

Г. П. Дудчик, доцент; Т. А. Бутько, доцент; А. И. Клындюк, доцент; Л. И. Красовская, профессор;
Л. Я. Крисько, доцент; С. В. Курган, ассистент; С. В. Смоленчук, мл. науч. сотрудник;
С. С. Дорофейчик, мл. науч. сотрудник

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ КВАЗИДВОЙНЫХ СИСТЕМ



The samples of the perovskites-manganites $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$, $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ solid solutions by ceramic method were prepared. By X-ray analysis the parameters of their crystal structure were determined and within a wide temperature range their magnetic and electrical properties were studied. It was found that increasing of substitution degree of Sr^{2+} by Ca^{2+} or Ba^{2+} leads to the decreasing of Curie temperature, specific magnetization of saturation and electrical conductivity of the $\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7-x}\text{M}_x\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) manganites.

В настоящее время во многих научных центрах мира интенсивно исследуют твердые растворы манганитов $\text{R}_{1-x}\text{M}_x^{2+}\text{MnO}_3$ ($\text{R} - \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$; $\text{M} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) со структурой перовскита [1–4]. Они являются наиболее перспективными материалами для создания нового поколения устройств записи и хранения информации на основе эффекта гигантского магнитосопротивления, обнаруженного у этого класса оксидных ферромагнетиков.

Крупнейшим недостатком этих материалов является низкая температура Кюри (T_C), которая для многих из них ниже комнатной, что затрудняет их практическое использование. К тому же магнитосопротивление квазибинарных твердых растворов на основе манганитов редкоземельных и щелочноземельных элементов со структурой перовскита имеет большую величину в магнитных полях 1–6 Тл, что также сдерживает их практическое использование. В связи с этим широко стали исследоваться твердые растворы манганитов более сложного состава, содержащие в своем составе несколько редкоземельных и щелочноземельных элементов. Например, согласно данным [5], твердый раствор $\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ обладает высоким магнитосопротивлением и считается весьма перспективным материалом для создания нового поколения устройств записи и хранения информации магниторезистивного типа. На рис. 1 изображен треугольник составов квазитройной системы манганитов $\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 - \text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 - \text{Nd}_{0.6}(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$, две стороны которого соответствуют впервые исследованным в настоящей работе квазидвойным системам $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ (рис. 1, система 1), $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ (рис. 1, система 2) ($x = 0; 0.25; 0.50; 0.75; 1.0$). Крайними составами в этих системах являются твердые растворы $\text{Nd}_{0.6}(\text{M}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ ($\text{M} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$). Из них $\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.6}(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ получены и исследованы впервые.

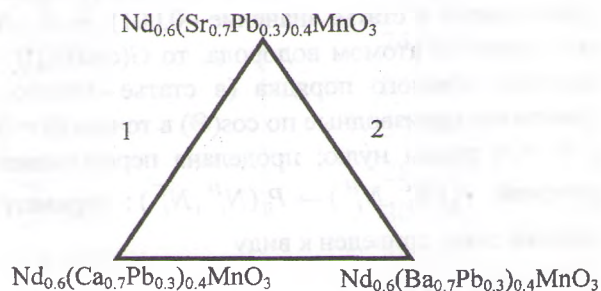


Рис. 1. Треугольник составов квазитройной системы $\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 - \text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 - \text{Nd}_{0.6}(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$

Синтез образцов проведен по керамической технологии с использованием оксидов Nd_2O_3 , Mn_2O_3 , MnO_2 , PbO , PbO_2 и карбонатов CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 (все марки «ч. д. а»). Перед взвешиванием оксид неодима предварительно прокаливали на воздухе при 1173 К. Тщательное перемешивание взятых в определенных стехиометрических соотношениях исходных реактивов проводили в агатовой ступке в среде этилового спирта. Смесь прессовали в таблетки.

В качестве пластификатора использовали 10%-ный водный раствор поливинилового спирта. При выборе режимов термообработки смесей для синтеза образцов твердых растворов, содержащих свинец, необходимо учитывать возможность перехода свинца и свинецсодержащих компонентов в газовую фазу. Термодинамические расчеты для оксидного образца $\text{La}_{0.675}\text{Ca}_{0.125}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$ показали, что в системах с массовыми соотношениями образец/воздух, равными 0.1 и 1.0 равновесный переход свинца в газовую фазу (в форме атомарного свинца и свинецсодержащих компонентов Pb , Pb_2O , PbO , PbO_2 , Pb_2O_2) при 1100 К составляет соответственно 2.04% и 0.21%. Предварительный и окончательный обжиг проводили соответственно при температуре 1043 К (3–4 ч) и 1143 (4 ч).

