

## Проводимость, магнетосопротивление и теплоемкость кислороддефицитных образцов $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ ( $0 \leq \alpha < 0.4$ )

© Е.И. Никулин, В.М. Егоров, Ю.М. Байков, Б.Т. Мелех, Ю.П. Степанов, И.Н. Зимкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: baikov.solid@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2001 г.)

Впервые в  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  исследовано влияние на проводимость, магнетосопротивление и теплоемкость содержания кислорода в широком интервале кислородного дефицита  $0 \leq \alpha < 0.4$ . Получение серии стабильных образцов с хорошо контролируемым кислородным дефицитом обусловлено использованием „мягкой“ обработки водородом (870 К, 1–2 кПа). Показано, что свойства образцов с  $0 \leq \alpha \leq 0.06$  отличаются от таковых с  $\alpha \geq 0.1$ . Так, в полупроводниковой фазе при 300 К у первой группы в среднем  $E_g = 0.28$  эВ, у второй — 0.43 эВ; лишь в первой группе наблюдается эффект гигантского отрицательного магнетосопротивления и аномалии теплоемкости в области 150–200 К. Последние коррелируют с пиками магнетосопротивления для каждого из образцов первой группы  $\alpha \leq 0.06$ . Отмечается резкое исчезновение перехода металл–полупроводник для  $\alpha > 0.006$ . Сравняется воздействие на физические свойства изменений катионного состава и содержания кислорода.

Работа поддерживается грантами Российского фонда фундаментальных исследований 97-03-33466 и 00-03-32476 и ИНТАС 00-0728.

Физические свойства оксидов перовскитного семейства со смешанно-валентными катионами, зачастую необычные и привлекательные с прикладной точки зрения, известны достаточно давно. Так, ферромагнитные (ФМ) свойства твердых растворов  $(\text{RE})_{1-x}(\text{AE})_x\text{MnO}_3$  открыты более 50 лет назад, высокотемпературная протонная проводимость  $(\text{AE})\text{Ce}_{1-x}(\text{RE})_x\text{O}_3$  изучается более 20 лет, а сверхпроводящие свойства  $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\alpha}$  были установлены 15 лет назад ( $\text{AE} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}$ ). Несмотря на различные физические свойства, эти группы оксидов помимо структурного подобия имеют ряд других общих характеристик. С химической точки зрения это наличие катионов переходных элементов (Mn, Cu, Ce) и вариации стехиометрии как по катионам, так и по кислороду, которые приводят либо к плавному (количественному) изменению физических характеристик, либо к кардинальным изменениям свойств. По сформировавшимся к настоящему времени представлениям во многих случаях такого рода изменения можно связать с поведением катионов в перовскитной позиции B, прежде всего с изменением их зарядового состояния. Последнее может быть достигнуто различными путями, например, в манганитах — опосредованно через изменения состава в катионной позиции A, в цератах — прямой химической заменой в катионной позиции B, а в купратах — воздействием на анионный компонент (кислородную подрешетку). Важно подчеркнуть, что, хотя речь идет о существовании и/или о формировании смешанно-валентного (зарядового) состояния этих катионов, в ряде случаев более корректно говорить об изменении окислительного состояния подсистемы „кислород–переходный элемент“ или полиэдров  $\text{VO}_x$  ( $2 \leq x \leq 6$ ). Так, в случае манганитов, как правило, концентрируют внимание именно на смешан-

ной валентности марганца, а именно на соотношении  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , которое регулируется в свою очередь соотношением разновалентных ионов в позиции A, например  $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{4+}$ . Однако при этом принимается во внимание и кислородное окружение позиции B, существенная роль которого в реализации как транспортных свойств, так и магнитного упорядочения подчеркивается даже для полнокомплектных по кислороду манганитов [1,2].

Для проверки соответствующих теоретических представлений естественной выглядит идея постановки экспериментов, представленных в этой статье, по изменению содержания кислорода в твердом растворе манганитов лантана и кальция и установлению корреляций между электрическими и магнитными свойствами, с одной стороны, и нестехиометрией по кислороду — с другой. Подобного рода исследования оказались в свое время весьма полезными для понимания свойств сверхпроводящих купратов [3,4]. Однако в отличие от купратов манганиты гораздо более устойчивы к возможной потере кислорода. Для создания заметных отклонений от стехиометрического содержания кислорода (обычно характеризуемого как три атома кислорода на формульную единицу) требуются температуры выше 1200 К и экстремально низкое парциальное давление кислорода. При этом возникает опасность изменения катионного состава вблизи поверхности и даже частичного разложения исходного образца. Кроме того, необходимое в таких случаях достаточно точное определение количества извлеченного кислорода в известных авторам работах производилось опосредованно, на основе величины парциального давления кислорода, равновесного с образцом и измеряемого кислородными датчиками на основе  $\text{ZrO}_2$ . Это давление связано с кислородной нестехиометрией сложной зависимостью, полученной

