится с параметром обратной решетки  $\mathbf{a}^*$ , как первые числа натурального ряда. Для понимания особенностей возникающей сверхструктуры снимались решеточные электронно-микроскопические изображения в режиме высокого разрешения, которые будут обсуждаться далее.

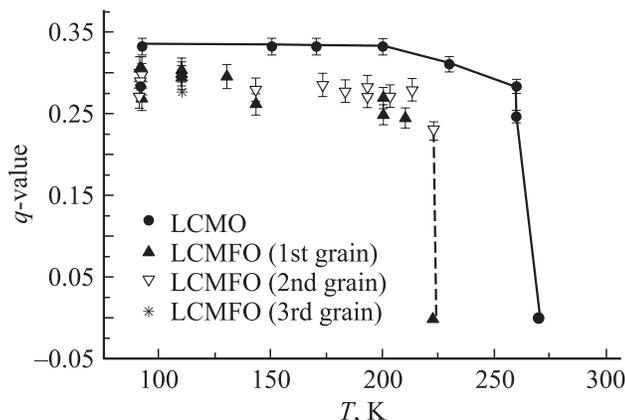
Важнейшими параметрами зарядового упорядочения в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , как указано в [17], являются температура, определяющее пропорцию  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  соотношение  $\text{La}/\text{Ca}$ , а также содержание кислорода для заданного значения  $x$ , которое также воздействует на соотношение  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Согласно [16], для серии составов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$   $q \sim (1 - x)$ .

В обоих изученных составах, исходном и легированном, проведенный нами EDX-анализ подтвердил одинаковое значение соотношения  $\text{La}/\text{Ca}$ , как было показано выше. Иодометрическое титрование показало практически одинаковую концентрацию кислорода в обоих составах (табл. 2). Следовательно, единственной причиной, вызывающей изменение соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  в нашем случае, по-видимому, является замещение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

В то время как в исходном составе  $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+} = 1:2$ , в легированных 5 ат.% железа образцах  $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+} = 0.85:2$ , что соответствует уменьшению на 15% отношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и находится в хорошем количественном соответствии с наблюдаемой разницей в величине  $\mathbf{q}$ -вектора в легированном и исходном образцах.

Далее изучалась селективная электронная дифракция, полученная от базисных плоскостей  $(00l)$  некоторой выделенной области кристалла (зерна), при сканировании по температуре. Как в исходном, так и в легированном образцах подобные исследования были проведены для различных зерен. Температура изменялась от 90 до 300 К ступенями в 10–20 К, при этом ED-картины снимались при каждой фиксированной температуре при одних и тех же параметрах настройки электронного пучка и одинаковой выдержке.

Рис. 3 представляет эволюцию величины  $\mathbf{q}$ -вектора с температурой для исходного и легированного составов. Видно, что величина  $\mathbf{q}$ -вектора в исходном образце равняется  $1/3$  при 91 К и остается неизменной при увеличении температуры до  $T_{\text{plat}} \sim 170\text{--}200\text{ К}$ . Подобное поведение, наличие плато в величине  $\mathbf{q}$ -вектора с  $T_{\text{plat}} = 160\text{ К}$ , наблюдалось в [18] для образцов  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  без какого-либо дефицита кислорода. Авторы связывают эту температуру  $T_{\text{plat}}$  с температурой Нееля  $T_N$ , соответствующей формированию антиферромагнитной структуры SE-типа [18]. Однако в нашем случае (рис. 3) не наблюдается такого резкого уменьшения величины  $\mathbf{q}$  при некоторой определенной температуре



**Рис. 3.** Температурная зависимость величины  $q$ -вектора для  $La_{0.33}Ca_{0.67}MnO_3$  и  $La_{0.33}Ca_{0.67}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  образцов.

$T_{\text{plat}}$ , а можно только отмечать тенденцию слабого уменьшения значения  $q$ , начиная с температуры 170–200 К в различных зернах. Затем слабое уменьшение величины  $q$  сопровождается ее резким падением в узком температурном интервале 260–270 К, при этом интенсивность рефлексов-сателлитов заметно уменьшалась, они становились диффузными и практически исчезали при  $T \approx 270$  К. Таким образом, наблюдаемый структурный переход при  $T \approx 270$  К находится в хорошем соответствии с величиной  $T_{co}$ , найденной из магнитных измерений, а также согласуется с температурным поведением электрического сопротивления.

