

УДК 546.814+539.23

Л.А. Башкиров, профессор; А.В. Березняцкий, мл. науч. сотрудник;
Т.А. Бутько, доцент; Г.П. Дудчик, доцент; А.И. Клындюк, ассистент;
Л.Я. Крисько, доцент; Е.М. Некрашевич, мл. науч. сотрудник.; Г.С. Петров, доцент;
О.А. Чеботарь, ассистент; А.А. Шершавина, доцент; Т.А. Шичкова, доцент;
Г.Г. Эмелло, ст. преподаватель

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, НАМАГНИЧЕННОСТЬ НАСЫЩЕНИЯ,
ТЕМПЕРАТУРА КЮРИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ
КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3 - La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$**

In this work determined, that the solid solutions of quasi-binary system of manganites $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3 - La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$ has the crystal structure of rhombohedral distorted perovskite. The a parameter of it lattice increase monotonously with increasing of replacing Sr^{2+} by Ba^{2+} and the saturate magnetization and the Curie temperature decreased with rising ones.

Введение. Манганиты $LaMnO_3$, $SrMnO_3$, $BaMnO_3$ имеют орторомбически искаженную кристаллическую структуру перовскита $CaTiO_3$ типа O ($c/\sqrt{2} < a < b$) и содержат ионы Mn^{3+} , Mn^{4+} , имеющие соответственно 4 и 3 неспаренных $3d$ электрона. Стехиометрические по кислороду манганиты щелочноземельных элементов $SrMnO_3$, $BaMnO_3$ содержат только ионы Mn^{4+} , а манганит лантана содержит только ионы Mn^{3+} . Наиболее подробно изучено упорядоченное расположение магнитных моментов ионов марганца (магнитная структура) манганита лантана [1 – 3]. Установлено, что $LaMnO_3$ является антиферромагнетиком с температурой Нееля T_N , равной 141 К. Однако в отличие от антиферромагнетика MnO , в котором косвенное обменное взаимодействие через ион кислорода в цепочке $Mn_1^{2+} - O^{2-} - Mn_2^{2+}$ приводит к антипараллельному расположению магнитных моментов ионов марганца (5 неспаренных $3d$ электронов) во всех таких цепочках, в манганите лантана $La^{3+}Mn^{3+}O_3$ магнитные моменты ионов марганца Mn^{3+} в цепочках $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{3+}$, расположенных в плоскостях (001), ориентированы параллельно (ферромагнитное упорядочение), но магнитные моменты соседних плоскостей направлены антипараллельно (анизотропный косвенный обмен). В случае, когда манганит лантана содержит кислорода больше, чем в стехиометрическом $LaMnO_3$, в кристаллической решетке манганита содержатся также и ионы Mn^{4+} . Это приводит к тому, что ферромагнитное упорядочение происходит не только в плоскостях (001), но и между плоскостями, в которых наряду с ионами Mn^{3+} присутствуют в достаточном количестве и ионы Mn^{4+} (рис. 1) [3].

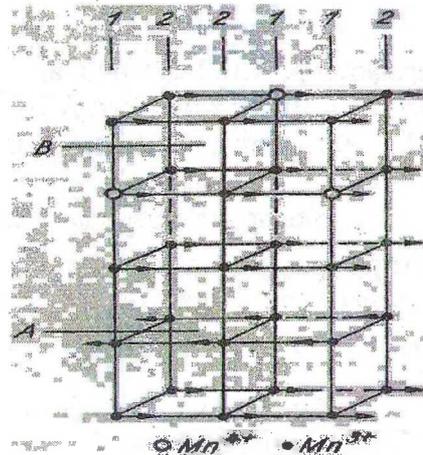


Рис. 1. Магнитная структура образцов $LaMnO_3$ со смешанным магнитным упорядочением (1 и 2 — направления различного типа обменного взаимодействия вдоль кристаллографической оси Z в ферромагнитных – В и антиферромагнитных – А областях)

