

Л. А. Башкиров, профессор; Г. С. Петров, доцент; А. А. Шершавина, доцент; Г. Г. Эмелло, доцент; Т. А. Шичкова, доцент; Н. В. Богомазова, доцент; Е. А. Чижова, ассистент; Н. Н. Лубинский, аспирант

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА КВАЗИДВОЙНЫХ СИСТЕМ**
 $\text{La}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($\text{M} - \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$,
 $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$

This paper gives the results of investigation of crystal structure, specific magnetization of saturation, Curie temperature and electric conduction of manganite solid solutions with perovskite structure of quasi-binary systems $\text{La}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($\text{M} - \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$.

В последние годы резко повысился научный интерес к исследованию твердых растворов мanganитов лантана, редкоземельных и щелочноземельных элементов со структурой перовскита в связи с обнаружением в них гигантского отрицательного магнитосопротивления (ГМС), используемого для создания нового поколения устройств записи и считывания информации. Это открытие не было случайным, а произошло в результате многолетних систематических исследований этого класса оксидных магнитных материалов во многих ведущих научных центрах мира по физике и химии твердого тела, включая работы, выполненные в Беларуси под руководством выдающегося ученого в области физики твердого тела академика НАН Беларуси Н. Н. Сироты [1]. Следует отметить, что интересные данные были получены при проведении исследований концентрационной зависимости параметров кристаллической, магнитной структур, намагниченности, электросопротивления и других свойств при различных температурах для непрерывного ряда твердых растворов двойных систем мanganитов $\text{A}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3 - \text{B}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$, где A^{3+} – ионы редкоземельных металлов; B^{2+} – Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} [1, 2]. В частности, установлено, что мanganиты $\text{A}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$, $\text{B}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ являются антиферромагнитными низководамищими полупроводниками, а их твердые растворы при определенном соотношении ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} имеют ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов марганца и значительную величину магнитосопротивления.

Литературные данные по комплексному исследованию твердых растворов двойных систем $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3$ ($\text{Me}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) показывают, что в каждой из этих двойных систем существует узкая область составов ($x = 0,25-0,3$ для $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; $x = 0,4$ для Pb^{2+}), являющихся наиболее перспективными для практического использования магниторезистивными материалами [2, 3]. Нами такие твердые растворы ($\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$) рассматриваются в качестве компонентов (крайних составов) квазидвойных систем.

На рис. 1 изображен тетраэдр составов, нижней гранью которого является треугольник составов квазитройной системы $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$, а ребра, идущие от вершин этого треугольника к вершине тетраэдра $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, отвечают квазидвойным системам $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ (система 1), $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ (система 2) и $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ (система 3).

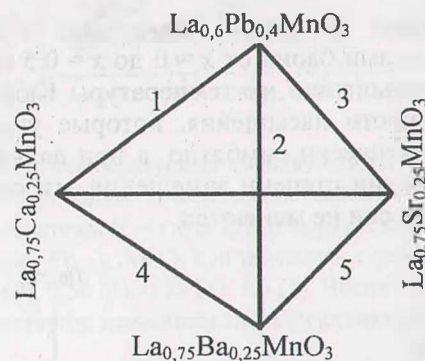


Рис. 1. Тетраэдр составов квазичетверной системы $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$

Результаты исследования квазидвойных систем $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ (система 3), $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ (система 4), $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ (система 5) опубликованы в работах [4, 5]. В настоящей работе приведены результаты исследования кристаллической структуры, удельной намагниченности насыщения, температуры Кюри и электропроводности твердых растворов мanganитов со структурой перовскита квазидвойных систем $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ (рис. 1, 2, система 1), $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ (рис. 1, система 2), а также систем $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ (рис. 2, система 6), $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ (рис. 2, система 7), одним из компонентов которых является твердый раствор $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, являющийся весьма перспективным магниторезистивным материалом. Для всех исследованных систем содержание x

второго компонента было равным 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0.