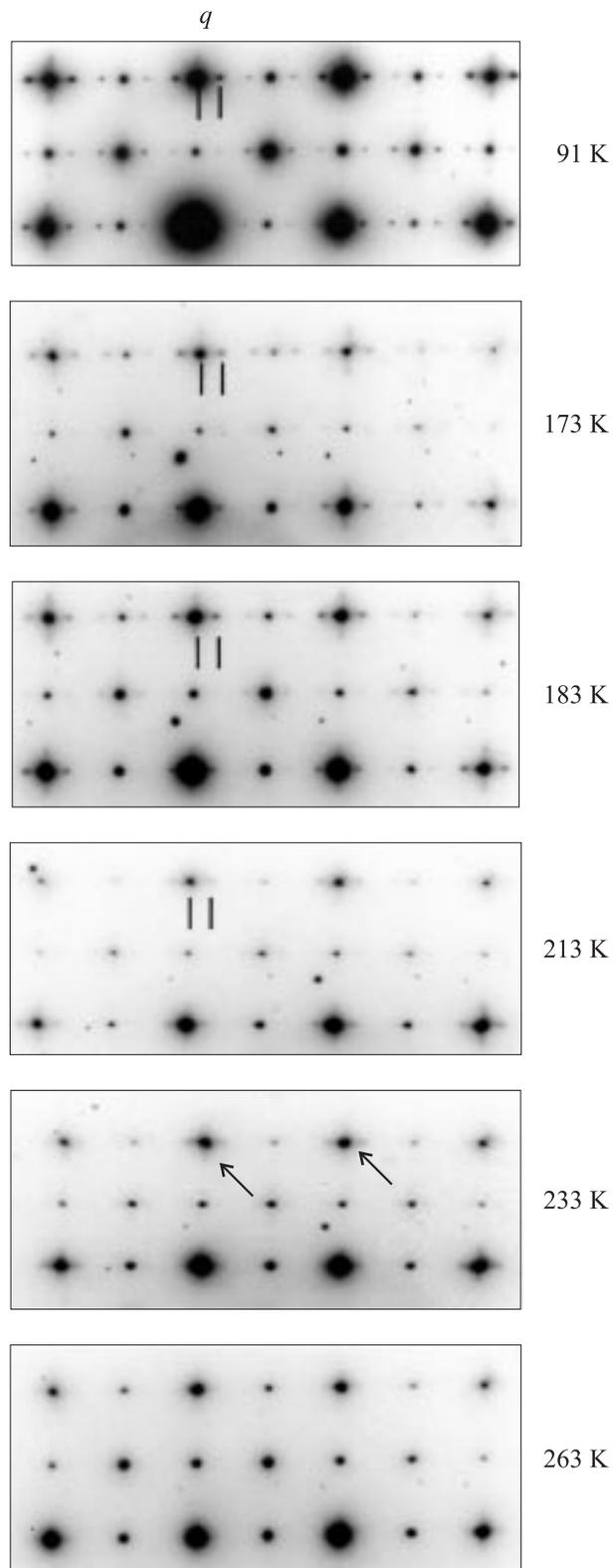
Подобно исходному образцу, в легированном составе (рис. 3) величина  $q$  также вполне стабильна при повышении температуры, но, начиная примерно с 200 К, сателлитные пики приобретают диффузное размытие вдоль направления  $a^*$ , при этом выраженные сверхструктурные пики исчезают при температуре около 220 К, что примерно на 50 градусов ниже, чем значение  $T_{co}$  для исходного образца, т.е. структурное поведение  $q(T)$  хорошо согласуется с характерной температурой зарядового упорядочения, полученной из измерений  $M(T)$ . Однако в случае легированных образцов отмечается некоторая особенность: полученные дифракционные картины регистрировали остаточное диффузное рассеяние (streaking) вдоль направления  $a^*$  до температур 240–250 К, т.е. при температурах много выше  $T_{co}$ . Важно отметить, что наблюдаемое остаточное диффузное рассеяние было найдено не повсеместно в кристалле (зерне), но только в некоторых наноразмерных областях; оставшиеся большие части зерна не показывали подобных черт зарядового упорядочения при этих температурах. На рис. 4 показан пример эволюции дифракционных картин с температурой для легированного образца. Остаточное диффузное рассеяние сателлитов при  $T > T_{co}$  показано стрелками. Наблюдаемое остаточное диффузное рассеяние пиков-сателлитов, по-видимому, свидетельствует о том, что частичное зарядовое упорядочение (в меньшей степени и в малых отдельных областях) сохраняется до