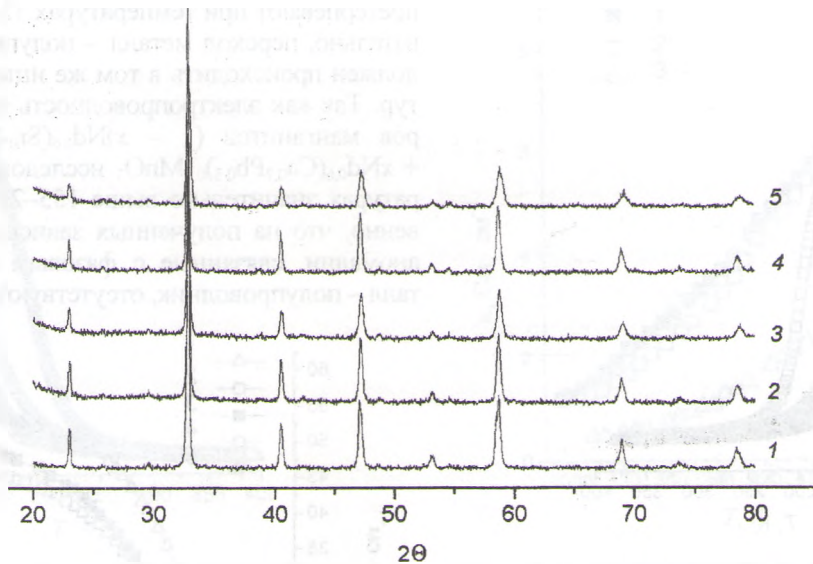


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов твердых растворов манганитов квазидвойной системы $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ при значениях x , равных 0 (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4), 1.0 (5)

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проведен на дифрактометре ДРОН-3 в излучении $\text{CuK}\alpha$. Удельная намагниченность насыщения σ ($\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$) определена в интервале температур 100–400 К методом Фарадея.

Электропроводность образцов измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 290–1100 К четырехзондовым методом.

Система $\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 - \text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$

Согласно данным РФА (рис. 2), образцы твердых растворов манганитов системы $(1-x) \times \text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ были однофазными; они проиндексированы нами в кубической сингонии.

Величина параметра кубической ячейки манганитов с небольшим отклонением от линейной зависимости уменьшается при уменьшении среднего размера ионов, расположенных в А-позиции (Nd^{3+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}) манганита-перовскита ABO_3 (B – Mn).

Увеличение степени замещения большего по размеру иона стронция меньшим по размеру ионом кальция представлено на рис. 3.

Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения манганитов $\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 - \text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ приведены на рис. 4, а концентрационные зависимости их температур Кюри (T_C) и намагниченности одной формульной единицы манганита при 77 К, выраженной в магнетонах Бора ($n_{\text{экс},77}$), приведены на рис. 5.

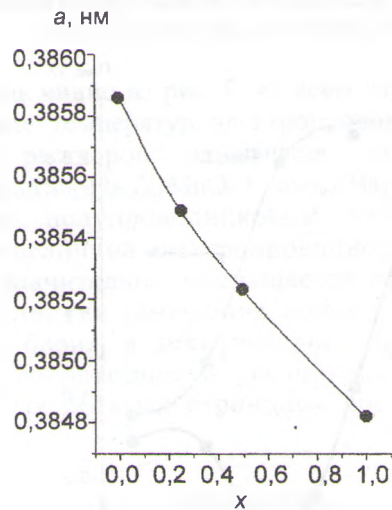


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра a элементарной ячейки твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$

Увеличение замещения стронция кальцием в манганите $\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ от $x = 0$ до $x = 0.5$ приводит к резкому уменьшению температуры Кюри (от 220 до 155 К) и незначительному уменьшению намагниченности насыщения манганитов.

При дальнейшем увеличении степени замещения стронция кальцием намагниченность насыщения манганитов резко уменьшается, а T_C незначительно возрастает.

На рис. 6 приведены температурные зависимости удельной электропроводности твердых растворов манганитов системы $\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 - \text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$.