для каких-либо конкретных образцов и не учитывающей технологические факторы, весьма существенные здесь. Реализуя программу проекта „Водород и смешанная валентность в перовскитах“, поддержанного РФФИ, авторы решили использовать не менее эффективный, но более „мягкий“ метод извлечения кислорода, а именно восстановление молекулярным водородом. Опыт подобного рода экспериментов был накоплен нами в работе со сверхпроводящими купратами [5,6], а первое поисковое исследование с манганитами [7] подтвердило такую возможность.

В этой статье представлены исследования серии образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ , где  $0 \leq \alpha \leq 0.4$ . Основное внимание уделено двум аспектам: наиболее важному и оригинальному методическому, относящемуся к проблеме получения кислороддефицитных образцов методом восстановления в водороде и собственно экспериментальному, относящемуся к обнаруженным в значительной степени впервые изменениям электропроводности, „гигантского“ отрицательного магнетосопротивления и тепловых свойств в зависимости от  $\alpha$ , т.е. от содержания кислорода при постоянном катионном составе. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), являющаяся весьма эффективным методом изучения фазовых трансформаций, в том числе и в изучаемых нами других перовскитах [6,8], проводилась на тех же образцах, которые были использованы в электрических измерениях, что существенно снижало возможные различия образцов из-за технологических факторов.

## 1. Эксперимент

1.1. Химические процедуры. Исходный материал состава  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  был получен методом прямого высокочастотного плавления в холодном тигле [9]. Состав материала указан по соотношению заложенных исходных оксидов. Химический анализ подобного рода материалов показывает достаточно точное сохранение исходных соотношений катионов в синтезированных образцах. Сравнительный рентгеноструктурный и рентгенфазовый анализ различных частей слитка, имеющего объем около  $200 \text{ cm}^3$ , показал его достаточно однородность, особенно после отжига на воздухе при  $800^\circ\text{C}$ . Для экспериментов выбрали два куска, выколотые из одной и той же части слитка, с диаметром примерно  $15 \text{ mm}$ . Из них вырезали прямоугольные образцы размером  $2 \times 2 \times 4 \text{ mm}$  для электрофизических и последующих калориметрических измерений. Еще три образца размером  $25 \times 10 \times 2 \text{ mm}$  были вырезаны для контрольных опытов (см. далее). После нарезки и визуального отбора на предмет отсутствия механических повреждений, каверн, трещин и т.п. все образцы (14 штук) проходили предварительное окисление на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  для контроля однородности и идентичности образцов в отношении содержания кислорода и устойчивости к термическому воздействию. В данном

эксперименте все 14 образцов из исходного материала показали совершенно одинаковое относительное изменение веса, что является дополнительным подтверждением однородности исходного материала и одинаковости образцов по составу. (Вес малых образцов составлял  $150 \pm 20 \text{ mg}$ ). После этого все образцы отжигали в сухом кислороде при  $800^\circ\text{C}$  в течение 48 часов. Существенных изменений веса образцов по сравнению с таковым после отжига на воздухе не было отмечено:  $\Delta\alpha$  составляло не более  $+0.005$ .

Извлечение кислорода путем реакции с водородом производили в замкнутом объеме  $250 \text{ cm}^3$ , состоявшем из двух частей: нагреваемой, куда вводились образцы, и охлаждаемой жидким азотом для конденсации образующихся паров воды. Эти объемы были разделены краном. После введения образцов и откачки форвакуумным насосом обеих частей (при комнатной температуре) вводили водород. Давление водорода выбирали, исходя из намеченного количества извлекаемого кислорода и калиброванного объема реактора. После этого включали нагрев и охлаждение жидким азотом соответствующих частей объема. Температура  $600^\circ\text{C}$  была выбрана в предварительных экспериментах, что позволяло осуществить извлечение кислорода в разумное время (около 6 часов). Через 6–10 часов производили измерение остаточного давления в реакторе и, убедившись в полном расходе водорода, разъединяли обе части реактора. Образцы отжигали при  $1000^\circ\text{C}$  в остаточном вакууме около  $1 \text{ Pa}$  в течение 24 часов для уверенности в гомогенизации образцов по содержанию кислорода. Охлаждение производили до комнатной температуры в течение 2–3 часов. Полученные таким образом образцы взвешивали для дополнительного определения потери кислорода, но основным методом являлось барометрическое измерение как израсходованного водорода, так и образовавшейся воды. Количество последней определяли испарением из ловушки в больший объем ( $480 \text{ cm}^3$ ), чтобы избежать конденсации паров воды на стенках сосудов. Изменение содержания кислорода, определенное тремя способами, совпадало в пределах 10% при  $\Delta\alpha$  меньше 0.03 и в пределах 5% для больших изменений  $\alpha$ . Значения  $\alpha$  и соответствующие изменения концентрации кислорода представлены в таблице.