температур, которые много выше  $T_{co}$ . Эти структурные особенности не видны из магнитных измерений.

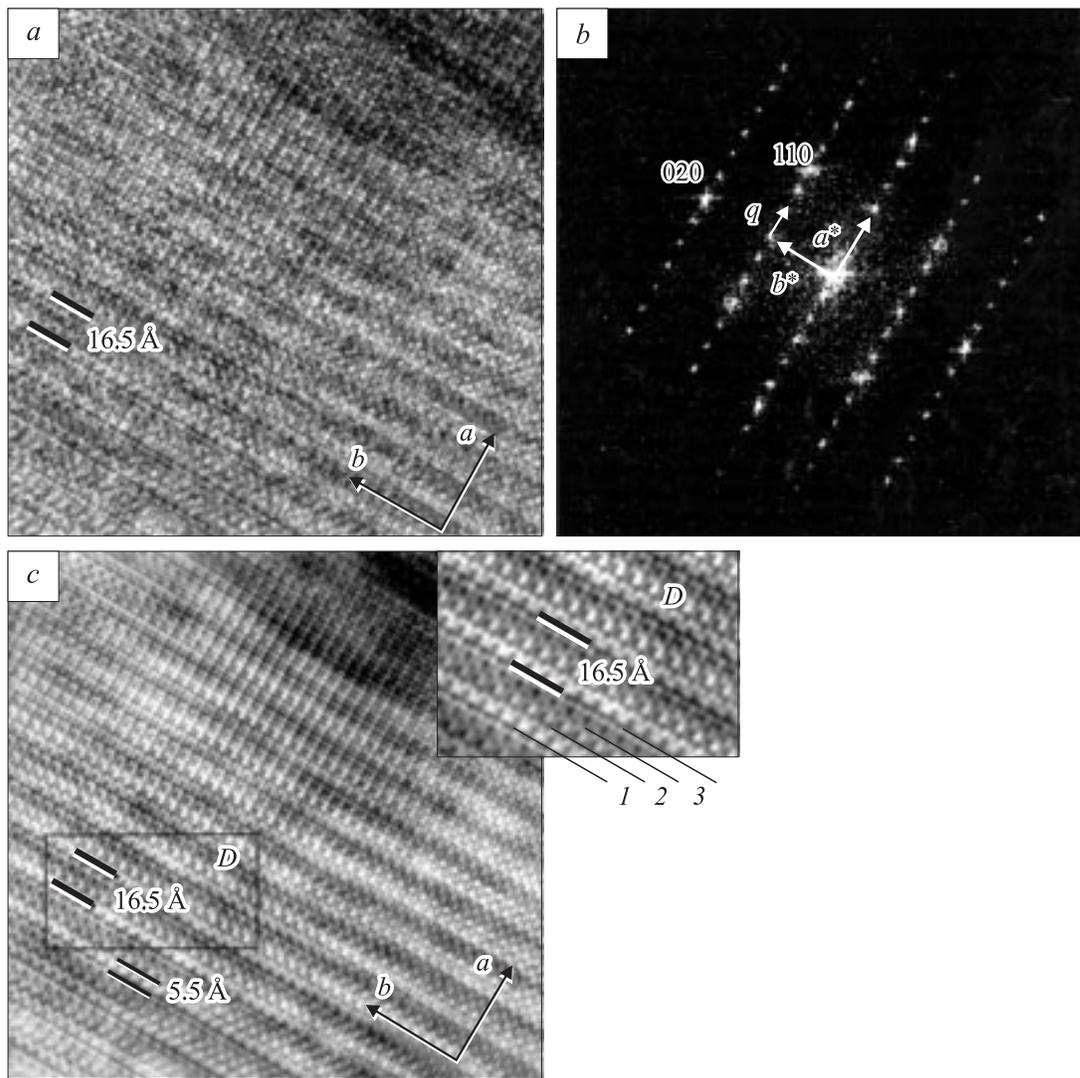
Для лучшего понимания влияния железа на процесс зарядового упорядочения, а также особенностей формирования несоизмерной сверхструктуры в легированном образце были выполнены высокоразрешающие электронно-микроскопические исследования исходного и легированного составов при комнатной и низкой температурах ( $T = 91$ – $92$  и  $140$  К).