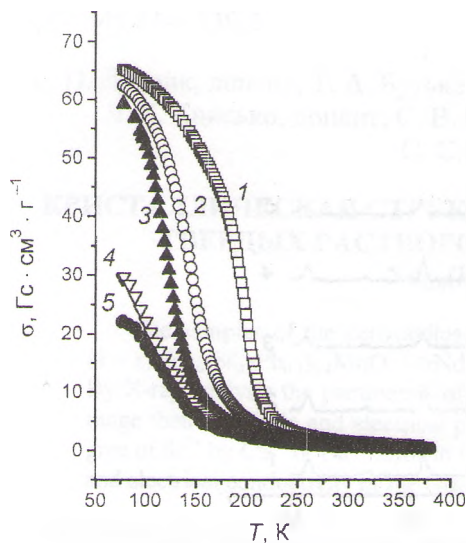


Рис. 4. Температурные зависимости удельной намагниченности твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.3}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ при значениях x , равных 0 (1), 0,25 (2), 0,50 (3), 0,75 (4), 1,0 (5)

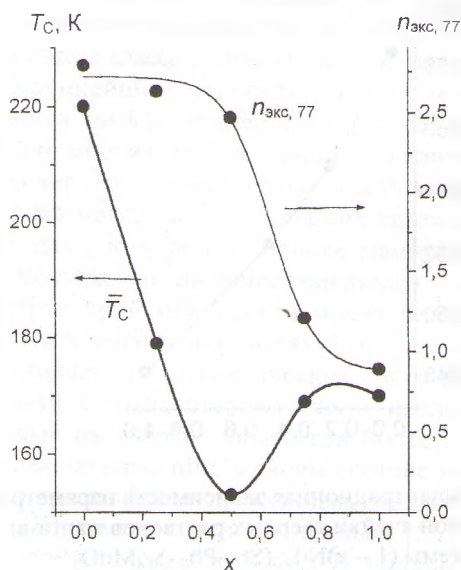


Рис. 5. Концентрационные зависимости температуры Кюри (T_C) и намагниченности при 77 К, выраженной в магнетонах Бора, одной формульной единицы ($n_{\text{экс},77}$) манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$

Во всем исследованном интервале температур проводимость твердых растворов манганитов данной системы носит полупроводниковый характер, и отсутствуют аномалии, вызванные фазовым переходом металл – полупроводник, что хорошо согласуется с результатами, полученными при анализе магнитных свойств этих составов. Действительно, магнитный переход ферромагнетик – парамагнетик эти манганиты

претерпевают при температурах 155–220 К, следовательно, переход металл – полупроводник в них должен происходить в том же интервале температур. Так как электропроводность твердых растворов манганитов $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ исследовали при температурах значительно выше 155–220 К, то, естественно, что на полученных зависимостях $\kappa = f(T)$ аномалии, связанные с фазовым переходом металл – полупроводник, отсутствуют (рис. 6).

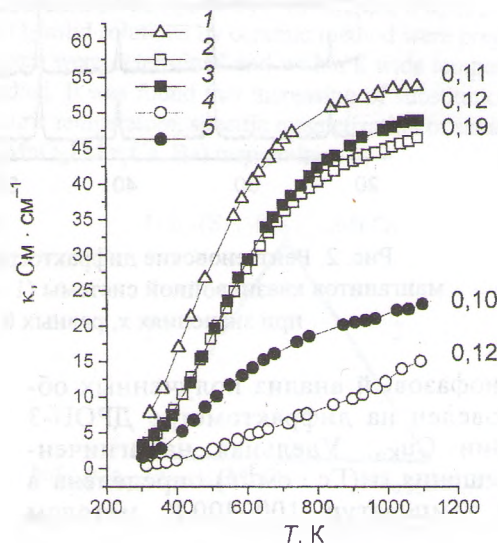


Рис. 6. Температурные зависимости удельной электропроводности твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ при значениях x , равных 0 (1), 0,25 (2), 0,50 (3), 0,75 (4), 1,0 (5). Числа у кривых соответствуют значениям энергии активации (E_a , эВ)

Величина электропроводности изученных твердых растворов $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ уменьшается, а значение энергии активации электропроводности увеличивается при увеличении степени замещения стронция на кальций (рис. 6).

Система $\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 - \text{Nd}_{0.6}(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$

Как показал рентгенофазовый анализ, образцы твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ также были однофазными и имели кубическую структуру с параметром элементарной ячейки 0,3880, 0,3865, 0,3861, 0,3855, 0,3846 нм для $x = 0,00, 0,25, 0,5, 0,75, 1,00$ соответственно.

Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения манганитов $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ приведены на рис. 7, а концентрационные зависимости их температуры Кюри (T_C), а также величины намагниченности одной формульной единицы твердого раствора, выраженной в магнетонах Бора, при 77 К приведены на рис. 8.

