

Л. А. Башкиров, профессор; Г. П. Дудчик, доцент; Л. Я. Крисько, доцент

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА  
КВАЗИДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ  $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Ba}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$   
( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ )**

Polycrystalline samples of solid solutions  $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Ba}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ ) has been obtained by ceramic method. Crystal lattice parameters were calculated on the basis of X-ray data. D.c. electrical conductivity measurements of sintered polycrystalline tablets were carried out in air in the 290–525 K temperature range by four-probe method.

Манганиты лантана и других редкоземельных элементов (р. з. э.), общая формула которых  $\text{La}^{+3}\text{Mn}^{+3}\text{O}_3$ , имеют структуру перовскита (кубическая), являются антиферромагнетиками и обладают полупроводниковым типом проводимости (*n*- или *p*-типа) [1].

При замене ионов р. з. э. в манганитах  $\text{LaMnO}_3$  ионами двухвалентных металлов ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ) образуются твердые растворы

состава  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}^{+3}\text{Mn}_x^{+4}\text{O}_3$ , которые являются ферромагнетиками (обладают спонтанной намагниченностью). Установлено, что чисто ферромагнитная фаза в твердых растворах манганитов образуется при определенном молярном соотношении ионов  $\text{Mn}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+4}$ : содержание ионов  $\text{Mn}^{+4}$  должно находиться в пределах от 26 до 40 мол. %. Согласно модели Зинера [2], ферромагнитное упорядочение в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}^{+3}\text{Mn}_x^{+4}\text{O}_3$  связано с появлением проводимости металлического типа в этой области концентраций ионов  $\text{Mn}^{+4}$ . Металлическая проводимость является результатом того, что ионы  $\text{Mn}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+4}$ , различающиеся наличием избыточного электрона на одном из них, располагаются в эквивалентных позициях кристаллической решетки ферромагнитного образца. Происходит перенос этого электрона от иона  $\text{Mn}^{+3}$  к иону  $\text{Mn}^{+4}$  через промежуточный ион кислорода  $\text{O}^{-2}$ , и между ионными конфигурациями  $\text{Mn}^{+3} - \text{O}^{-2} - \text{Mn}^{+4}$  и  $\text{Mn}^{+4} - \text{O}^{-2} - \text{Mn}^{+3}$  возникает сильная резонансная связь, приводящая к заметному понижению энергии системы (так называемый «двойной обмен» Зинера). Проводимость металлического типа в твердых растворах манганитов наблюдается при температурах ниже точки Кюри [3]. При повышении температуры выше точки Кюри имеет место обратный переход к полупроводниковому типу проводимости.

Наряду с изменением магнитных и электрических свойств при замещении ионов р. з. э. в манганитах  $\text{LaMnO}_3$  на ионы двухвалентных металлов наблюдаются искажения кристаллической решетки перовскита. В ос-

новном эти искажения бывают ромбическими и ромбоэдрическими, причем ромбоэдрическая фаза по своим параметрам является промежуточной между ромбической и кубической фазами [4].

Несмотря на то, что исследованию электрических и магнитных свойств и структурных переходов в твердых растворах манганитов посвящено большое число работ, механизм корреляции между этими свойствами и особенностями кристаллической структуры к настоящему времени окончательно не установлен.

Цель настоящей работы – синтез и исследование физико-химических свойств твердых растворов замещения в квазидвойной системе  $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Ba}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ ). Подобные твердые растворы со структурой перовскита могут проявлять себя в качестве потенциального материала для создания устройств магнитной записи считывания информации. Поэтому они являются уникальными объектами для изучения связи между их кристаллической структурой, механизмом электрической проводимости и магнитными свойствами.

Синтез образцов проводился по обычной керамической технологии. Исходная шихта готовилась из оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и карбонатов  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ . Оксид неодима предварительно прокаливали при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3 часов для удаления кристаллизационной воды. Многокомпонентная шихта тщательно перетиралась в агатовой ступке. Для улучшения прессуемости в шихту добавляли этиловый спирт. После прессования таблетки сушили на воздухе в течение 1–2 часов при температуре  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  для удаления спирта, а затем обжигали на воздухе при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Охлаждение образцов проводили в печи после ее выключения путем естественного охлаждения. После первого предварительного обжига смесь опять перетиралась, из нее прессовались таблетки, которые подвергались повторному обжигу при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 5 часов.

