

NGHIÊN CỨU CHUYỂN PHA VÀ CÁC TÍNH CHẤT ĐIỆN, TỪ TRONG CÁC HỢP CHẤT $La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}TM_xO_{3-\delta}$ (TM = Cu VÀ Zn)

Vũ Văn Khải, Nguyễn Huy Sinh, Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Thị Thương

Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Liên hệ với tác giả: khaihd@gmail.com

Đến Tòa soạn ngày 5/8/2010

1. MỞ ĐẦU

Trước năm 2000 hầu hết các công trình nghiên cứu về tính chất vật lý của các hợp chất $R_{1-x}A_xMnO_3$ (với R là đất hiếm và A là các nguyên tố Ca, Ba, Sr,...) [1, 2, 3] đều tập trung vào vấn đề từ trở lớn khi nồng độ pha tạp (x) của các nguyên tố thay đổi. Để giải thích vấn đề này người ta vận dụng cơ chế tương tác trao đổi kép (DE) kết hợp với sự méo mạng Jahn - Teller xảy ra trong quá trình pha tạp các nguyên tố khác vào vị trí R. Tuy nhiên, các hiệu ứng thay thế trực tiếp cho Mn trong hợp chất này vẫn còn nhiều vấn đề chưa được làm sáng tỏ. Bởi vì sự thay thế vị trí Mn bằng một nguyên tố khác đã ảnh hưởng trực tiếp đến bộ khung cấu trúc cơ sở đó là bát diện MnO_6 trong hợp chất. Trong một số tài liệu công bố rằng: ảnh hưởng của các nguyên tố thay thế vị trí Mn làm suy yếu cường độ tương tác DE nhưng không đưa ra được nguồn gốc của vấn đề này. Những kết quả nghiên cứu về thay thế các kim loại chuyển tiếp 3d cho Mn đều cho thấy rằng: sự thay đổi các tính chất vật lý của hệ rất đa dạng. Vì vậy, nhiều tài liệu công bố về các thông số T_C và tỉ số từ trở trong các hợp chất $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ không giống nhau [4], đặc biệt là tỉ số từ trở lớn nhất thu được xung quanh nhiệt độ Curie (T_C), vấn đề này liên quan đến bản chất đa dạng về sự tác động lẫn nhau của Spin, điện tích là các hằng số mạng. Điều đặc biệt hấp dẫn khi pha tạp các nguyên tố kim loại 3d vào vị trí Mn làm thay đổi bản chất mạng $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$. Một số nghiên cứu về các hợp chất pha tạp Fe, Co, Ni, Al,... đã cho thấy [5, 6]: trong trường hợp pha tạp Al vào vị trí Mn thì nhiệt độ T_C và nhiệt độ chuyển pha kim loại - điện môi (T_P) giảm rất nhanh nhưng không gây tác động mạnh đến từ trở. Trong các hợp chất pha tạp Fe thì từ trở của mẫu tăng lên. Phân tích phổ Mössbauer cho thấy sự tồn tại các đám sắt từ với sự phân bố theo kích thước khác nhau. Một số tác giả còn quan sát được đặc trưng điện môi - phản sắt từ [7] ngược với tương tác DE. Các giả khác lại khẳng định rằng trong mẫu pha tạp Fe có sự biểu hiện của Spin glass và sự cạnh tranh giữa các đám sắt từ (FM) và phản sắt từ (AM) [8]. Kết quả nghiên cứu các hợp chất pha tạp Co cho thấy rằng Co làm loãng tương tác DE, làm thay đổi trật tự từ, như chuyển trật tự FM sang trật tự thủy tinh đám FM (cluster-glass). Ở các mẫu pha tạp Ni, các tác giả cũng tìm được nhiệt độ T_C giảm mạnh kéo theo sự suy giảm tương tác DE [9]. Như vậy việc nghiên cứu để làm sáng tỏ các nguyên nhân làm thay đổi các tính chất vật lý của hệ $R_{1-x}A_xMnO_3$ là cần thiết. Chúng tôi chọn hệ mẫu cơ sở là $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ để nghiên cứu. Trong hệ này, một số tính chất tối ưu đã được thiết lập. Theo giản đồ pha của Shiffer và đồng nghiệp [10] thì với nồng độ pha tạp Ca ($x = 1/3$), hợp chất sẽ có nhiệt độ Curie cao, đồng thời các tính chất tối ưu khác cũng xuất hiện. Nhưng thay thế Ca cho vị trí La chỉ là tác động gián tiếp lên cấu