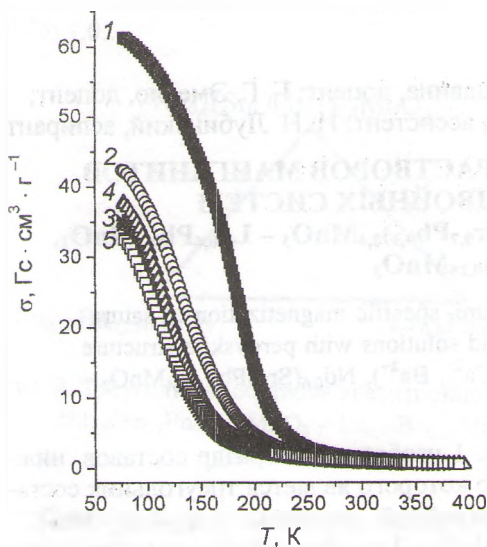


Рис. 7. Температурные зависимости удельной намагниченности твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ при значениях x , равных 0 (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4), 1.0 (5)

Как видно из рис. 8, замещение ионов стронция ионами бария от $x = 0$ до $x = 0.5$ приводит к уменьшению их температуры Кюри и намагниченности насыщения, которые уменьшаются практически симбатно, а при дальнейшем увеличении степени замещения эти свойства практически не меняются.

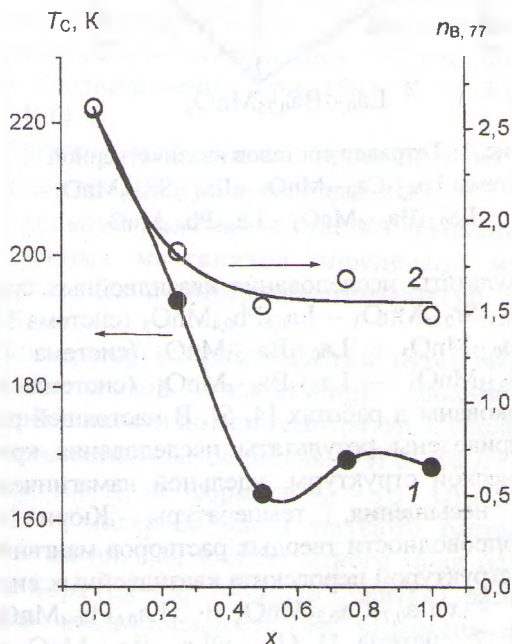


Рис. 8. Концентрационные зависимости температуры Кюри (1) и намагниченности одной формульной единицы ($M_{\text{экс}77}$) при 77 К (2) твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$

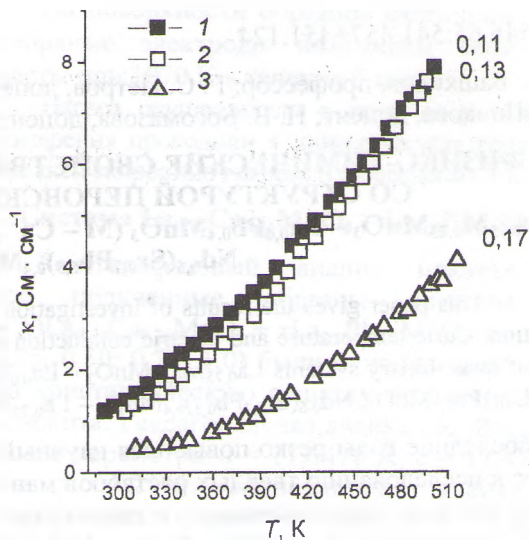


Рис. 9. Температурные зависимости удельной электропроводности твердых растворов системы $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ca}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ при значениях x , равных 0 (1), 0.25 (2), 1.0 (3). Числа у кривых – значения энергии активации (E_a , эВ)

Как видно из рис. 9, во всем изученном интервале температур электропроводность твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3 + x\text{Nd}_{0.6}(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ носит полупроводниковый характер, при этом величина электропроводности манганитов значительно уменьшается при увеличении степени замещения ионов стронция ионами бария, а величина энергии активации электропроводности увеличивается, составляя для богатых стронцием составов около 0,1 эВ.

Литература

1. Coey J. M. D., Viret M., von Molnar S. Mixed-valence manganites // *Adv. in physics.* – 1999. – V. 48, № 2. – P. 167–293.
2. Нагаев Э. Л. Манганиты и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // *УФН.* – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 833–858.
3. Изюмов Ю. А., Скрябин Ю. Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // *УФН.* – 2001. – Т. 171, № 2. – С. 121–148.
4. Горьков Л. П. Решеточные и магнитные эффекты в легированных манганитах // *УФН.* – 1998. – Т. 168, № 6. – С. 665–671.
5. Jia Y. X., Li Lu, Khazeni K. et al. Magnetotransport properties of $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ and $\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ single crystals // *Physical Review B.* – 1999. – V. 52, № 13, – P. 9147–9150.