На рис. 5,а показано типичное электронно-микроскопическое изображение исходного образца, снятое в направлении  $[001]$  при температуре 91 К. Для увеличения контраста изображения применялась стандартная фильтрационная обработка изображений. Фурье-преобразование, взятое от изображения на рис. 5,а, показано на рис. 5,б. Затем с помощью специальной маски были выделены все видимые рефлексы на вычисленной дифрактограмме на рис. 5,б, включая основные и сателлитные рефлексы, и получено обратное Фурье-преобразование, показанное на рис. 5,с. Рис. 5,а,с демонстрируют регулярную полосовую структуру  $(00l)$  плоскостей, в которой одна светлая полоска (fringe) шириной  $5.5 \text{ \AA}$  ( $l$  на вставке к рис. 5,с) чередуется с двумя соседними менее светлыми полосками (2,3 там же) примерно той же ширины. Эта регулярная полосовая система имеет единственный структурный размер, равный примерно  $16.5 \text{ \AA}$ , соответствующий утроению  $a$ -параметра  $3a \approx 3a_p\sqrt{2}$ , что находится в соответствии с величиной  $q = 1/3a^*$  в обратном пространстве (на ED-дифрактограммах). Согласно [16,17,23], наблюдаемая сверхструктура соответствует ожидаемому 1:2 упорядочению цепочек, сформированных ян-теллеровскими сильно деформированными октаэдрами  $Mn^{3+}O_6$ , и цепочек, образуемых недеформированными  $Mn^{4+}O_6$  октаэдрами. Такое регулярное структурное упорядочение наблюдалось при низких температурах на протяжении всего кристалла (зерна) или изменялось на двойниковую ориентацию в кристаллах, где присутствовали двойники. Ян-теллеровская природа формирования подобных полосовых структур с зарядовым и орбитальным упорядочениями обсуждается более подробно в [10,23,24]. Следует отметить, что на высокоразрешающих электронно-микроскопических решеточных изображениях, полученных при комнатной температуре, не наблюдалось каких-либо признаков сверхструктуры в обоих исследованных соединениях, исходном и легированном.

Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение, полученное при 91 К в легированном 5 at.% Fe образце, показано на рис. 6,а. Были выполнены прямое (рис. 6,б) и обратное (рис. 6,с) Фурье-преобразования так же, как это было сделано в исходном образце. Кроме того, дополнительно было взято обратное Фурье-преобразование только от сателлитных рефлексов, вырезанных специальной маской на рис. 6,б, чтобы выделить изображение от сверхструктуры (рис. 6,д). Этот кристалл с величиной  $q = 1/3 - \varepsilon$  ( $\varepsilon \approx 0.05$ ) в легированном железом образце



**Рис. 4.** Эволюция спутных рефлексов с  $q = (1/3 - \epsilon)a^*$  на электронных дифрактограммах  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , снятых в режиме шагового увеличения температуры. Стрелками указано остаточное диффузное размытие рефлексов-спутников.



**Рис. 5.** *a* — высокоразрешающее решеточное изображение для  $La_{0.33}Ca_{0.67}MnO_3$ , полученное при 91 К. Видна сверхструктура с периодичностью  $16.5 \text{ \AA} = 3a$ . *b* — электронная дифракция, полученная путем прямого Фурье-преобразования изображения (*a*). *c* — обратное Фурье-преобразование, полученное из (*b*). На вставке: увеличенная область *D*, где показано чередование полосок (1–3), образующих сверхструктурную единицу.