trúc tinh thể của vật liệu ở vùng không gian xung quanh bát diện MnO_6 , còn thay thế vị trí Mn mới là tác động trực tiếp đến khung cấu trúc cơ sở cấu thành hợp chất. Chúng tôi đã thay thế một lượng nhỏ của Ca và Zn trong hợp chất $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_{3-\delta}$ với nồng độ thấp (với $x \leq 0,2$) vào vị trí Mn để nghiên cứu ảnh hưởng của các nguyên tố này lên các tính chất chuyên trong hợp chất.

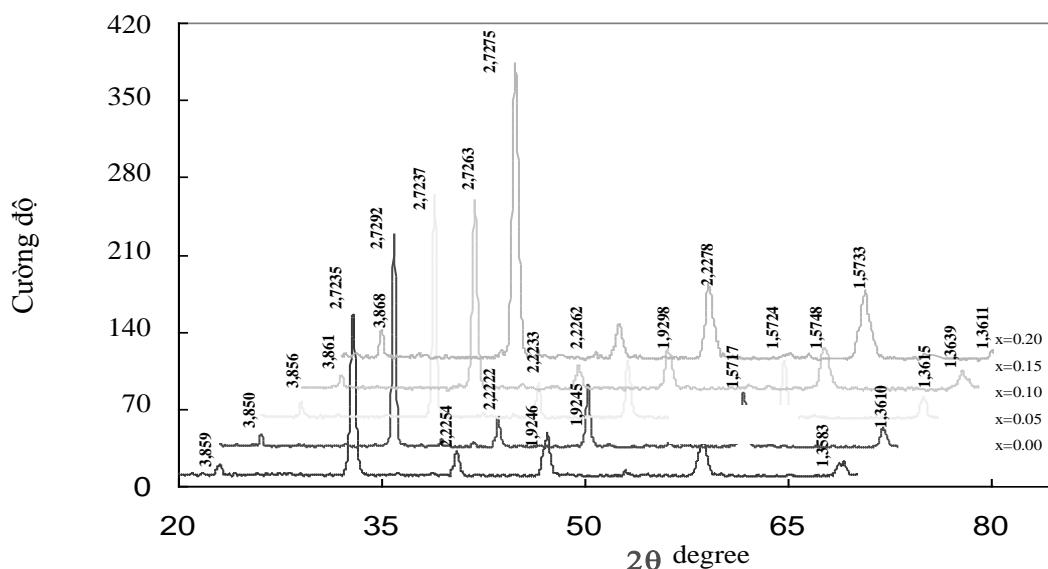
2. THỰC NGHIỆM

Các mẫu nghiên cứu có hợp thức danh định là $La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}TM_xO_{3-\delta}$ (với $TM = Cu, Zn$ và $x = 0,00; 0,05; 0,15$ và $0,20$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Thành phần ban đầu gồm các ôxít như $La_2O_3, CaCO_3, MnO, CuO, ZnO$ có độ sạch từ 3N – 4N được nghiền, trộn vài giờ sau đó sấy khô. Mẫu được ép thành viên và nung sơ bộ ở $900^\circ C$ trong 12 giờ và để nguội theo lò. Các viên mẫu được nghiền lại, ép thành viên, nung thiêu kết ở $1150^\circ C$ trong 24 giờ, ủ mẫu ở $650^\circ C$ trong 12 giờ và để nguội theo lò trong không khí. Các phép đo nghiên cứu về các tính chất điện từ, cấu trúc đã được tiến hành. Kết quả thu được trên các các mẫu chế tạo cho thấy mẫu đạt chất lượng tốt.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc tinh thể

Các giản đồ nhiễu xạ Ronghen (XPD) của các mẫu $La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}Zn_xO_{3-\delta}$ ($x = 0,00 - 0,20$) như hình 1 và $La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0,00 - 0,20$) (không đưa ra ở đây) đều cho biết mẫu là đơn pha và cấu trúc cơ sở của các mẫu là trực thoi (orthorhomic) thuộc nhóm không gian Pnma. Giá trị các hằng số mạng xác định được trong bảng 1 và 2 cho thấy rằng có sự giãn nở mạng đi kèm với sự tăng các góc θ và khoảng cách trung bình Mn – O trong cấu trúc tinh thể khi thay các Ion Cu và Zn vào vị trí Mn [9].



