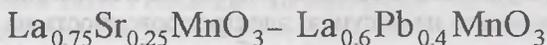


СИНТЕЗ, НАМАГНИЧЕННОСТЬ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ КВАЗИДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ



А.В.Березняцкий

*Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. Л.А.Башкиров
(Белорусский государственный технологический университет)*

Целью настоящих исследований являлось получение твердых растворов манганитов квазидвойной системы $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ и изучение их структуры, электрических, магнитных и, возможно, сенсорных свойств. Синтез проводился по керамической технологии из соответствующих оксидов и карбонатов. Стохиометрические количества исходных компонентов смешивали и перетирали в агатовой ступке при постепенном добавлении этилового спирта в течение 3–4 часов, после чего смесь прессовали в таблетки с помощью гидравлического пресса (связка – 10%-ный раствор ПВС, давление прессования – 50 кН). Затем таблетки подвергали термообработке в печи в воздушной атмосфере. Режим термообработки следующий: обезвоживание – 200°C, 1 ч, удаление связки – 400°C, 1 ч, отжиг – 1100°C, 3 ч. С целью получения более плотной и однородной по составу керамики таблетки перемальвали, повторно прессовали и отжигали 2–3 часа при температуре 1200°C. Исследование структуры образцов проводилось с помощью рентгенофазового анализа (с использованием дифрактометра Дрон-3), по результатам которого идентифицировалось наличие перовскитной структуры в полученных твердых растворах. Снятие рентгенограмм проводилось с использованием медного анода ($K_{\alpha 1}$ -излучение). Расшифровка рентгенограмм производилась с помощью эталонных данных Американской картотеки JCPDS (карточка 37-713). Расчет параметров элементарной ячейки для орторомбической кристаллической структуры проводился по рефлексам (220), (024), (204) по уравнению: $1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$. Для определения магнитных свойств системы методом Фарадея была измерена намагниченность в температурном интервале 77–400 К. С помощью температурных зависимостей удельной намагниченности синтезированных образцов были определены температуры фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик (температура Кюри), а также магнитные моменты одной формульной единицы (в магнетонах Бора). Температурные зависимости электросопротивления измеряли четырехзондовым методом в температурном диапазоне 20–100°C.

В процессе исследования кристаллоструктурных параметров синтезированных образцов были выявлены определенные закономерности. Окончательное формирование перовскитной фазы твердых растворов происходит при окончательном обжиге при температуре 1200°C. На рис. 1 представлены рассчитанные по результатам рентгенофазового анализа величины параметров элементарной ячейки в зависимости от содержания свинца в образцах.

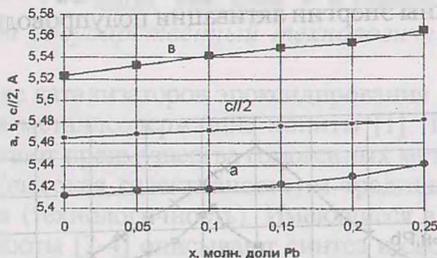
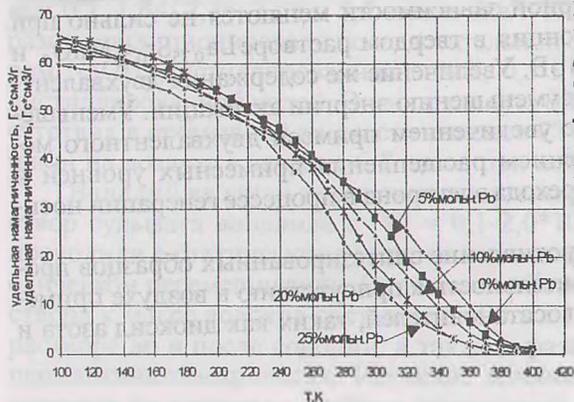


Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки от содержания свинца

Введение ионов стронция с меньшим ионным радиусом может привести к искажению кристаллической структуры и уменьшению межатомных расстояний, а введение более крупных ионов свинца наоборот приведет к увеличению межатомных расстояний. Как можно видеть из этого графика, при увеличении доли свинца происходит увеличение параметров элементарной ячейки, причем во всех случаях реализуется Орторомбическая структура ($a < \frac{c}{\sqrt{2}} < b$). Температура Кюри, определяемая из графиков температурной зависимости самопроизвольной удельной намагниченности насыщения, типичный вид которой представлен на рис. 2, при этом уменьшается, изменяясь от 383 К для образца



La_{0,75}Sr_{0,25}MnO₃ до 331К для La_{0,75}Pb_{0,25}MnO₃. Для образцов, в которых суммарное содержание двухвалентных замещающих ионов составляет 0,4 мол. доли, зависимости выглядят аналогично.

Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности образцов в магнитном поле $H=5кЭ$

Характерной особенностью всех синтезированных образцов является наличие фазового перехода типа металл-полупроводник при температурах выше комнатной, но во всех случаях немного ниже температур ферромагнитного фазового перехода. Рис.3 демонстрирует температурную зависимость удельного электросопротивления образцов $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$. Аналогичные зависимости были получены для всех образцов, затем преобразованы в функции $\lg(\rho) = f(1/T)$, по которым были рассчитаны энергии активации полупроводникового участка.

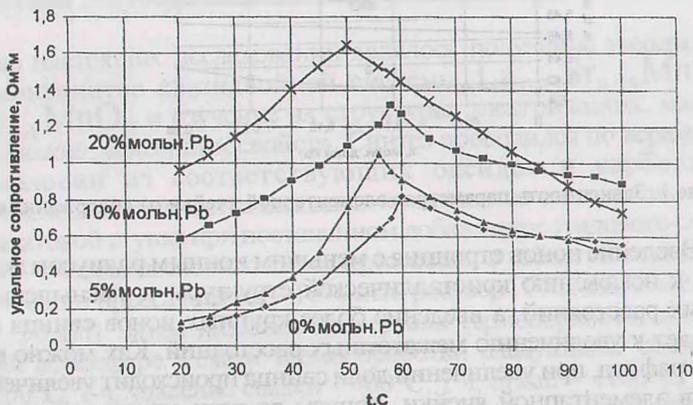


Рис.3. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$

Величины энергии активации, определенные на полупроводниковых участках температурной зависимости меняются не сильно при замещении свинцом стронция в твердом растворе $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ и составляют порядка 0,36 эВ. Увеличение же содержания двухвалентных металлов приводит к уменьшению энергии активации. Уменьшение энергии активации с увеличением примеси двухвалентного металла связано с увеличением расщепления примесных уровней и уменьшением энергии перехода электрона в процессе генерации носителей.

Помимо этого, сопротивление синтезированных образцов проявило небольшую чувствительность к присутствию в воздухе примесей газов-окислителей и восстановителей, таких как диоксид азота и оксид углерода.