также показывает полосовую структуру, однако ясно видно, что последовательность светлых и менее светлых полосок (fringes) заметно менее регулярна по сравнению с такой последовательностью в нелегированном образце. Очевидно, что Fe сильно нарушает регулярную сверхструктуру.

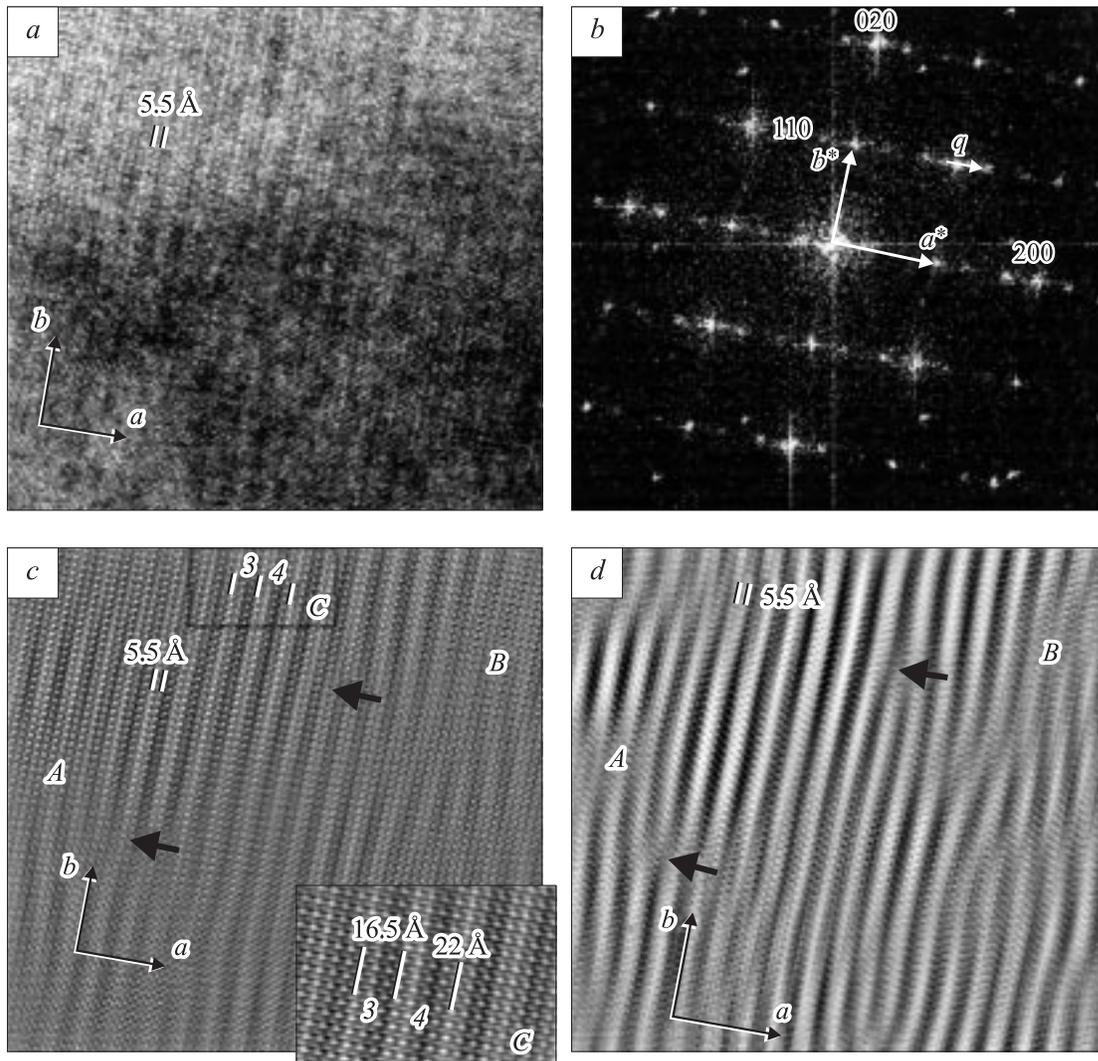
Обнаруженные главные особенности формирования сверхструктуры в легированных железом образцах заключаются в следующем.