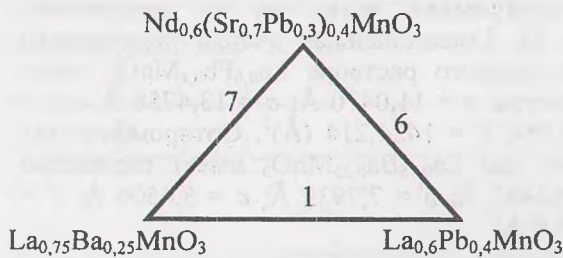


Рис. 2. Треугольник составов квазитройной системы $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$

Синтез образцов четырех исследованных в работе систем 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 оксиды лантана и неодима предварительно прокаливали на воздухе при 1173 К. Тщательное перемешивание и перетирание взятых в определенных стехиометрических соотношениях исходных веществ проводили в агатовой ступке в среде этилового спирта. Смесь прессовали в таблетки. Таблетки смесей, не содержащих свинец, обжигали на воздухе в течение 3 ч при температуре 1473 К. Образцы охлаждали вместе с выключенной печью. Предварительный и окончательный обжиг образцов, содержащих свинец, проводили соответственно при 1043 К (3–4 ч) и 1143 К (4 ч).

Рентгеновский анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в излучении $\text{CuK}\alpha$.

Удельную намагниченность насыщения σ полученных манганитов определяли методом Фарадея в интервале температур 100–400 К.

Температуру Кюри определяли путем экстраполяции кривой температурной зависимости намагниченности до оси температур. Используя экспериментальные величины σ ($\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$) при 77 или 100 К, по формуле $\mu_B = (\sigma \cdot M) / 5585$, где M – молярная масса твердого раствора; 5585 – магнитный момент одного моля магнетонов Бора ($\mu_B = 9,27408 \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс), рассчитывали намагниченность μ_B , выраженную в магнетонах Бора, одной формульной единицы твердого раствора манганитов.

Электропроводность образцов измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 290–500 К четырехзондовым методом с помощью вольтметров В7-58/1 и В7-40/1.

На поверхности образцов формировали серебряные электроды вжиганием серебряной пасты при 1070 К в течение 5 мин.

Нагрев осуществляли в печи сопротивления, измерения проводили в динамическом режиме со средней скоростью нагрева и охлаждения 3 К/мин.

Система $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$

Рентгенофазовый анализ показал, что все полученные образцы системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) были однофазными и имели кристаллическую решетку искаженного перовскита. Гексагональная ячейка $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ имеет параметры $a = 11,0470 \text{ \AA}$; $c = 13,4758 \text{ \AA}$; $c/a = 1,2199$. Моноклинная ячейка для $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ имеет параметры $a = 7,806 \text{ \AA}$; $b = 7,7416 \text{ \AA}$; $c = 7,7838 \text{ \AA}$; $\beta = 91,021$. Таким образом, в системе $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ существует кристаллоструктурный переход от одной симметрии к другой.

Результаты исследования магнитных свойств твердых растворов системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Удельная намагниченность насыщения при температуре 293 К (σ_{293}), температура Кюри (T_C) твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$

Состав x , мол. доля $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$	σ_{293} , $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	T_C , К
0	<1	<286
0,25	4,75	328
0,5	10	329
0,75	17,92	321
1,0	20,2	337

Для образца $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ ($x = 0$) температура Кюри лежит в области ниже 286 К. Удельная намагниченность при температуре 286 К равна для этого образца $1,33 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$.

Результаты исследования электропроводности твердых растворов манганитов этой системы приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, во всем исследованном интервале температур проводимость твердых растворов манганитов лантана – свинца – кальция носит полупроводниковый характер.

Величина удельной электропроводности изученных манганитов уменьшается при увеличении содержания в них свинца, а значение энергии активации электропроводности в парамагнитной области составляет около 0,12–0,14 эВ (рис. 4), что хорошо согласуется с литературными данными.

Числа возле линий (рис. 4) – значения энергии активации электропроводности (эВ).

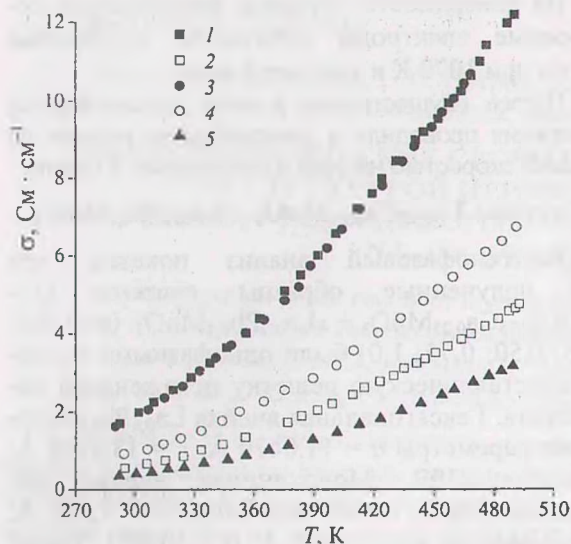


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности образцов твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$: 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0,25$; 3 - $x = 0,50$; 4 - $x = 0,75$; 5 - $x = 1,0$