1.2. Измерение электропроводности. Образцы — бруски, указанных выше размеров, прошедшие химическую обработку — помещали в специальное устройство, обеспечивающее достаточно сильный прижим медных электродов к образцу. Измерения производили на постоянном токе четырехзондовым методом. Устройство с образцами помещали внутрь массивного медного цилиндра, температуру которого медленно изменяли от комнатной до  $78 \text{ K}$  (или  $20 \text{ K}$ ). Для измерения температуры использовали термопару медь–константан. Измерительные приборы имели входное сопротивление  $10^{11} \text{ Ohm}$ , что позволяло производить измерения в широком диапазоне величин сопротивлений образцов.

Основные характеристики кислороддефицитных образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ 

№	$\alpha$	$\Delta N$ , $10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$\sigma$ (300 K), S/cm	$E_g$ (300 K), eV	$T_{\text{part}}^*$ , K	$T_{\text{max}}$ , K	MR, %	Теплоемкость, J/mol · K		Энтропия, J/mol · K при $T_{\text{pt}}$
								110 K	250 K	
1	0	0.0	15.0	$0.2 \pm 0.03$	197	186	45	60.4	102.1	1.96; 185
2	0.006	1.0	12.0	$0.30 \pm 0.01$	185	180	41	59.0	104.9	2.21; 170
3	0.017	2.9	11.4	$0.28 \pm 0.01$	158	158	31	60.3	102.7	1.36; 150
4	0.03	5.3	3.7	$0.28 \pm 0.01$		140	17	62.3	101.9	1.03; 155
5	0.04	6.8	2.8	$0.27 \pm 0.01$		125	18			
6	0.06	10.6	1.24	$0.26 \pm 0.01$	120	120	15	62.3	101.9	0.48; 150
7	0.10	17.0	0.092	$0.45 \pm 0.02$	155					
8	0.16	27.2	0.051	$0.42 \pm 0.02$				63.39	99.84	
9	0.22	37.4	0.028	$0.42 \pm 0.02$				60.62	97.69	
10	0.34	58.0	0.009	$0.45 \pm 0.02$	140			60.75	95.18	

$\Delta N$  — изменение концентрации кислородных ионов, соответствующее данному  $\alpha$ .

$T_{\text{part}}^*$  — особые точки на кривых „сопротивление–температура“.

$T_{\text{max}}$  — температура, при которой наблюдается максимальное значение магнетосопротивления (MR).

$T_{\text{pt}}$  — температура максимума аномального пика теплоемкости и, вероятно, фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик.

Воспроизводимость величин сопротивлений при разных температурах была не хуже 0.5%.

1.3. Магнетосопротивление. Магнетосопротивление (MR) исследуемых образцов определяется как относительная разность сопротивлений в магнитном поле ( $H$ )  $R_H$  и без поля  $R_{H=0}$ , т.е.  $\text{MR}(\%) = 100 (R_{H=0} - R_H) / R_{H=0}$ . Порядок измерений был следующий: при установлении определенной температуры сопротивление образца измеряли непосредственно до включения поля, в поле и непосредственно после снятия поля. Значение сопротивления образца при  $H = 0$  определяли как среднее значение, измеренное до и после включения поля. В работе использовали магнитное поле 0.5 Т. В этом поле не достигается насыщение намагниченности образцов. Каких-либо релаксационных явлений, связанных с включением и выключением поля, не обнаружено.

1.4. Калориметрические измерения. Измерения температурной зависимости теплоемкости  $C(T)$  проводились на дифференциальном калориметре DSC-2 „Perkin-Elmer“ в атмосфере сухого гелия в диапазоне 100–270 К. Температурная шкала прибора калибровалась по точкам плавления индия (430 К) и льда (273.1 К), а шкала теплоемкости — по теплоемкости сапфира. Измерения проводились в два этапа. Вначале производилась запись базовой линии с пустыми камерами, затем исследуемый образец помещался в измерительную камеру и проводилось повторное сканирование по температуре. Разность между полученными таким образом зависимостями дает  $C(T)$  исследуемого образца. Сканирование по температуре проводилось при нагревании и при охлаждении со скоростью 5–40 К/мин. Относительная погрешность при таком способе измерения теплоемкости составляла < 1.5%.