(i) Последовательность светлых и менее светлых полосок гораздо менее регулярна по сравнению с нелегированным исходным составом. Расстояние между светлыми полосками, разделенными двумя менее светлыми, по-прежнему равняется примерно  $16.5 \text{ \AA} (\approx 3a_p\sqrt{2})$ , что соответствует утроению параметра кристаллической решетки *a*. Подобное выстраивание полос чередуется с

формированием некоторых других структурных единиц. Наиболее типичными среди них являются такие, в которых три менее светлые полоски расположены между двух единичных светлых, что соответствует сверхструктурной единице  $4a_p\sqrt{2}$  (рис. 6, *c*).

(ii) Наблюдается также сдвиг полосок в направлении *a*. Такой сдвиг показан на рис. 6, *c* черными стрелками, где светлая полоска переходит в менее светлую. Величина такой трансляции равна  $a_p\sqrt{2}$ . Подобные сдвиги были найдены в некоторых других системах манганитов, например, в  $Nd_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-y}Cr_{1-y}O_3$  [18].

(iii) Для наблюдаемой полосовой структуры зарядового упорядочения характерны дефекты дислокационного вида, некоторые из них хорошо видны около черных стрелок на рис. 6, *c, d*. Формирование таких дефектов, по-видимому, связано с присутствием ионов  $Fe^{3+}$ , ко-



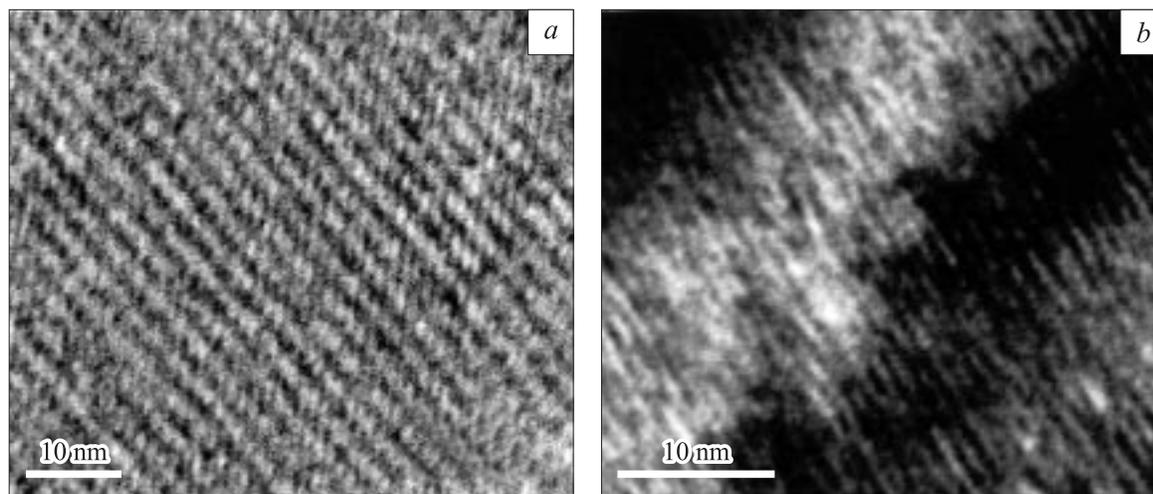
**Рис. 6.** *a* — высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение для  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , полученное при 91 К. *b* — электронная дифракция, полученная путем прямого Фурье-преобразования изображения (*a*). *c* — обратное Фурье-преобразование, полученное из (*b*). На вставке: увеличенная область *C*, где показаны примеры локальной вариации периодичности сверхструктуры, соответствующие утроению и учетверению элементарной ячейки. *d* — обратное Фурье-преобразование, полученное из (*b*) на основе только выделенных сателлитных рефлексов.

торое приводит к так называемому эффекту примесей (пинингу сверхструктурных несоответствий). Эффект пининга от примеси Ru в  $\text{SmCaMnRuO}$  системе отмечался в [17].