В работе [4] установлено, что образцы манганита лантана $LaMnO_{3+\delta}$, в которых содержится до 10 мол.% ионов Mn^{4+} , являются антиферромагнетиками с небольшой составляющей самопроизвольной намагниченности. В интервале концентраций от 10 до 14 мол.% ионов Mn^{4+} наблюдается смешанное антиферро-ферромагнитное состояние. Образцы, содержащие свыше 14 мол.% ионов Mn^{4+} , являются ферромагнитными, точка Кюри T_C которых значительно ниже комнатной температуры. Так, у ферромагнитного $LaMnO_{3,11}$ T_C равна 160 К [1]. Наряду с изменением магнитного упорядочения увеличение содержания ионов Mn^{4+} в $LaMnO_{3+\delta}$ приводит к снижению температуры кристаллоструктурного перехода от орторомбического искажения перовскита типа О к искажению типа О ($a < c/\sqrt{2} < b$). Например, температура этого перехода 710 К для стехиометрического $LaMnO_3$ снижается до комнатной температуры для образцов $LaMnO_{3,07}$ (14 мол.% Mn^{4+}) [5]. Манганиты $SrMnO_3$, $BaMnO_3$, так же как и $LaMnO_3$, являются антиферромагнетиками. Температура Нееля манганита стронция равна 260 К [1].

В двойных системах $LaMnO_3 - SrMnO_3$, $LaMnO_3 - BaMnO_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, в которых при замещении ионов La^{3+} ионами Sr^{2+} или Ba^{2+} для сохранения электронейтральности происходит переход части ионов Mn^{3+} в ионы Mn^{4+} . При достижении определенного количества ионов Mn^{4+} в твердых растворах $La_{1-x}Sr_x(Ba_x)MnO_3$ протекают структурные и магнитные переходы, аналогичные тем, которые наблюдаются при увеличении содержания кислорода в $LaMnO_{3+\delta}$. Установлено, что орторомбическая структура перовскита О твердых растворов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ сохраняется до значений x не больше 0,175 и 0,100 соответственно. Увеличение содержания щелочноземельного элемента выше этих величин приводит уже при комнатной температуре к переходу орторомбической структуры О в ромбоэдрическую, сохраняющуюся до значений $x = 0,45$ для твердых растворов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ и $x = 0,25 - 0,35$ для твердых растворов $La_{1-x}Ba_xMnO_3$. При дальнейшем увеличении содержания стронция или бария ромбоэдр-

рическая структура переходит в кубическую (рис. 2) [3]. При небольшом замещении ионов La^{3+} ионами Sr^{2+} или Ba^{2+} сохраняется антиферромагнитное упорядочение, переходящее затем в смешанное состояние, при котором сосуществуют антиферромагнитное и ферромагнитное упорядочения магнитных моментов ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . При дальнейшем увеличении степени замещения ионов La^{3+} ионами Sr^{2+} или Ba^{2+} доля ферромагнитной фазы увеличивается и приблизительно при значении $x = 0,3$ твердые растворы становятся ферромагнитными, у которых вблизи температуры Кюри наблюдается фазовый переход металл – полупроводник. В ферромагнитной фазе один электрон из четырех неспаренных $3d$ электронов ионов Mn^{3+} находится в делокализованном состоянии, что и приводит к высокому значению электропроводности металлического характера. Наоборот, в антиферромагнитной фазе все $3d$ неспаренные электроны ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} локализованы на этих ионах, и полупроводниковая электропроводность такой фазы мала. В твердых растворах $La_{1-x}M_xMnO_3$ ($M - Ca, Ba, Sr, Pb$), в которых сосуществуют антиферромагнитная и ферромагнитная фазы, особенно вблизи температуры Кюри ферромагнитной фазы, внешнее магнитное поле увеличивает долю ферромагнитной составляющей и тем самым облегчает туннелирование электронов между ферромагнитными областями, разделенными антиферромагнитной малопротянутой средой, что и приводит к понижению сопротивления. Это один из механизмов, объясняющих гигантское магнитосопротивление твердых растворов на основе манганитов лантана, редкоземельных и щелочноземельных элементов, которые в последние годы интенсивно исследуются из-за их большой перспективности для создания нового поколения устройств записи и считывания информации. Сдерживает их практическое использование низкая температура Кюри и необходимость применения большого магнитного поля для получения высоких значений магнитосопротивления.