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ bột Ronghen (XPD) của hệ mẫu $La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}Zn_xO_{3-\delta}$ ($x = 0,00 - 0,20$)

Sự giãn nở mạng này đã tạo nên những ứng suất nội tại đóng góp mạnh vào sự thay đổi tính chất của các hợp chất và làm xuất hiện sự méo mạng Jahn – Teller trong cả 2 hệ mẫu $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ pha tạp Cu và Zn. Thể tích ô cơ sở của các mẫu tăng nhẹ theo nồng độ pha tạp: từ $V = 233,72\text{\AA}^3$ ở mẫu không pha tạp lên đến $234,78\text{\AA}^3$ đối với mẫu pha tạp Cu và $V = 233,70\text{\AA}^3$ đối với mẫu pha tạp Zn ở nồng độ $x = 0,2$. Kết quả này là hợp lý bởi vì hóa trị của các ion Cu và Zn trong các hợp chất đều là 2^+ (với bán kính ion $r_{Cu^{2+}} = 0,72\text{\AA}$ và của ion Zn là $r_{Zn^{2+}} = 0,74\text{\AA}$) được thay vào vị trí Mn có hoá trị 3^+ (với bán kính ion nhỏ hơn $r_{Mn^{3+}} = 0,66\text{\AA}$).

Bảng 1. Giá trị hằng số mạng, thể tích ô cơ sở, tỉ số Mn^{3+}/Mn^{4+} và thừa số dung hạn của hệ hợp chất $La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$

STT	Mẫu	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	$\tau = \frac{r_A + r_9}{\sqrt{2}(r_B + r_0)}$
1	$La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	5,459	7,756	5,520	233,72	2,000	0,7593
2	$La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{0,95}Cu_{0,05}O_3$	5,461	7,758	5,518	233,78	1,478	0,7588
3	$La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{0,90}Cu_{0,10}O_3$	5,467	7,762	5,527	234,36	1,077	0,7583
4	$La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{0,85}Cu_{0,15}O_3$	5,465	7,764	5,527	234,51	0,758	0,7578
5	$La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{0,80}Cu_{0,20}O_3$	5,467	7,766	5,530	234,78	0,500	0,7573

Bảng 2. Giá trị hằng số mạng, thể tích ô cơ sở, tỉ số Mn^{3+}/Mn^{4+} và thừa số dung hạn của hệ hợp chất $La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}Zn_xO_{3-\delta}$

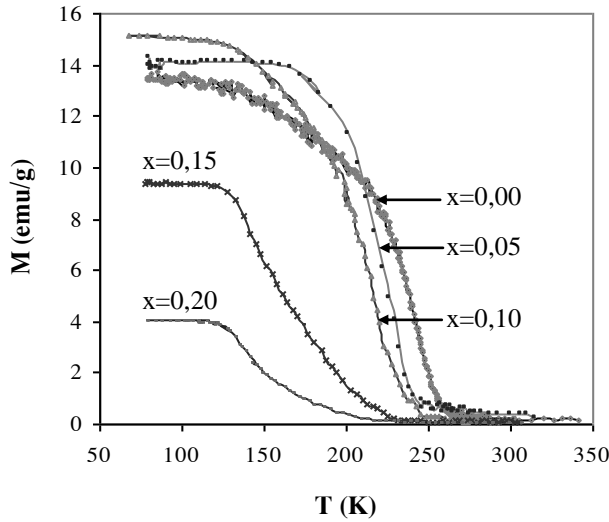
STT	Mẫu	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	$\tau = \frac{r_A + r_9}{\sqrt{2}(r_B + r_0)}$
1	$La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	5,459	7,756	5,520	233,72	2,000	0,7593
2	$La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{0,95}Zn_{0,05}O_3$	5,466	7,759	5,524	234,27	1,470	0,7587
3	$La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{0,90}Zn_{0,10}O_3$	5,468	7,761	5,528	234,59	1,077	0,7580
4	$La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{0,85}Zn_{0,15}O_3$	5,470	7,764	5,531	234,90	0,759	0,7573
5	$La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{0,80}Zn_{0,20}O_3$	5,479	7,767	5,534	235,50	0,500	0,7577