Таким образом, наблюдаемые (i)–(iii) дефекты в формировании полосовой структуры зарядового упорядочения приводят к ее несоответствию и как следствие к уменьшению величины  $q$  в легированном железом составе. Многочисленные сдвиги в формировании полос и дислокационного вида дефекты полосовой структуры обеспечивают волнистую форму наблюдаемых полос упорядочения, а также приводят к существованию наноразмерных областей (например, *A* и *B* области на рис. 6, *c, d*) с заметно менее выраженным зарядовым упорядочением. На рис. 7, *a* показано электронно-

микроскопическое изображение полосовой структуры в легированном образце, снятое при меньшем увеличении, на котором хорошо видна волнистая форма сформировавшейся сверхструктуры, тогда как в нелегированном образце полосы имеют прямолинейную форму (рис. 7, *b*).

В то же время следует заметить, что, несмотря на многочисленные дефекты в структуре зарядового упорядочения, направление полос при низких температурах одно и то же в целом зерне (за исключением двойниковой ориентации в некоторых зернах, содержащих двойники), даже если они и имеют волнистую форму. Данный факт, по-видимому, непосредственно указывает на то, что переход в зарядово-упорядоченное состояние имеет коррелированную природу.



**Рис. 7.** Высокоразрешающие электронно-микроскопические изображения для  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$  (а) и  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  (b), полученные при 91 К.

Как обсуждается в [23,24,35], по-видимому, упругие взаимодействия, вызываемые ян-теллеровскими искажениями окружений ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , ответственны за формирование полосовой сверхструктуры с зарядовым и орбитальным упорядочением. Между структурными единицами, образованными преимущественно цепочками ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и другими сформированными цепочками неян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , по-видимому, существуют силы отталкивания, не позволяющие им слипаться друг с другом. Согласно [35], температура зарядового упорядочения  $T_{co}$  определяется конкуренцией между средним полем, введенным ян-теллеровскими ионами, и температурным фактором  $kT$ . Уменьшение концентрации ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  за счет их замещения неян-теллеровскими ионами  $\text{Fe}^{3+}$  ведет к уменьшению этого среднего поля и как следствие к понижению  $T_{co}$ , что, по-видимому, и является основной причиной наблюдаемого подавления  $T_{co}$  при легировании железом.

Таким образом, изучение эволюции электронно-дифракционных картин с температурой в области 91–300 К и анализ высококонтрастных решеточных изображений, полученных при низких температурах, показали, что как в исходном  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ , так и в легированном железом  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  первый пик намагниченности  $M$ , наблюдаемый при  $T_{co}$  в процессе понижения температуры от комнатной соответствует структурному переходу (формированию сверхструктуры). В нелегированном образце эта образованная сверхструктура при  $T < 200$  К имеет соразмерный исходной кристаллической решетке размер, соответствующий утроению элементарной ячейки,  $\langle\langle 3a_p\sqrt{2} \times a_p\sqrt{2} \times 2a_p \rangle\rangle$ , что соответствует вектору  $\mathbf{q} = 1/3\mathbf{a}^*$  в обратном пространстве. Легирование 5 at.% железа приводит к понижению на 50 К температуры  $T_{co}$  и формированию несоразмерной сверх-

структуры с величиной  $\mathbf{q}$ -вектора, меньшей примерно на 15%. Высокоразрешающая электронная микроскопия, проведенная при  $T = 91\text{--}92$  К, показала, что сверхструктурная единица легированного железом состава  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  не является совершенной утроенной элементарной ячейкой. Она включает в себя дефекты упорядочения, такие как учетверение элементарной ячейки, многочисленные сдвиги на  $a_p\sqrt{2}$  вдоль направления  $\mathbf{a}$ , дислокационно-подобные дефекты в полосовой структуре зарядового упорядочения, которые, встречаясь псевдопериодически, приводят к уменьшению величины  $\mathbf{q}$ -вектора и обеспечивают несоразмерность структуры. Наблюдаемое уменьшение величины  $\mathbf{q}$ -вектора ( $\sim 15\%$ ) находится в хорошем количественном соответствии с уменьшением на 15% отношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , происходящим в результате замещения ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Тот факт, что уменьшение концентрации ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  за счет замещения их изовалентными неян-теллеровскими ионами  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к существенному подавлению зарядового упорядочения, свидетельствует, по-видимому, об определяющей роли ян-теллеровских эффектов для зарядового упорядочения в исследованных составах.