Для увеличения чувствительности и точности определения тепловых эффектов в области фазовых пе-

реходов использовался дифференциальный метод, при котором повторное сканирование исследуемого образца осуществлялось одновременно с эталонным сапфиром, помещенным в сравнительную камеру калориметра. Относительная погрешность при таком способе измерения теплоемкости составляла ~ 0.5%.

1.5. Воздействие паров воды. В ходе принятой нами процедуры извлечения кислорода образуются пары воды, собираемые в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Равновесное давление паров над льдом при этой температуре ничтожно мало, поэтому можно думать, что образующиеся пары воды выморожены. Однако наш опыт работы с подобного рода системами (купратом бария-иттрия [3,5,10]) свидетельствует о возможности захвата части воды образцом. В этом случае вместо вакансий в кислородных позициях будут образовываться гидроксидные ионы. Это явление само по себе интересно, но выходит за рамки задач данной работы. Тем не менее были проведены контрольные опыты следующего характера. Во-первых, проводили реакцию с молекулярным водородом, не охлаждая ловушку. Во-вторых, кислороддефицитные образцы приводили в контакт с парами воды (300 Па при температурах 300–600 °С). После этих процедур проводили термодесорбционные наблюдения. Заметного выделения воды, а значит, ее поглощения в ходе проводимых экспериментов не было обнаружено, хотя в перовскитах-церах созданные условия наиболее благоприятны для диссоциативного растворения воды [11], а по термодинамическим расчетам такое может иметь место и в манганитах [12]. Интересно отметить, что противоположный результат был получен для образцов  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_{3-\alpha}$  [13]. Причина таких различий будет выясняться, но уже сейчас можно предположить, что эти различия могут быть связаны с асимметрией электронной подсистемы, подмеченной, например, в [14].

## 2. Результаты и обсуждение

2.1. Характеристика полного набора образцов. Прежде всего, подчеркнем, что впервые произведены измерения на плавленых, высокоплотных (до 98.5% теоретической плотности), а не керамических образцах.

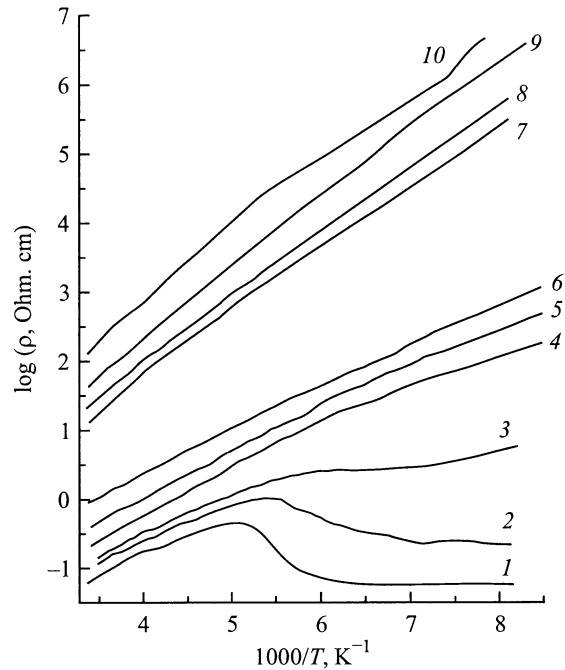
Катионный состав образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  сохранял соотношение характерное для исходного образца. Такое утверждение делается на основе данных рентген-фазового анализа специального образца, прошедшего обработку водородом совместно с измерительными образцами. Появление рефлексов посторонних фаз незначительной интенсивности было отмечено лишь для образца № 11. Эти рефлексы соответствовали оксиду лантана, но при повторном окислении исчезали. Вообще, относительно невысокая температура реакции с водородом (600°C) не могла приводить к химическому разложению образцов. По литературным данным, содержание кислорода 2.6 является критическим для этих образцов при температурах выше 1200°C [15]. Нестехиометрия по кислороду в образцах (колонка „ $\alpha$ “), измеренные экспериментально физические параметры и вычисленные на их основе характеристики собраны в таблице.

Поскольку авторы работали с высокоплотными образцами, необходимо было убедиться в равномерности распределения кислорода по образцу. Для этого сравнивались изменения состава в образцах различной толщины (2, 4 и 6 mm), но с большей площадью (250 mm<sup>2</sup>), чем стандартные (в этой серии) и соответственно большим весом, что повышало точность определения кислорода взвешиванием. В случае неравномерного (диффузионного) профиля и недостаточности времени отжига можно было бы ожидать различий именно в относительном изменении веса этих трех образцов. Одного этого при наших условиях экспериментов не наблюдалось.

Параметры кристаллической решетки образцов, непосредственно вовлеченных в измерения, не могли быть получены, но измерения, проведенные на том же специальном образце большего размера, показали, что существенных изменений в картине рефлексов, наблюдаемых при комнатной температуре, не возникает: псевдокубическая симметрия с параметром 0.3884 nm.