Thừa số dung hạn tính được thay đổi rất ít theo x từ 0,05 đến 0,20, cho thấy sự méo mạng trong các hợp chất trong vùng nồng độ thay thế là khá nhỏ. Như vậy cấu trúc trực thoi vẫn còn bền vững. Tỉ số Mn^{3+}/Mn^{4+} của hai hệ hợp chất xấp xỉ nhau cho thấy khả năng thay thế Mn^{3+} của Cu^{2+} và Zn^{2+} là tương đương bởi vì Cu và Zn là hai nguyên tố đứng cạnh nhau trong bảng tuần hoàn, có cấu hình điện tử giống nhau và bán kính ion xấp xỉ nhau.

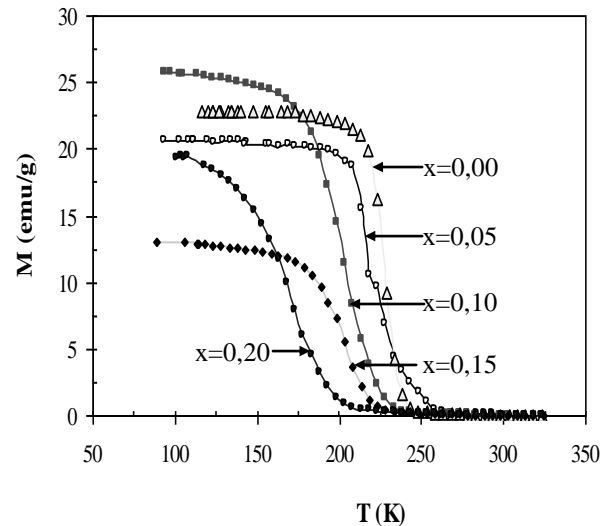
3.1. Sự chuyển pha sắt từ - thuận từ và kim loại điện môi

Hình 2a và 2b là đồ thị sự phụ thuộc độ từ hoá theo nhiệt độ của các hệ mẫu $La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}TM_xO_{3-\delta}$ với TM là Cu và Zn ($x = 0,00 - 0,20$) trong từ trường 500 Oe. Kết quả nhận được trên

hình 2 cho thấy trên các đường cong $M(T)$ ở cả hai trường hợp làm lạnh có từ trường (FC) và không từ trường (ZFC) trong vùng nhiệt độ 77 K – 300 K đều rất gần nhau không quan sát thấy sự tạo thành đám Spin – Cluster hoặc Spin – Glass trong cả hai hệ hợp chất. Từ các đường cong này đã xác định được nhiệt độ chuyển pha sắt - thuận từ (T_C) thay đổi theo nồng độ pha tạp (giá trị T_C nhận được từ việc ngoại suy đường cong $M(T)$ về 0).

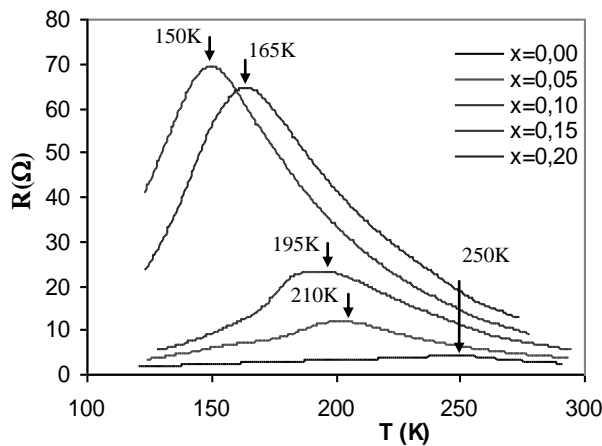


Hình 2a. Đường cong $M(T)$ của hệ mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$