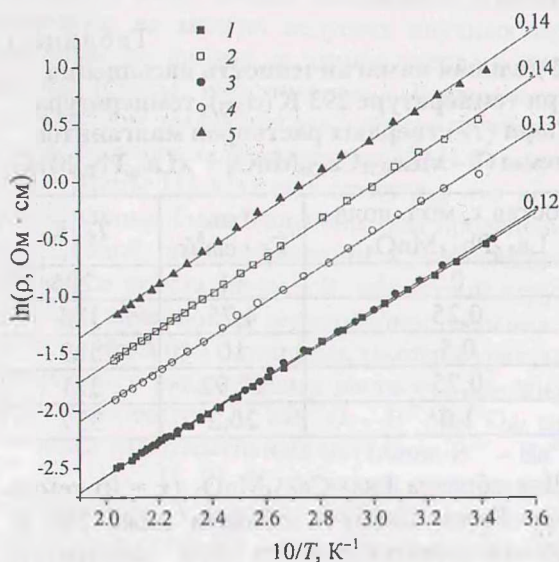


Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления образцов твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ от обратной температуры: 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0,25$; 3 - $x = 0,50$; 4 - $x = 0,75$; 5 - $x = 1,0$

Система $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$

Рентгенофазовый анализ показал, что все полученные образцы системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ были однофазными (рис. 5). По данным картотеки JPDFS-1998, твердый раствор $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{MnO}_3$ имеет орторомбическую ячейку, в то время как $\text{La}_{0,62}\text{Pb}_{0,38}\text{MnO}_3$ - гексагональную. Таким образом, в системе $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ можно было ожидать наличие

кристаллоструктурного перехода от одной симметрии к другой. Однако на полученных рентгенограммах четко он не проявляется (рис. 5). Гексагональная ячейка полученного нами твердого раствора $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ имеет параметры $a = 11,0470 \text{ \AA}$; $c = 13,4758 \text{ \AA}$; $cla = 1,2199$; $V = 1424,214 (\text{ \AA})^3$. Орторомбическая ячейка для $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ имеет параметры $a = 5,6461 \text{ \AA}$; $b = 7,7939 \text{ \AA}$; $c = 5,4506 \text{ \AA}$; $V = 239,9(\text{ \AA})^3$.

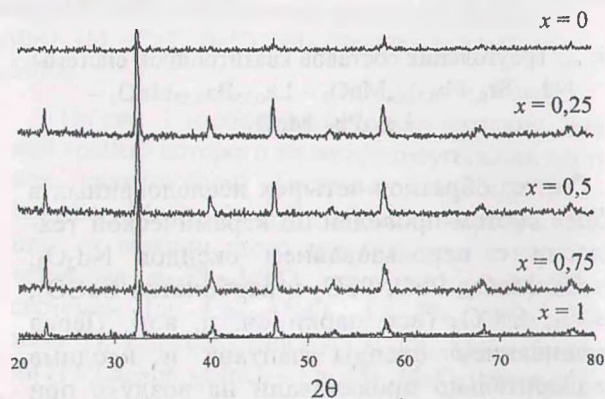


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$

Результаты исследования магнитных свойств твердых растворов системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Удельная намагниченность насыщения при 293 К (σ_{293}), температура Кюри (T_C) твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$

Состав, x , мол. доля $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$	T_C , К	σ_{293} , Гс · см ³ /Г
0	331	
0,25	331	17,5
0,5	337	23,0
0,75	332	22,5
1	347	21,5

Система $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что они были однофазными (рис. 6).

По данным картотеки JPDFS-1998, твердый раствор $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{MnO}_3$ имеет орторомбическую ячейку, в то время как $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ - кубическую. Таким образом, в системе $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ можно ожидать наличие кристаллоструктурного перехода от одной симметрии к другой.