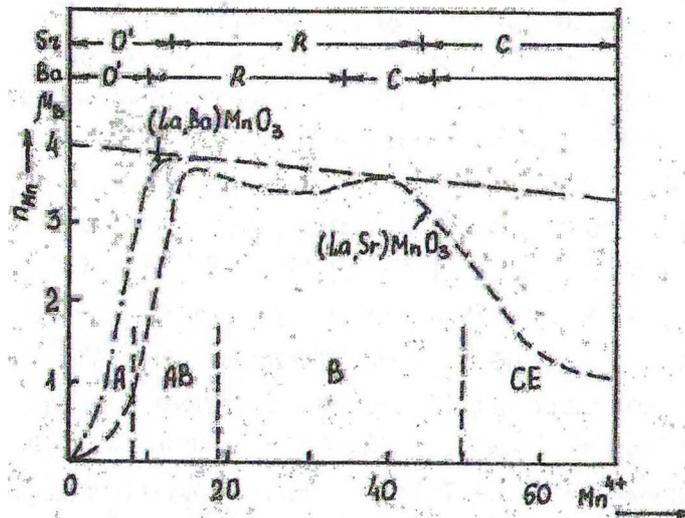


Рис.2. Магнитный момент на атом марганца в магнетонах Бора при 20,4 К, симметрия кристаллической структуры твердых растворов $La_{1-x}M_xMnO_3$ ($M - Sr, Ba$), магнитная фазовая диаграмма твердых растворов $La_{1-x}M_xMnO_3$ ($M - Sr, Ba$)

Для установления природы уникальных физических свойств манганитов исследуется кристаллическая структура, магнитные, электрические свойства всего ряда твердых растворов, особенно составов, расположенных в области высокопроводящих фер-

ромагнитных фаз ($x = 0,15-0,60$), у которых при температурах близких к температуре Кюри наблюдаются фазовый переход металл – полупроводник и максимальная величина магнитосопротивления. При этом практическое значение в основном имеют твердые растворы с температурой Кюри выше комнатной. В ряду твердых растворов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ в интервале $x = 0,17-0,35$ температура Кюри возрастает от 250 до 370 К. При дальнейшем увеличении x до 0,6 она линейно уменьшается на 20 К [7]. Согласно [8], твердые растворы $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ в интервале x от 0,1 до 0,2 имеют T_C , равную 300 К, а при $x > 0,2$ она равна 340 К.

В настоящей работе проведен синтез и определены кристаллическая структура, удельная намагниченность насыщения, температура Кюри твердых растворов манганитов квазидвойной системы $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3 - La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$, крайние составы которой при комнатной температуре являются ферромагнетиками с большим магнитосопротивлением.

Экспериментальная часть.

Синтез твердых растворов манганитов квазидвойной системы $(1-x)La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3 + xLa_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$) проведен керамическим методом из оксидов La_2O_3 , Mn_2O_3 и карбонатов стронция и бария (марки “ч.д.а.”). Перед взвешиванием оксид лантана предварительно прокаливали на воздухе при 1173 К. Тщательное перемешивание и перетирание взятых в определенных стехиометрических соотношениях исходных реактивов проводили в агатовой ступке в среде этилового спирта. Смесь прессовали в таблетки. В качестве связки использовали 10%-ный водный раствор ПВС. Таблетки обжигали на воздухе при температуре 1373 К в течение 3 ч. После предварительного обжига таблетки тщательно размалывали в агатовой ступке, вновь прессовали и повторно отжигали на воздухе в течение 3 ч при температуре 1473 К. Образцы охлаждали вместе с выключенной печью.