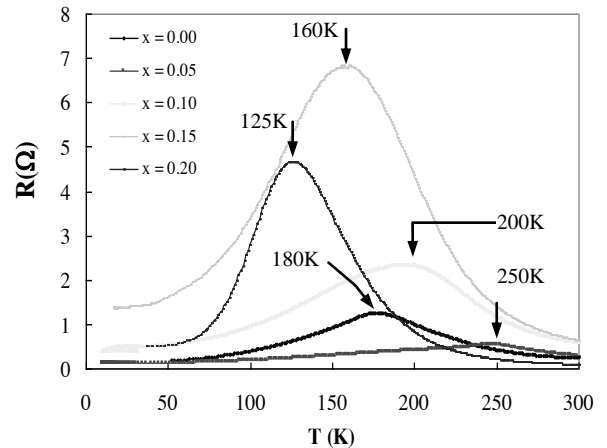


Hình 2b. Đường cong $M(T)$ của hệ mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$

Hình 3a và 3b là các đường cong điện trở của các mẫu trong vùng nhiệt độ 77 K - 300 K trong các trường hợp từ trường $H = 0,0$ T và $H = 0,4$ T cho thấy rằng: Tất cả các đường cong điện trở đều có cực đại tại T_P . Đó chính là chuyển pha kim loại - điện môi (hoặc kim loại – bán dẫn). Các giá trị T_C và T_P được ghi trong bảng 3.



Hình 3a. Đường cong $R(T)$ của hệ mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$



Hình 3b. Đường cong $R(T)$ của hệ mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$

Quan sát hình 3a và 3b nhận thấy các đường cong điện trở phụ thuộc nhiệt độ đều cho thấy điện trở của các mẫu tăng mạnh theo nồng độ pha tạp Cu và Zn. Vấn đề này có thể là do sự thay thế các nguyên tố phi từ cho Mn chỉ làm giảm cường độ tương tác DE mà không làm thay đổi nồng độ hạt tải. Khi không có tác dụng của từ trường ngoài, sự suy giảm tương tác DE làm cho cấu trúc FM kém hoàn hảo dẫn đến độ linh động của các điện tử e_g giảm. Hệ quả là điện trở của mẫu tăng theo nồng độ pha tạp. Sự suy giảm độ linh động của các điện tử e_g kéo theo sự giảm độ dẫn điện của vật liệu, đồng thời gia tăng sự méo mạng $J - T$ ở vùng $T < T_C$.

So sánh nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) và nhiệt độ chuyển pha kim loại - điện môi (T_P) cho thấy T_P thông thường có giá trị nhỏ hơn T_C . Vấn đề này được Mahedral và cộng sự [2] giải thích rằng: chuyển pha kim loại - điện môi tại T_P được quyết định bởi trật tự từ cục bộ, còn T_C là trật tự sắt từ trong toàn bộ mẫu. Đường cong điện trở quan sát được có thể phụ thuộc vào các đóng góp từ các đám sắt từ kim loại cục bộ và các biên hạt mang tính điện môi. Khi kích thước hạt tinh thể nhỏ, sự đóng góp của phần điện môi không lớn dẫn đến T_P thấp hơn.

Bảng 3. Giá trị nhiệt độ T_C và T_P thay đổi theo nồng độ pha tạp X của các hệ $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_{3-\delta}$ pha tạp Cu và Zn

x	$La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$		$La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}Zn_xO_{3-\delta}$	
	T_C (K)	T_P (K)	T_C (K)	T_P (K)
0,00	255	250	255	250
0,05	240	210	230	200
0,10	235	195	215	180
0,15	220	165	205	160
0,20	210	150	200	125