Полученные таблетки тщательно растирались в агатовой ступке, а порошок затем использовался для идентификации образцов методом рентгенофазового анализа и для приготовления брусков для измерения удельной электропроводности.

Дифрактограммы исследуемых образцов были записаны на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение Cu-K $\alpha$ , Ni-фильтр) при комнатной температуре. По дифрактограммам синтезированных манганитов для каждого дифракционного максимума определялись величины межплоскостных расстояний  $d$  по известному уравнению Вульфа – Бреггов:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta},$$

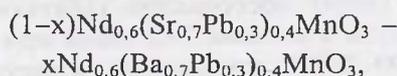
где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\Theta$  – угол, соответствующий данному дифракционному максимуму.

Расчеты величины  $d$  проводили с использованием справочных таблиц межплоскостных расстояний для медного анода.

Идентификацию образцов провели, исходя из предположения, что кристаллическая структура анализируемых манганитов относится к кубической сингонии. Уравнение, связывающее между собой межплоскостное расстояние  $d$  с индексами  $hkl$ , называемыми индексами Миллера, для кубической сингонии имеет вид:

$$\frac{1}{d_1^2} : \frac{1}{d_2^2} : \dots : \frac{1}{d_n^2} = (h^2 + k^2 + l^2)_1 : (h^2 + k^2 + l^2)_2 : \dots : (h^2 + k^2 + l^2)_n.$$

Для всех образцов по этому уравнению были определены суммы квадратов индексов  $(h^2 + k^2 + l^2)$  и индексы Миллера  $hkl$  каждого дифракционного максимума. Затем было проведено сравнение экспериментального набора дифракционных отражений, т. е. величин  $2\Theta$  и  $hkl$ , со стандартными штрихдиаграммами для кубической сингонии [5]. В результате проведенного сравнения мы получили следующий результат: синтезированные нами твердые растворы квазидвойной системы



где  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ , имеют кубическую решетку.

Параметры кристаллической решетки полученных твердых растворов манганитов определяли по уравнению

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$

где  $a$  – параметр решетки.

Как видно из таблицы, замещение ионов  $\text{Sr}^{+2}$  ионами  $\text{Ba}^{+2}$  в манганите  $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$  приводит к незначительному увеличению параметра  $a$ . Это связано с различием в размерах ионов  $\text{Sr}^{+2}$  и  $\text{Ba}^{+2}$ : радиусы этих ионов соответственно равны 0,120 и 0,138 нм. Аналогичная зависимость наблюдается и в двойных системах: увеличение в двойной системе молярной доли манганита  $\text{Nd}_{0,6}(\text{Ba}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$  приводит к увеличению параметра  $a$ .

Электропроводность образцов измеряли при постоянном токе на воздухе в интервале температур 290–500 К четырехзондовым методом с помощью вольтметров В7-58/1 и В7-40/1. Температуру контролировали калиброванной хромель-алюмелевой термопарой с помощью потенциометра Р363-1.

Образцы для измерения электропроводности готовились следующим образом. Из порошков многокомпонентных смесей прессовались диски высотой 3 см и диаметром 0,5 см. Их отжигали на воздухе при температуре 1373 К в течение 5 часов. Затем диски охлаждались до комнатной температуры и алмазным диском из них вырезались прямоугольные бруски определенной ширины  $a$ , длины  $b$  и высоты  $c$ . На поверхности полученных брусков формировались серебряные электроды путем выжигания серебряной пасты (суспензия мелкодисперсного серебра в изо-амилацетате) при температуре 1070 К в течение 5 минут.