## Список литературы

- [1] Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides / Eds C.N.R. Rao, B. Raveau. World Scientific, Singapore (1998).
- [2] J. Cocy, 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**, 121 (2001).
- [5] С.М. Дунаевский. ФТТ **46**, 193 (2004).
- [6] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [7] P.W. Anderson, H. Hasegawa. Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [8] A.J. Miller, B.I. Shraiman, R. Mueller. Phys. Rev. B **54**, 5389 (1996).

- [9] E.L. Nagaev. Colossal Magnetoresistance and Phase Separation in Magnetic Semiconductors. Imperial College Press, London. (2002).
- [10] E. Dagotto, H. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [11] J.P. Goodenough. Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [12] P. Schiffer, A. Ramirez, W. Bao, S.W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [13] A.P. Ramirez, P. Schiffer, C.-W. Cheong, C.H. Chen, W. Bao, T.T.H. Palastra, P.L. Gammel, D.J. Bishop, B. Zegarski. Phys. Rev. Lett. **76**, 3188 (1996).
- [14] E.O. Wollan, W.C. Koehler. Phys. Rev. **100**, 45 (1955).
- [15] C.H. Chen, S.-W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **76**, 4042 (1996).
- [16] C.H. Chen, S.-W. Cheong, H.Y. Hwang. J. Appl. Phys. **81**, 1326 (1997).
- [17] G. Van Tendeloo, O.I. Lebedev, M. Hervieu, B. Raveau. Rep. Prog. Phys. **67**, 1315 (2004).
- [18] W. Schuddinck, G. Van Tendeloo, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau. J. of Alloys and Compounds **333**, 13 (2002).
- [19] A. Barnabe, A. Maignan, M. Hervieu, F. Dainay, C. Martin, B. Raveau. Appl. Phys. Lett. **71**, 26 (1997).
- [20] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu. J. Solid State Chem. **130**, 162 (1997).
- [21] T. Sudyoasuk, R. Suryanarayanan, P. Winotai, L.E. Wenger. J. Magn. Magn. Mater. **278**, 96 (2004).
- [22] M. Roy, J.F. Mitchell, A.P. Ramirez, P. Schiffer. J. Phys.: Condens. Matter. **11**, 4843 (1999).
- [23] S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong. Nature **392**, 473 (1998).
- [24] B.M. Локтев, Ю.Г. Погорелов. ФНТ **26**, 231 (2000).
- [25] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu. Phys. Rev. Lett. **76**, 3184 (1996).
- [26] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **74**, 5108 (1995).
- [27] S.B. Ogale, R. Shreekala, Ravi Bathe, S.K. Date, S.I. Patil, B. Hannoyer, F. Petit, G. Marest. Phys. Rev. B **57**, 7841 (1998).
- [28] K.H. Ahn, X.W. Wu, K. Liu, C.L. Chien. Phys. Rev. B **54**, 15299 (1996).
- [29] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, J. Salminen, M.A. Shakhov, V.S. Stamo, P.A. Petrenko, V.S. Zakhvalinskii. J. Phys. Chem. Solid. **64**, 1573 (2003).
- [30] P. Levy, L. Granja, E. Indelicato, D. Vega, G. Polla, F. Parisi. J. Magn. Magn. Mater. **226–230**, 794 (2001).
- [31] M.C. Wu, J. Chen, X. Jin. Physica C **276**, 132 (1997).
- [32] P.G. Radeaelli, D.E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, M. Marezio. Phys. Rev. B **59**, 14440 (1999).
- [33] 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).
- [34] M. Jaime, M.B. Salomon, M. Rubinstein, R.E. Treece, J.S. Horwitz, D.B. Chrisey. Phys. Rev. B **54**, 11914 (1996).
- [35] T.S. Orlova, J.Y. Laval, P. Monod, J.G. Noudem, V.P. Zakhvalinskii, V.S. Vikhnin, Yu.P. Stepanov. J. Phys.: Condens. Matter. **18**, 6729 (2006).