2.2. Зависимость величины и характера проводимости от содержания кислорода. Набор кривых „сопротивление–температура“ для одиннадцати образцов с различным содержанием кислорода от 3.0 до 2.60 для температур ниже 300 K характеризуется возрастанием удельного сопротивления по мере уменьшения содержания кислорода: в  $10^4$  раз, если взять в качестве сравнения данные для комнатной температуры (см. таблицу), и существенно больше для низких температур.

При первичном рассмотрении кривые  $R(T)$  четко разделяются на две группы. Для первой (образцы 1–2) характерно немонокотное изменение  $R$  с понижением  $T$ .

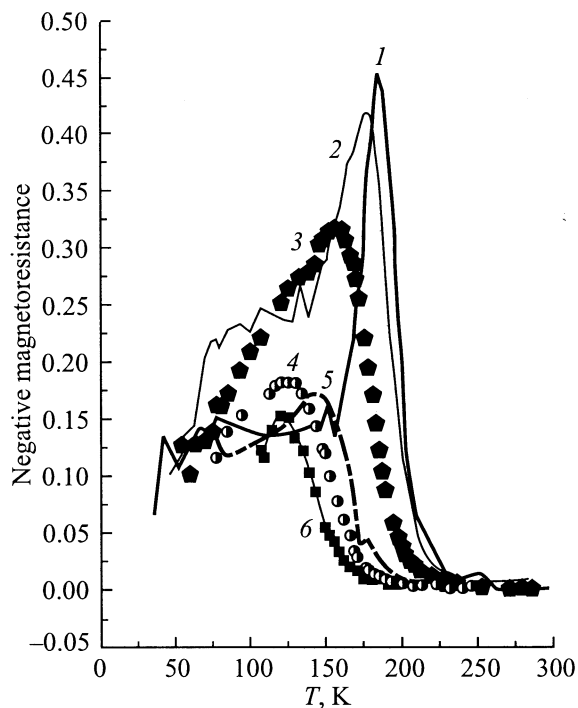


**Рис. 1.** Температурная зависимость удельного сопротивления образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ . Дефицит кислорода увеличивается от нижней кривой к верхней, составляя соответственно  $\alpha = 0, 0.006, 0.017, 0.03, 0.04, 0.06, 0.1, 0.16, 0.22, 0.34$ . Цифры на кривых соответствуют номеру образца в таблице.

Вторая группа (образцы 4–10) характеризуется монотонным, похожим на экспоненту, ростом  $R$  с понижением температуры, что особенно четко видно при выборе аррениусовских координат ( $\ln R - T^{-1}$ ). Образец 3 демонстрирует немонокотное изменение первой производной от  $\ln R$  по  $T^{-1}$  и его можно отнести к любой из двух групп. У образца 11 не исследовали температурную зависимость из-за очень высокого его сопротивления уже при комнатной температуре и указанных выше признаков появления посторонних фаз. Вид кривых представлен на рис. 1.

При более внимательном рассмотрении на основе математической обработки результатов оказалось возможным выделить ряд других особенностей поведения кривых  $R(T)$ , которые важны для интерпретации результатов. Выделим следующие факты.

1) На всех кривых (1–10) существует область температур вблизи комнатной, где в первом приближении зависимость  $R(T)$  имеет полупроводниковый характер и хорошо линеаризуется именно в координатах  $\ln R - T^{-1}$  (среднеквадратичная ошибка менее 0.5%). По показателю экспоненты была определена ширина запрещенной зоны  $E_g$ , величина которой приведена в таблице (колонка 5). Из таблицы видно, что величина  $E_g$  изменяется относительно слабо при содержании кислорода, соответствующем  $\alpha \leq 0.06$ , и составляет  $E_g \cong 0.28$  eV. При дальнейшем снижении содержания кислорода наблюдается рост до  $E_g \cong 0.43$  eV.



**Рис. 2.** Температурная зависимость отрицательного магнетосопротивления образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ . Цифры на кривых соответствуют номеру образца в таблице.

2) Экспоненциальное падение проводимости образцов с ростом  $\alpha$  в области полупроводниковой фазы, но различное для двух интервалов кислородного дефицита: для  $\alpha \leq 0.06$  падение значительно круче, чем для  $\alpha \geq 0.1$ .

3) Для образцов 1 и 2 после прохождения  $R$  через максимум при дальнейшем понижении температуры (ниже 150 К) проводимость приобретает металлоподобный характер: слегка растет с понижением температуры, составляя  $25 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , или не меняется, составляя  $5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  соответственно.