Как показал рентгенофазовый анализ, проведенный при помощи дифрактометра ДРОН-3 в излучении $Cu_{K\alpha}$, все полученные образцы были однофазными и имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Это согласуется с литературными данными для твердых растворов $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$, $La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$ [3]. Согласно концентрационной зависимости параметров кристаллической решетки твердых растворов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [1], приведенной на рис. 3, твердый раствор $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ имеет кристаллическую решетку ромбоэдрически искаженного перовскита, параметры a и α которой соответственно равны 5,480 Å и $60,3^\circ$.

Параметр a кристаллической решетки полученных твердых растворов системы $(1-x)La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3 + xLa_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$ увеличивается с небольшим отклонением от линейной зависимости от 5,461 Å для твердого раствора $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ до 5,517 Å для твердого раствора $La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$ (рис. 4). Такое увеличение, вероятно, связано с тем, что для координационного числа 12 ионный радиус Ba^{2+} на 0,17 Å больше ионного радиуса Sr^{2+} [9].

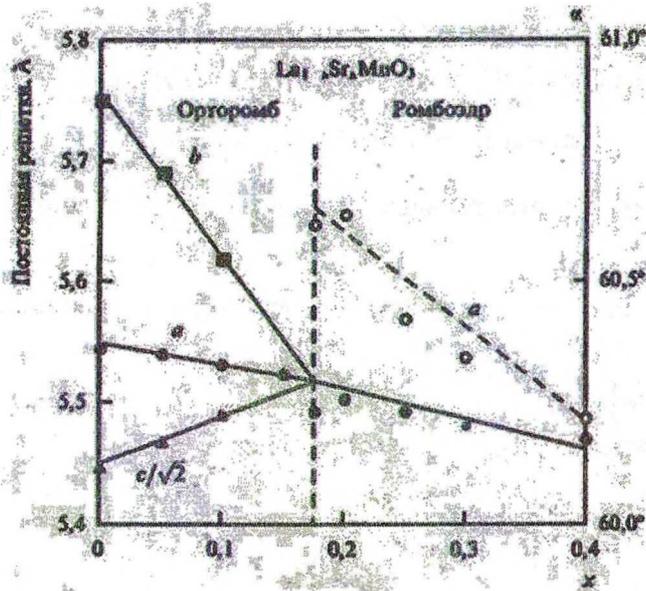


Рис. 3. Структурная фазовая диаграмма $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ при 300 К [1]

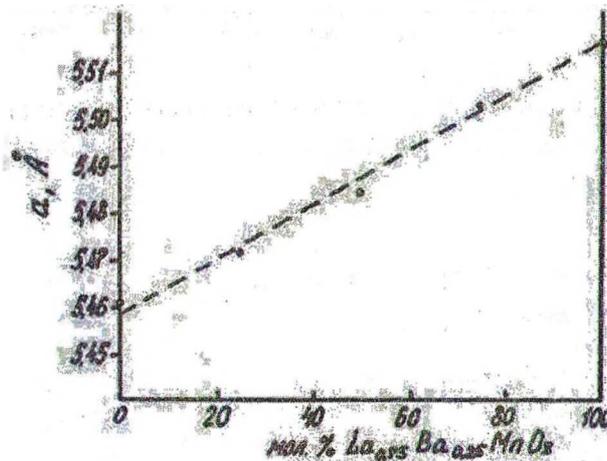


Рис. 4. Параметр a кристаллической решетки твердых растворов
 $(1-x)La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3 + xLa_{0.75}Ba_{0.25}MnO_3$

Удельную намагниченность насыщения полученных манганитов определяли методом Фарадея в интервале температур 100 – 400 К (рис. 5).