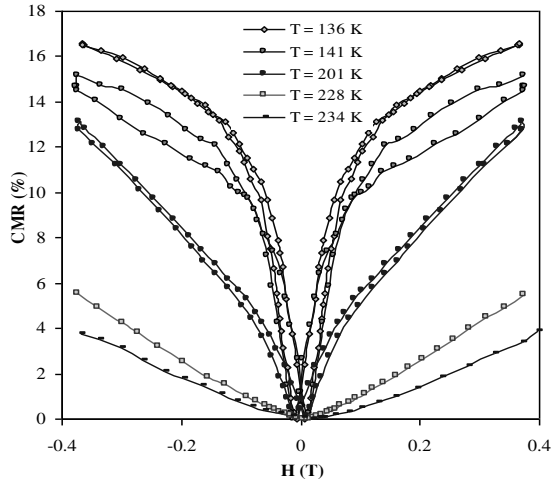
Từ bảng 3 nhận thấy rằng trong cả hai hệ mẫu nhiệt độ chuyển pha T_C và T_P . Điều này có nguyên nhân sâu xa đó là sự thay đổi tỉ số Mn^{3+}/Mn^{4+} ở những mức pha tạp khác nhau là khác nhau dẫn đến sự thay đổi cường độ tương tác DE và SE trong các hợp chất. Thêm vào đó sự suy giảm T_C và T_P này còn vì sự tương tác giữa các nguyên tố pha tạp Cu và Zn với các ion Mn dẫn đến sự thống trị của tương tác phản sắt từ SE [11], mặt khác còn vì sự gián đoạn từ tính cục bộ giữa các Spin của các điện tử t_{2g} trong các hợp chất [12]. Nói cách khác, do cấu hình điện tử của chúng đã bị thay đổi [12]. Bảng 3 còn cho thấy các giá trị T_C và T_P của hệ mẫu pha tạp Cu có sự suy giảm mạnh hơn so với hệ mẫu pha tạp Zn. Chúng tôi cho rằng: có thể do các điện tử s trong cấu hình điện tử của Cu và Zn gây nên khi xảy ra tương tác trao đổi với các điện tử t_{2g} của Mn^{3+} . Vì Cu có cấu hình điện tử $3d^{10}4s^1$ còn cấu hình điện tử của Zn là $3d^{10}4s^2$ và cấu hình điện tử của Mn là $3d^44s^2$. Mặt khác các giá trị T_P có liên quan đến chuyển pha kim loại - điện môi và sự thay đổi trạng thái kim loại - điện môi được quyết định bởi tỉ số Mn^{3+}/Mn^{4+} . Bởi vì nồng độ pha tạp trong hợp chất tăng lên thì sự chuyển các ion Mn^{3+} thành ion Mn^{4+} cũng tăng lên làm cho tương tác DE suy yếu kéo theo cả sự suy giảm T_P .

3.1.1. Từ trở

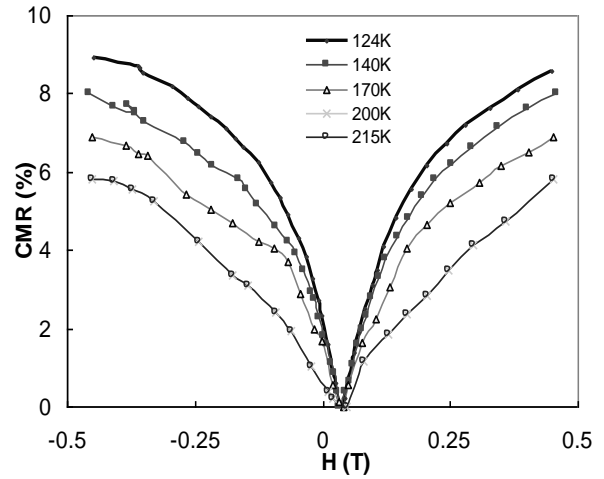
Từ trở của các mẫu nghiên cứu được tính theo hệ thức:

$$\text{CMR}(\%) = \frac{R(H = 0T) - R(H = 0,4T)}{R(H = 0T)} \cdot 100\% .$$

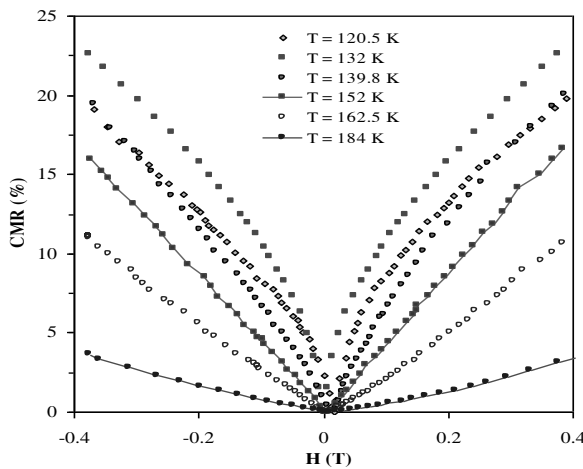
Các kết quả đo từ trở của các mẫu trong vùng từ trường $H = 0T$ đến $H = 0,4T$ ở những nhiệt độ không đổi được trình bày trên hình 5.