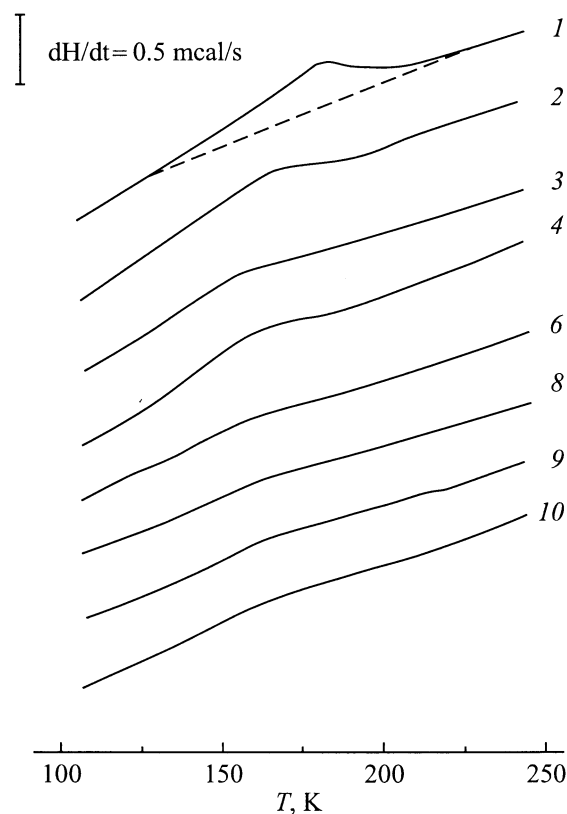
4) Для образцов 3–9 ход кривых в аррениусовских координатах имеет кривизну выпуклостью от оси  $T^{-1}$ , и формально для их описания необходимо ввести квадратичную зависимость  $\ln R$  от  $T^{-1}$ , где коэффициент при  $T^{-2}$ , характеризующий кривизну кривой  $\ln R = f(T^{-1})$ , отрицательный.

С точки зрения существующих теоретических воззрений на механизм электропереноса в манганитах указанная выше аппроксимация информативна в том смысле, что исключает механизм переноса заряда поляронами малого радиуса. Действительно, соответствующая зависимость типа  $R \sim T \exp(E/T)$  в координатах  $\ln R - T^{-1}$  приводит к кривизне противоположного знака (!).

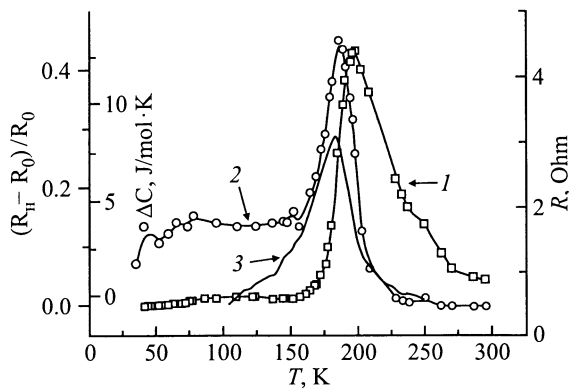
2.3. Величина магнетосопротивления в зависимости от температуры и содержания кислорода. Магнетосопротивление как характеристика манганитов интересна лишь в области температур, где его величина достигает „гигантских“ величин. По те-

оретическим представлениям это происходит в области, близкой к фазовым переходам металл–полупроводник и ферромагнетик–парамагнетик. Из таблицы видно, что в нашей серии опытов эффект ГМС наблюдали только для  $0 \leq \alpha \leq 0.06$ . Температура максимума и максимальная величина эффекта понижаются с понижением содержания кислорода. Общая картина изменений представлена на рис. 2. Кажется очевидным, что в серии исследуемых образцов проявляются два перекрывающихся максимума магнетосопротивления. Детальный анализ этой ситуации будет дан в следующей публикации.

2.4. Теплоемкость в зависимости от температуры и содержания кислорода. Исходные кривые ДСК, по которым определялась теплоемкость образцов 1–8, представлены на рис. 3. По кривым видно, что в области температур ниже 190–200 К теплоемкость образцов 1–5 имеет аномалию в виде эндотермического  $\lambda$ -образного пика, величина которого падает по мере возрастания  $\alpha$ , а температура максимума пика  $T_{\text{max}}$  смещается в сторону более низких температур. Экспериментально выделить аномалию  $\Delta C$  из общей температурной зависимости теплоемкости  $C(T)$  для образца с фиксированным  $\alpha$  невозможно, поскольку теплоемкости образцов с различными  $\alpha$  отличаются друг



**Рис. 3.** Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ . Дефицит кислорода увеличивается от верхней кривой к нижней, составляя соответственно  $\alpha = 0, 0.006, 0.017, 0.03, 0.06, 0.16, 0.22, 0.34$ . Цифры на кривых соответствуют номеру образца в таблице.