Температуру Кюри определяли путем экстраполяции кривой температурной зависимости намагниченности до оси температур. Используя экспериментальные величины σ (Гс·см³/г) при 100 К, по формуле $n = \frac{\sigma \cdot M}{5585}$, где M — молекулярная масса твердого раствора, 5585 — молярный магнетон, равный произведению магнетона бора и постоянной Авогадро, рассчитывали намагниченность одной формульной единицы твердого раствора манганитов, выраженную в магнетонах Бора n_B . Предполагая, что в исследованных манганитах имеет место полное ферромагнитное упорядочение неспарен-

ных $3d$ электронов ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} , средний магнитный момент которых для всех составов одинаков и равен 3,75 магнетонов Бора ($0,75 \cdot 4 + 0,25 \cdot 3 = 3,75$), по формуле

$$\sigma_T = \frac{3,75 \cdot 5585}{M}$$

рассчитываем теоретическую величину удельной намагниченности при 0 К. Оказалось, что экспериментальные величины n и σ значительно меньше теоретических (рис. 6).

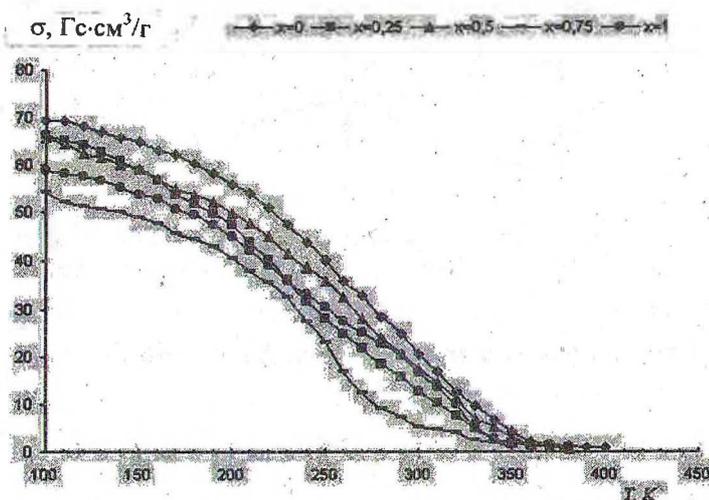


Рис. 5. Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения твердых растворов $(1-x)La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3 + xLa_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$

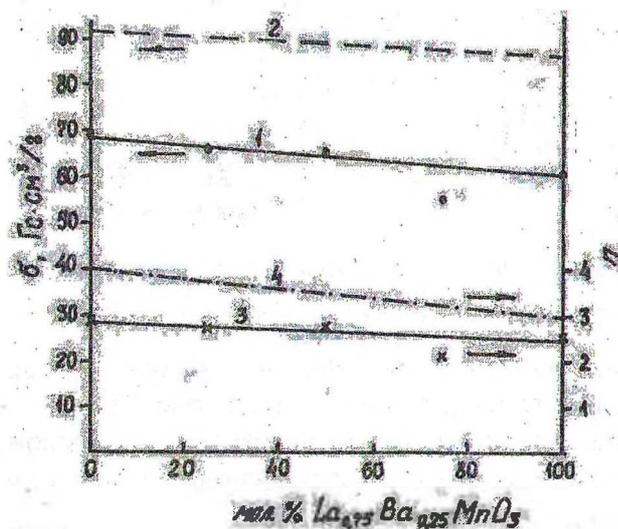


Рис. 6. Удельная намагниченность насыщения (экспериментальная – 1 и теоретическая – 2), магнитный момент на атом марганца в магнетонов Бора (экспериментальный – 3 и теоретический – 4) твердых растворов $(1-x)La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3 + xLa_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$

Так, для твердого раствора $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ n_T и σ_T соответственно равны $3,75n_E$ и $91,44 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, что на $0,9n_E$ и на $21 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ больше, чем экспериментально полученные величины. Приблизительно такая же разница величин наблюдается и для остальных твердых растворов манганитов. Частично это связано с тем, что теоретические величины относятся к температуре 0 К, а экспериментальные к 100 К. Однако заниженные значения измеренной намагниченности твердых растворов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0,17 \leq x \leq 0,4$) по сравнению с теоретически предполагаемыми величинами, хотя и в меньшей степени, наблюдали и в других работах (рис.1) [3]. Вызвано ли это отклонением от строго параллельного упорядочения магнитных моментов ионов марганца или это связано с присутствием антиферромагнитных областей или другими причинами — окончательно не установлено.