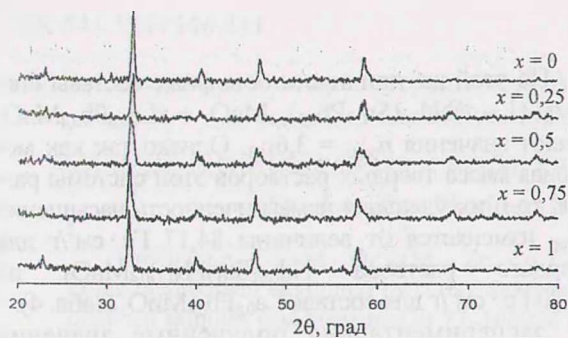


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$

Однако такой структурный переход на полученных дифрактограммах четко не проявился. Форма рефлексов при углах $2\theta = 40-60^\circ$ дифрактограмм образцов, содержащих $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ 25, 50, 75% ($x = 0,25, 0,50, 0,75$), показывает, что в них сосуществуют кубическая и орторомбическая структура.

Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ приведены на рис. 7. Значения температуры Кюри (T_C), экспериментально определенные значения намагниченности насыщения (σ_{77}), ($n_{\text{экс}}$), а также рассчитанные теоретические значения $\sigma_{\text{теор}}$ и $n_{\text{теор}}$ при 0 К, приведены в табл. 3. Намагниченность насыщения $n_{\text{теор}}$ одной формульной единицы твердого раствора манганитов при 0 К рассчитывали без учета вклада магнитного момента ионов неодима Nd^{3+} .

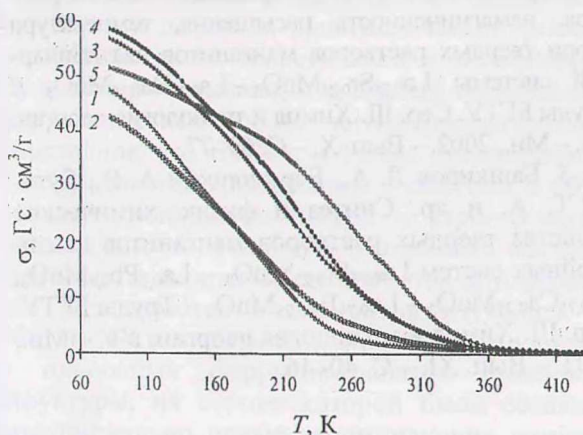


Рис. 7. Температурные зависимости удельной намагниченности (σ) твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0,25$; 3 - $x = 0,50$; 4 - $x = 0,75$; 5 - $x = 1,0$

Полученные результаты показывают, что увеличение содержания в исследованных твердых растворах второго компонента ($\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$) приводит к возрастанию намагниченности насыщения и температуры Кюри. При этом экспериментально полученные значения σ_{77} , $n_{\text{экс}}$ значи-

тельно ниже теоретически рассчитанных значений $\sigma_{\text{теор}}$ и $n_{\text{теор}}$, что, вероятно, связано с неоднородностью полученных составов.

Полученные результаты показывают, что электропроводность манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ в интервале температур 300–550 К является полупроводниковой и не имеет аномалий.

Таблица 3

Удельная намагниченность насыщения при 77 К (σ_{77}) и 0 К ($\sigma_{\text{теор}}$), намагниченность одной формульной единицы в магнетонах Бора при 77 К ($n_{\text{экс}, 77}$), 0 К ($n_{\text{теор}}$), температура Кюри (T_C) твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$

Состав x, мол. доля $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$	σ , Гс · см ³ /Г		$n_{\text{экс}, 77}$, μ_B	$n_{\text{теор}}$, μ_B	T_C , К
	σ_{77}	$\sigma_{\text{теор}}$			
0	48,1	84,17	2,06	3,600	255
0,25	43,0	84,83	1,84	3,638	267
0,50	57,2	85,46	2,46	3,675	310
0,75	58,9	86,04	2,54	3,710	300
1,0	51,6	86,74	2,23	3,75	340

Система $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$

Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$) приведены на рис. 8. Определенные по ним температуры Кюри (T_C) приведены в табл. 4. Из рис. 8 видно, что удельная намагниченность насыщения при 77 К (σ_{77}) исследованных твердых растворов данной системы, за исключением крайнего состава $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, практически не меняется при изменении значения x от 0 до 0,75, а температура Кюри при увеличении x увеличивается с небольшим отклонением от линейной зависимости в интервале 175–317 К, что видно из табл. 4 и рис. 9.