**Рис. 4.** Совмещение температурной зависимости сопротивления ( $R$ , кривая 1), отрицательного магнетосопротивления  $((R_H - R_0)/R_0$ , кривая 2) и избыточной теплоемкости ( $\Delta C$ , кривая 3) в области фазового перехода „полупроводник–металл“ для образца  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

от друга, в том числе и от образцов 6–8, теплоемкости которых могли бы послужить „базовыми линиями“, так как аномалии теплоемкости на них не наблюдаются.

Для выделения локального эндопика и определения энтропии перехода  $\Delta S$  была предпринята попытка представить решеточную (фононную) часть теплоемкости с помощью интерполяционной функции Дебая  $F_D(T/\Theta)$  с постоянной для разных образцов температурой Дебая ( $\Theta$ ). В этом случае искомую аномалию  $\Delta C$  можно определить по разности  $\Delta C = C(T) - F_D(T/\Theta)$ . Однако оказалось, что решеточная теплоемкость образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$  с различным  $\alpha$  не может быть представлена подобным образом. Для ее представления потребовалось использовать, кроме интерполяционной функции Дебая с разной для различных образцов температурой Дебая, дополнительные составляющие. Не рассматривая в данной работе указанного представления, приведем для иллюстрации экспериментальную зависимость  $C(T)$  и обобщенную функцию  $F_D(T/\Theta)$  для образца с  $\alpha = 0$  (рис. 4). Видно, что при  $T > 190$  К эти зависимости совпадают, а при  $T < 190$  К расхождение кривых  $C(T)$  и  $F_D(T/\Theta)$  выделяет аномалию в виде эндотермического  $\lambda$ -образного пика с теплоемкостью  $\Delta C$ . По выделенной  $\Delta C$  определяли энтропию пика  $\Delta S$  по соотношению  $\Delta S = \int [\Delta C(T)/T] dT$ . Результаты расчета  $\Delta S$  для образцов 1–4 и 6 представлены в таблице.

2.5. Общее рассмотрение результатов. Рассматривая совместно полученные результаты, касающиеся трех различных характеристик исследованных кислороддефицитных твердых растворов манганитов лантана и кальция (проводимость, магнетосопротивление и теплоемкость), авторы обратили внимание на ряд фактов, вполне очевидных при рассмотрении таблицы.

1) Совпадение интервалов концентраций кислорода, в пределах которых происходят количественные и/или качественные изменения всех трех исследованных свойств (для  $\alpha \leq 0.06$ :  $E_g = 0.28$  eV, есть эффект MR, ненулевая

энтропия фазового перехода; для  $\alpha \geq 0.1$ :  $E_g = 0.43$  eV, нет эффекта MR, аномалии теплоемкости не зафиксированы в интервале 100–300 К).

2) Совпадение температурных интервалов, в пределах которых наблюдается магнетосопротивление и аномалия теплоемкости, а вариации их характеристик следуют за изменениями содержания кислорода (ср.  $T_{\text{max}}$  MR и теплоемкости и уменьшение величин эффекта MR и энтропии фазовых переходов).

3) Резкое изменение характера температурного хода проводимости при потере кислорода (в интервале потерь от 0.2 до 0.6 атомных процентов „исчезает“ переход полупроводник–„плохой“ металл).

Таким образом, получено убедительное свидетельство существенной роли кислородной подсистемы для физических свойств манганитов. Причем перечисленные выше факты выявлены в ходе прямого эксперимента и не „привязаны“ к каким-либо теоретическим моделям. В то же время существующие теоретические модели, нередко альтернативные по смыслу, отводят кислороду роль компонента, необходимого в основном для формирования электрофизических свойств. Последнее осуществляется и через создание цепочек  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ , по которым происходит перенос электронов, и через изменение концентрации носителей.

Отметим, что при построении теоретических моделей обычно рассматривается стехиометрическая концентрация кислорода. То же самое можно сказать и о теоретических воззрениях на роль кислорода для магнитных свойств твердых растворов манганитов и связанных с ними фазовых трансформаций. Тем не менее на основе имеющихся теоретических моделей можно связать вариации содержания кислорода с вариациями магнитных свойств, опираясь на изменение соотношения  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ .