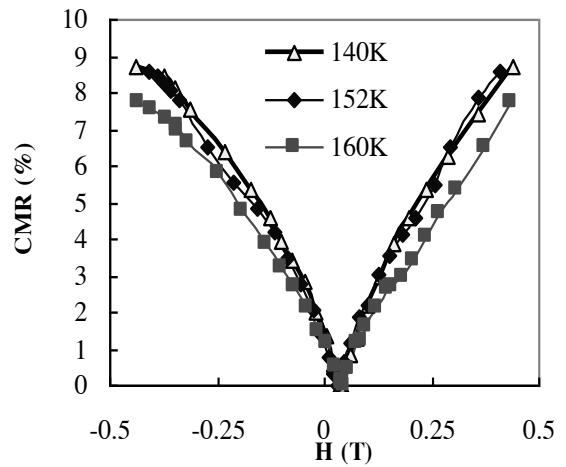
Hình 5a. CMR của mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ tại các nhiệt độ khác nhau trong từ trường $H = 0,0 - 0,4T$



Hình 5b. CMR của mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_3$ tại các nhiệt độ khác nhau trong từ trường $H = 0,0 - 0,4T$



Hình 5c. CMR của mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{0,95}\text{Cu}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ tại các nhiệt độ khác nhau trong từ trường $H = 0,0 - 0,4T$



Hình 5d. CMR của mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ tại các nhiệt độ khác nhau trong từ trường $H = 0,0 - 0,4T$

Nhận thấy rằng giá trị CMR của các mẫu tăng theo nồng độ pha tạp. Đối với mẫu pha tạp Cu: CMR tăng từ 16,7 % ở mẫu $x = 0$ lên 23,4 % ở mẫu $x = 0,20$ trong từ trường $H = 0T - 0,4T$. Để giải thích sự tăng tỉ số từ trở này có thể sử dụng cơ chế suy giảm tương tác DE và sự méo mạng Jahn – Teller. Ở phần trên đã chứng minh sự giảm độ linh động của điện tử e_g đã làm tăng điện trở và làm giảm độ dẫn điện của vật liệu theo nồng độ pha tạp x . Thêm vào đó bán kính của các ion Cu^{2+} và Zn^{2+} lớn hơn so với bán kính của các ion Mn^{3+} đã gây nên hiệu ứng giãn

mạng làm tăng ứng suất nội trong cấu trúc tinh thể dẫn đến làm tăng mức độ xoắn cấu trúc nghĩa là làm tăng sự méo mạng Jahn – Teller.

Nhận thấy rằng: các đường cong từ trở phụ thuộc từ trường đều có dạng chữ V. Dưới tác động của từ trường ngoài, trạng thái FM sẽ được tái thiết lập hoàn hảo hơn làm cho độ linh động của các điện tử e_g tăng lên và làm giảm độ méo cấu trúc. Hệ quả là điện trở của mẫu giảm đi dưới tác dụng của từ trường. Như vậy có thể cho rằng: ba nguyên nhân chủ yếu dẫn đến sự gia tăng tỉ số CMR lớn là trật tự từ FM kém hoàn hảo, độ linh động của các điện tử e_g thấp và mức độ méo mạng Jahn - Teller cao khi không có từ trường tác dụng.

4. KẾT LUẬN

Với nồng độ pha tạp $x = 0,00 - 0,20$ của Cu và Zn cho Mn trong hợp chất $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_{3-\delta}$ đã làm dẫn nở mạng tinh thể và gây nên ứng suất nội tại đóng góp vào sự thay đổi các tính chất của hợp chất. Tuy nhiên trong vùng nồng độ pha tạp này chưa gây sự thay đổi cấu trúc tinh thể trong hợp chất.