Вероятно, меньшая величина удельной намагниченности насыщения полученных в работе образцов по сравнению с теоретическим значением вызвана неоднородностью их состава. В полученных твердых растворах существуют микрообласти, в которых наблюдается различная степень замещения ионов лантана ионами щелочноземельных элементов. В одних областях содержание щелочноземельных элементов значительно меньше заданного значения 25 мол.%, а в других областях оно больше этой величины. Это приводит к тому, что магнитное упорядочение в таких областях не является полностью ферромагнитным, а является смешанным, что и приводит к уменьшению намагниченности. Как показали наши исследования механизма и кинетики образования твердого раствора $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, при нагревании смеси порошков La_2O_3 , Mn_2O_3 , $CaCO_3$ сначала происходит синтез манганитов лантана, кальция $LaMnO_3$, $CaMnO_3$, взаимодействие которых между собой и приводит к образованию конечного продукта. Возможно, при нагревании смеси порошков оксидов La_2O_3 , Mn_2O_3 и карбонатов $SrCO_3$, $BaCO_3$ сначала также образуются манганиты $LaMnO_3$, $BaMnO_3$, $SrMnO_3$, твердофазное взаимодействие которых приводит к образованию двойных твердых растворов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, $Sr_{1-x}Ba_xMnO_3$. В дальнейшем двойные твердые растворы взаимодействуют между собой или с манганитами $LaMnO_3$, $BaMnO_3$, $SrMnO_3$, что и приводит к образованию тройного твердого раствора $La_{1-x}Sr_{x-y}Ba_yMnO_3$. При таком многостадийном твердофазном синтезе, протекающем по диффузионному механизму, для получения конечного продукта, однородного по составу, требуется проводить длительный изотермический отжиг. В связи с этим следует предложить проводить синтез тройных твердых растворов манганитов квазидвойной системы $La_{1-x}Sr_xMnO_3 - La_{1-x}Ba_xMnO_3$ не из оксидов лантана, марганца и карбонатов стронция, бария, а из предварительно полученных двойных твердых растворов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Ba_xMnO_3$.

Удельная намагниченность насыщения σ при 100 К и температура Кюри исследованных твердых растворов квазидвойной системы манганитов $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3 - La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$ незначительно линейно уменьшаются от $69,55 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, 355 К для твердого раствора $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ до $59,01 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ и 345 К для твердого раствора $La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$ (рис. 6, 7).

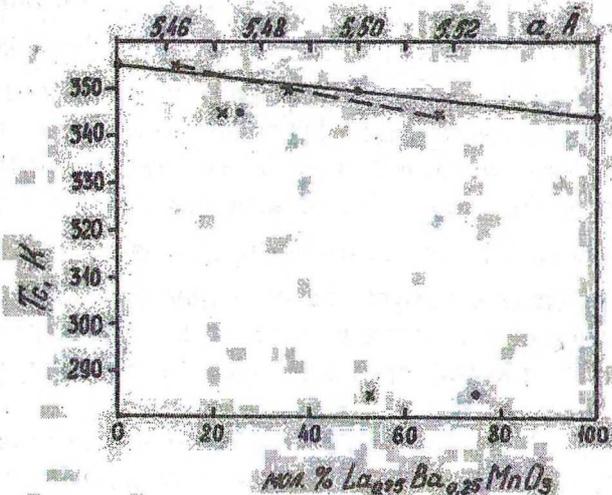


Рис. 7. Температура Кюри твердых растворов $(1-x)La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3 + xLa_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$ как функция состава и параметра кристаллической решетки

Из этой зависимости выпадают значения σ и T_c для твердого раствора, содержащего 75 мол.% $La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$. Незначительное уменьшение температуры Кюри при увеличении содержания бария в исследованных твердых растворах, возможно, связано с увеличением параметра кристаллической решетки, приводящим к ослаблению двойного косвенного обмена. На рис. 6 видно, что увеличение параметра кристаллической решетки исследованных твердых растворов приводит к линейному уменьшению температуры Кюри. Из данной зависимости выпадает лишь твердый раствор состава $0,25La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3 - 0,75La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$ ($La_{0,75}Sr_{0,0625}Ba_{0,1875}MnO_3$).