Вообще говоря, если положить в основу объяснения химического управления проводимостью и магнетосопротивлением воздействие только на смешанно-валентное состояние ионов марганца, то вариации содержания кислорода и вариации соотношения  $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$  должны давать одинаковый эффект. (Два иона кальция в этом аспекте эквивалентны одному иону кислорода). Качественно эти соображения подтверждаются при сравнении диаграммы Гуденафа [16] для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , согласно которой температура Кюри (переход „парамагнетик–ферромагнетик“) понижается с 250 до 140 К при уменьшении  $x$  от 0.33 до 0.09, что эквивалентно удалению  $0.24/2 = 0.12$  иона кислорода на формульную единицу (в наших опытах это соответствовало бы  $\alpha = 0.12$ ). При дальнейшем уменьшении  $x$  согласно этой же диаграмме характер перехода изменяется на „парамагнетик–антиферромагнетик“ и характерной температурой на диаграмме становится температура Нееля. Отсутствие эффекта MR в наших опытах для образцов с  $\alpha \geq 0.1$  можно связать с подобного рода изменениями, которые можно описать также как резкое

уменьшение доли ФМ фазы („островки“ ФМ фазы в „океане“ АФМ фазы [2]).

Однако, опираясь на имеющиеся теоретические соображения, нетрудно прийти к выводу, что удаление кислорода может произвести эффект, не имеющий аналогов с вариациями катионного состава, учитывая, что удаление одного иона кислорода разрушает одно звено в цепочке  $\dots O-Mn-O-Mn-O\dots$ . Таким образом, вместе с изменением концентрации носителей произойдет нарушение маршрутов их перемещения. Вероятно, именно поэтому столь резко изменяется характер проводимости при небольшом отступлении от стехиометрии кислорода. Это не адекватно изменениям температуры Кюри при изменении соотношения  $La^{3+}/Ca^{2+}$  вблизи 0.33. Действительно, понижение содержания кислорода на  $\Delta\alpha = 0.01$  фактически „ликвидирует“ переход металл-полупроводник, а изменение содержания кальция с 0.33 до 0.31 изменяет  $T_c$  на 5–7 градусов. ( $\Delta\alpha = 0.01$  выбрана как среднее изменение  $\alpha$  при переходе от образца 2 к 3).

В заключение обратим вновь внимание на оригинальность нашего подхода к изучению соотношения „состав-свойство“ в семействе манганитов-перовскитов, демонстрирующих в ряде случаев эффект „гигантского“ магнетосопротивления. Фактически диаграмма состояния должна быть как минимум трехмерной, например „температура ФП-катионный состав-содержание кислорода“, но в подавляющем большинстве работ исследуется лишь один и тот же ее разрез при постоянном (как правило, предположительно) содержании кислорода. Наш подход можно назвать „перпендикулярным“, поскольку исследуется разрез диаграммы при постоянном катионном составе. Следующая система, намеченная для подобного рода исследований — лантан-стронциевая.

## Список литературы

- [1] J.M.D. Coey, M. Viret. *Advances in Physics* **48**, 12, 167 (1999).
- [2] E.L. Nagaev. *Sov. Phys. Usp.* **166**, 833 (1996).
- [3] E.K. Shalkova, Yu.M. Baikov, T.A. Ushakova. *Superconductivity* **5**, 1, 22 (1992).
- [4] T. Hirata. *Phys. Stat. Solid.* **156**, 2, 227 (1996).
- [5] Ю.М. Байков. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **7**, 7, 1208 (1994).
- [6] V.M. Egorov, Yu.M. Baikov, V.A. Bershnein, Yu.P. Stepanov, F.A. Chudnovskii. *J. Thermal. Analysis* **38**, 1123 (1992).
- [7] Ю.М. Байков, Е.М. Никулин, Б.Т. Мелех, Ю.П. Степанов, Ю.Н. Филин. *Письма в ЖТФ* **26**, 6 523 (2000).
- [8] В.М. Егоров, Ю.М. Байков, Е.Ф. Картенко, Б.Т. Мелех, Ю.Н. Филин. *ФТТ* **40**, 1 2109 (1998).
- [9] B.T. Melekh, V.M. Egorov, Yu.M. Baikov, N.F. Kartenko, Yu.N. Filin, M.E. Kompan, I.I. Novak, G.V. Venus, V.B. Kulik. *Solid State Ionics* **97**, 465 (1997).
- [10] Yu.M. Baikov, S.L. Shokhor. *Physica* **C185–189**, III, 1589 (1991).
- [11] K.D. Kreuer. *Chem. Mater.* **8**, 610 (1996).
- [12] M.S. Islam, M. Cherry. *Solid State Ionics* **97**, 33 (1997).
- [13] Yu.M. Baikov, W. Gunther, V.P. Gorelov, P. Colombar, R. Baddour-Hadjean. *Ionics* **4**, 5/6, 347 (1998).
- [14] P.V. Vanitha, K. Vijaya Sarathy, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao. *Solid State Commun.* **115**, 463 (2000).
- [15] J. Nowotny, M. Rekas. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1, 67 (1998).
- [16] J.B. Goodenough. *Aust. J. Phys.* **52**, 155 (1999).