Các nhiệt độ chuyển pha T_C và T_P đã được xác định đều phụ thuộc vào nồng độ pha tạp x . Những thay đổi các nhiệt độ này liên quan đến tỉ số Mn^{3+}/Mn^{4+} và các tương tác DE và SE. Các kết quả đã phản ánh sự thay đổi cấu hình cấu hình điện tử trong hai hệ pha tạp Cu và Zn.

Kết quả đo từ trở đã dẫn đến nhận định: Có 3 nguyên nhân chủ yếu làm thay đổi tỉ số, từ trở (CMR) theo nhiệt độ là trật tự sắt từ kém hoàn hảo khi thay thế kim loại phi từ, độ linh động của các điện tử e_g suy giảm và mức độ méo mạng Jahn – Teller cao khi mẫu đặt trong từ trường $H = 0T$.

Lời cảm ơn. Công trình này được tài trợ của đề tài 'National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) for funding this work within project 103.01.77.09'.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. N. Rao and A. K. Raychaudhuri - Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides, World Scientific, 1998, pp. 1-43.
2. M. R. Ibarra and J. M. De Teresa - Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides, World Scientific, 1998, pp. 83-155.
3. H. Kuwahara and Y. Tokura - Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides, World Scientific, 1998, pp. 217-241.
4. K. Ghosh, S. B. Ogale, R. L. Greene and T. Venkatesan, K. M. Gapchup - Ravi Bathe and S. I. Patil, Phys. Rev. B **59** (1) (1999) 533.
5. J. Blasco, J. Garcia, M. De. Teresa, M. R. Ibarra, J. Perez, P. A. Algarabel and C. Marquina - Phys. Rev. B. **55** (14) (1997) 8905.
6. Hongwei Qin, Jifan Hu, Juan Chen, Hongdong Niu, Luming Zhu - J. Mag. Mag. Mat. **263** (2003) 249.
7. J. Cai, C. Wong, B. Shen, J. Zhao and W. Zhan - Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1727.
8. C. Darshan, Kundaliya, Reeta Vij, R. G. Keelkarni, A. A. Julapurkar, R. Pinto, S. K. Malid, W. B. Yelon - J. Mag. Mag. Mat. **264** (2003) 62.
9. Hajung Song, Woojin Kim and Soon. Ju Kwon, Jeongsoo Kang - Jour. Appl. Phys. **89** (6) (2001) 3398.

10. A. P. Ramiz, S. W. Cheong, P. Shiffer. *J. Appl. Phys.* **81** (8) (1997) 5337.
11. V. P. S. Awana, E. Shmitt and E. Gmelin, Anurag Gupta, A. Sedky, A. V. Narlikar, O. F. Delima, Claudio A, Cardoso, S. K. Malik, W. B. Yelon - *J. Appl. Phys.* **87** (9) (2000) 5034.
12. K. Y. Wong, W. H. Song, J. M. Dal, S. L. Ye, S. G. Wang, J. Fang, J. L. Chen, B. J. Gao, J. J. Du, Y. P. Sun - *J. Appl. Phys.* **90** (12) (2001) 6263.

SUMMARY

STUDY ON PHASE TRANSITION, ELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{3-\delta}$ (TM = Cu and Zn) COMPOUNDS

The perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system has many particular properties with $x = 1/3$. At this doping concentration, the ferromagnetic-paramagnetic (FM-PM) phase transition temperature (T_C) and the metallic-insulator (M-I) phase transition temperature (T_p) of the compound reach to maximum values. Besides, magnetoresistance effect of the compound is large at low magnetic field. To develop Mn-based perovskite compounds, direct substitutions of Mn by other 3d transition metals (TM) in the $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ compound have been made. The previous studies show that the electronic and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_3$ compounds are variously changed in comparison to these of the $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ compound, but explanation in literature are not enough to shed light on physical mechanisms of these changes.

This paper showed new results of the electronic and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_3$ (with TM = Cu and Zn) compounds, in order to clarify more about physical mechanisms underlying the various changes in properties of the compounds by substituting other TM for Mn. It is found that there are three important reasons to explain the changes in the electronic and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_3$ compounds: (i) imperfect ferromagnetic ordering, (ii) decreasing mobility of e_g electrons, and (iii) increasing strength of Jahn-Teller distortion by substituting Cu or Zn for Mn.