Нагревание образцов осуществляли в печи сопротивления, измерения проводили в динамическом режиме со средней скоростью нагрева и охлаждения 3 град./мин. В ходе опыта измеряли величину напряжения  $U$  и силу тока  $I$  в зависимости от температуры. По полученным экспериментальным данным рассчитывали:

сопротивление  $R = U/I$  (Ом);

удельное сопротивление  $\rho = (R \cdot S)/l$  (Ом·см),

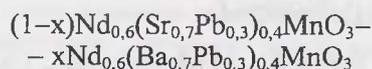
где  $l$  – расстояние между потенциальными зондами, или высота бруска  $c$ ;  $S$  – площадь поперечного сечения бруска, равная произведению ширины  $a$  и длины  $b$  бруска; удельная электропроводность  $\alpha = 1/\rho$  (Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ).

Таблица

Изменение параметра  $a$  кубической ячейки в зависимости от состава двойной системы  $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Ba}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$

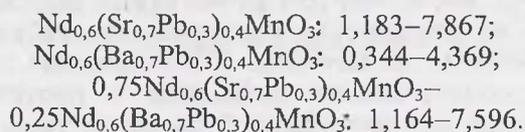
х, мол. %	1	0,75	0,5	0,25	0
$a, \text{Å}$	3,8803	3,8647	3,8614	3,8547	3,8458

Полученные температурные зависимости удельной электропроводности твердых растворов манганитов квазидвойной системы

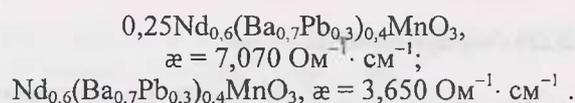
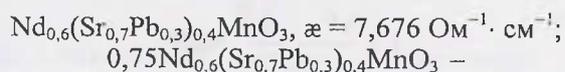


являются монотонными, какие-либо аномалии в исследованном интервале температур отсутствуют. Линии нагрева не совпадают с линиями охлаждения: наблюдается наличие гистерезиса на кривых зависимости величины удельной электропроводности от температуры. С ростом температуры величина  $\alpha$  увеличивается, что свидетельствует о том, что в интервале температур 290–500 К для исследуемых манганитов характерен полупроводниковый тип проводимости, а точка Кюри находится ниже температуры 290 К.

Значения  $\alpha$  для исследованных манганитов лежат в интервале температур от 290 до 500 К в следующих пределах:

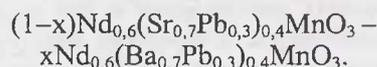


Замещение ионов  $\text{Sr}^{+2}$  ионами  $\text{Ba}^{+2}$  в манганите  $\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$  приводит к уменьшению величины удельной электропроводности. Аналогичное явление наблюдается и для двойных соединений. Чем больше молярная доля  $\text{Nd}_{0,6}(\text{Ba}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$  в двойной системе  $(1-x)\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Ba}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ , тем меньше величина удельной электропроводности твердого раствора. Например, при температуре 490 К мы имели следующие результаты:



Синтезированные образцы не обладали намагниченностью при комнатной температуре. Понижение температуры до 273 К вызывало появление небольшой намагниченности образцов.

Целью дальнейших исследований является определение величины удельной намагниченности и точки Кюри впервые синтезированных манганитов квазидвойной системы



### Литература

1. Бычков Г. В., Павлов В. И., Богуш А. К., Карташова Г. И. Особенности магнитных и электрических свойств манганитов  $\text{LaMnO}_3$  // Тез. докл. XVIII Всес. конф. по физике магнитных явлений. – Калинин, 1988. – С. 431–432.
2. Zener C. Interaction between the d-cells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure // Phys. Rev. – 1951. – V. 1. – № 3. – P. 403–405.
3. Бычков Г. В., Богуш А. К., Павлов В. И., Маковецкая Л. А. Электрические свойства манганитов типа  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x^{2+}\text{MnO}_3$  // Структ. и физич. свойства неметаллич. ферромагнетков. – Мн.: МПИ, 1986. – С. 18–30.
4. Павлов В. И., Бычков Г. В., Богуш А. К. Исследование кристаллической структуры манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}^{+3}\text{Mn}_x^{+4}\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ ) // Физические свойства газов и твердых тел. – Мн.: МПИ, 1982. – С. 52–59.
5. Каратаева Т. П. Основы кристаллохимии. – Мн.: БГУ, 2001. – 225 с.