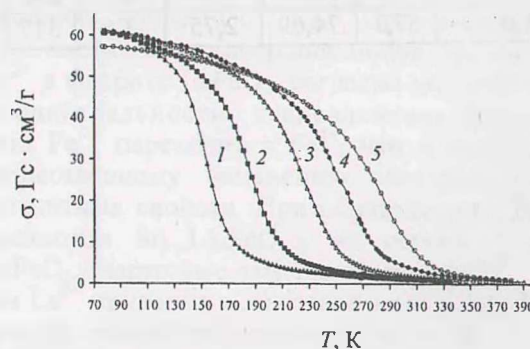


Рис. 8. Температурные зависимости удельной намагниченности (σ) твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0,25$; 3 - $x = 0,50$; 4 - $x = 0,75$; 5 - $x = 1,0$

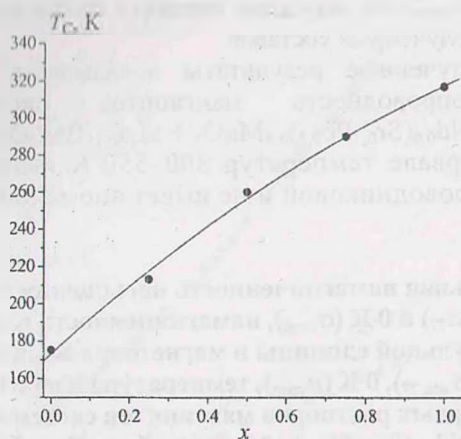


Рис. 9. Концентрационная зависимость температуры Кюри твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$

Так как в системе $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ крайние составы $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ имеют одинаковое соотношение ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} , то и намагниченность ($n_{\text{теор}}$), выраженная в магнетонах Бора, одной формульной единицы этих твердых растворов одинакова и равна $3,6\mu\text{B}$.

Таблица 4
Удельная намагниченность насыщения при 77 К (σ_{77}), 0 К ($\sigma_{\text{теор}}$), намагниченность одной формульной единицы в магнетонах Бора, при 77 К ($n_{\text{экс},77}$), 0 К ($n_{\text{теор}}$), температура Кюри (T_c) твердых растворов манганитов квазидвойной системы $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$

Состав x, мол. доля $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$	σ , Гс · см ³ /г		$n_{\text{экс}77}$, μВ	$n_{\text{теор}}$, μВ	T_c , К
	σ_{77}	$\sigma_{\text{теор}}$			
0	61,1	84,17	2,61	3,6	175
0,25	60,4	81,59	2,67	3,6	213
0,50	60,6	79,15	2,76	3,6	260
0,75	61,0	76,86	2,86	3,6	290
1,0	57,1	74,69	2,75	3,6	317

По этой же причине и остальные составы системы $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ имеют значения $n_{\text{теор}} = 3,6\mu\text{B}$. Однако так как молярная масса твердых растворов этой системы разная, то и их удельная намагниченность насыщения $\sigma_{\text{теор}}$ изменяется от величины $84,17 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ для твердого раствора $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ до $74,70 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ для состава $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ (табл. 4).

Экспериментально полученные значения σ_{77} и $n_{\text{экс}}$ исследованных твердых растворов данной системы значительно меньше значений $\sigma_{\text{теор}}$ и $n_{\text{теор}}$ при 0 К (табл. 4). В большей мере это связано с неоднородностью состава полученных керамическим методом образцов твердых растворов данной и других исследованных в работе квазидвойных систем манганитов.

Литература

1. Karavay A. P., Sirota N. N., Pavlov V. I. Character of indirect exchange interactions in lanthanum manganite // *Crystal Res. and Technol.* – 1981. – V. 16, № 12. – P. 1395–1400.
2. Coey J. M. D., Viret M., von Molnar S. Mixed-valence manganites. // *Adv. in physics.* – 1999. – Vol. 48, № 2. – P. 167–293.
3. Нагаев Э. Л. Манганиты и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // *УФН.* – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 833–858.
4. Башкиров Л. А., Березняцкий А. В., Булько Т. А., Дудчик Г. П. и др. Кристаллическая структура, намагниченность насыщения, температура Кюри твердых растворов манганитов квазидвойной системы $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ // *Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ.* – Мн., 2002. – Вып. X. – С. 69–77.
5. Башкиров Л. А., Березняцкий А. В., Булько Т. А. и др. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов манганитов квазидвойных систем $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ // *Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ.* – Мн., 2003. – Вып. XI. – С. 40–46.