Заключение.

Проведен синтез твердых растворов манганитов квазибинарной системы $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3 - La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$, крайние составы которой при комнатной температуре являются ферромагнетиками с большим магнитосопротивлением. Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов с кристаллической структурой ромбоэдрически искаженного перовскита, параметр a которого при увеличении степени замещения стронция барием увеличивается на $0,056 \text{ \AA}$, а удельная намагниченность насыщения и температура Кюри линейно уменьшаются от $69,55 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$, 355 К для твердого раствора $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ до $59,01 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$ и 345 К для твердого раствора $La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$. Полученные значения удельной намагниченности насыщения при 100 К исследованных твердых растворов ниже величины, рассчитанной по модели полного ферромагнитного упорядочения магнитных моментов. Предполагается, что одной из причин этого является неоднородность состава, связанная с многостадийным характером протекания твердофазных реакций в смеси порошков оксидов лантана, марганца и карбонатов стронция, бария. В связи с этим предлагается синтез твердых растворов исследованной системы проводить из твердых растворов $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ и $La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нагаев Э.Л. Манганиты и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. – 1996. – Т.166, № 8. – С. 833 – 858.
2. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // УФН. – 2001. – Т.171, № 2. – С. 121 – 148.
3. Goodenough J.B., Longo J.M. Crystallographik and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds // In; Landolt-Bornstein, Tabeilen, New Series, Group 3, 4a, Springer-Verlag, Berlin. – 1970. – P. 126 – 314.
4. Bogush A.K., Pavlov V.I., Balyko L.V. Magnetic phase transitions in the $\text{LaMnO}_{3+\alpha}$ system // Crystal Res. and Technol. – 1984. – V. 19, № 2. – P. 237 – 245.
5. Bogush A.K., Pavlov V.I., Balyko L.V. Structural phase transitions in the $\text{LaMnO}_{3+\alpha}$ system // Crystal Res. and Technol. – 1983. – V. 3, № 2. – P. 606 – 615.
6. 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.
7. Горьков Л.П. Кристаллические и магнитные свойства легированных манганитов // УФН. – 1998. – Т.168, № 6. – С. 665 – 671.
8. Бычков Г.Л. Кристаллоструктурные и магнитные фазовые переходы в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MnO}_3$ $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Na}$: Дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 1989. – С. 141.
9. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография // Наука. – 1979. – С. 359.

УДК 546.65:541:451+541.124-16

Л.А. Башкиров, профессор; С.Н. Шафранский, аспирант;
Ю.Л. Костюшко, мл. науч. сотрудник; А.В. Березняцкий, мл. науч. сотрудник

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ

$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$

In this work an XRD and thermomagnetic analysis was studied the kinetics of formation on the air at 1173 K the solid solutions of manganites $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, presenting scientific and practical interest as magnitoresitive material. Install that because of the different velocity of solid phase interaction ($\text{CaCO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$) and ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$) forming phase of solid solution is not uniform on the composition and firing for 4 h. does not bring about the full disappearance of phases of source materials.

В последние годы усилился интерес к исследованиям физико-химических свойств ферромагнитного материала на основе манганита лантана со структурой перовскита [1, 2]. В первую очередь это связано с гигантским отрицательным магнитосопротивлением (ГМС), используемым для изготовления устройств считывания и записи информации. Крупнейшим недостатком рассматриваемого класса ферромагнетиков является низкая температура Кюри, максимальная величина которой составляет 370 К, а для многих составов она даже ниже комнатной, что затрудняет их практическое использование. Магнитосопротивление этих материалов имеет большую величину в сильных полях порядка нескольких Тл, что также сдерживает их практическое использование.