

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект №Ф98-066).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н. Рентгенографические, электрические и магнитные исследования систем сегнетоэлектрик - ферромагнетик// Кристаллография. 1966. Т. 11. Вып. 5. С. 731-735.
2. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н., Безноздрев В.Н. Сегнетомагнетизм в системах сегнетоэлектрик - ферромагнетик// Физика твердого тела. 1965. Т. 7. Вып. 9. С. 2763-2767.

УДК 546.814+539.23

А.В. Березняцкий, мл.н.с.; Л.А. Башкиров, профессор

#### КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$ И $La_{0,6}Pb_{0,4-x}Sr_xMnO_3$

The new solid solutions  $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$  and  $La_{0,6}Pb_{0,4-x}Sr_xMnO_3$  was obtained in this work. The crystal structure, magnetic and electric properties of this solid solutions were studied.

**Введение.** Манганиты  $Ln_{1-x}Me_xMnO_3$  (где  $Ln \rightarrow La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$ ;  $Me \rightarrow Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}$ ) со структурой перовскита, благодаря уникальному сочетанию магнитных и полупроводниковых свойств, в частности характерного для них эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС), являются перспективными материалами для использования в магнитных сенсорах и устройствах записи, преобразования и хранения информации. Как  $LnMnO_3$ , так и  $MeMnO_3$  являются антиферромагнитными диэлектриками, в то время как твердые растворы на их основе  $Ln_{1-x}Me_xMnO_3$  с  $x = 0,2 - 0,4$  при температурах, близких к комнатной, представляют собой вырожденные ферромагнитные полупроводники [1]. Большинство современных исследований направлено на выяснение природы гигантской величины магнитосопротивления и расширение круга составов твердых растворов, обладающих большой величиной этого эффекта и температурой Кюри выше комнатной. Ранее проводились синтез и исследования в основном бинарных твердых растворов, одним из компонентов которых является манганит лантана или редкоземельного элемента, а другим компонентом служит манганит одного из щелочноземельных элементов. В данной работе в состав твердых растворов на основе манганита лантана вводились одновременно ионы стронция и свинца ( $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$  ( $x=0, (0,05), 0,25$ ) и  $La_{0,6}Pb_{0,4-x}Sr_xMnO_3$  ( $x=0, (0,1), 0,4$ )), причем крайние составы ( $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$  и  $La_{0,6}Pb_{0,4}MnO_3$ ) представляли собой бинарные твердые растворы с максимальными для данных замещающих ионов температурами фазовых переходов [2,3].

**Экспериментальная часть.** Синтез образцов твердых растворов  $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$  и  $La_{0,6}Pb_{0,4-x}Sr_xMnO_3$  проводили по керамической технологии

из оксидов  $La_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $PbO$  и карбоната стронция (все марки “ч.д.а.”). Стехиометрические 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). Затем таблетки подвергали термообработке в печи в воздушной атмосфере. Режим термообработки следующий: обезвоживание – 473 K, 1ч, удаление связки – 673 K, 1ч, отжиг – 1373 K, 3ч. С целью получения более плотной и однородной по составу керамики таблетки перемалывали, повторно прессовали и отжигали 2-3 часа при температуре 1473 K. Исследование кристаллической структуры образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Дрон-3 в излучении  $Si_{K\alpha}$ , по результатам которого идентифицировали наличие перовскитной структуры в полученных твердых растворах. Расшифровку рентгенограмм производили с помощью эталонных данных Американской картотеки JCPDS (карточка 37-713). Расчет параметров элементарной ячейки для орторомбической кристаллической структуры проводили 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 удельная намагниченность насыщения в температурном интервале 77 – 400 K. 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). С целью определения электрических свойств образцов были проведены исследования температурной зависимости электропроводности и магнитосопротивления в поле  $H=10$ кЭ. Измерения проводили четырехзондовым методом в интервале температур 275 – 375 K.

**Результаты и их обсуждение.** На рис.1 представлены рассчитанные по результатам рентгенофазового анализа величины параметров элементарной ячейки  $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$  в зависимости от содержания свинца в образцах. Замещение в кристаллической решетке  $LaMnO_3$  ионов лантана ионами стронция с несколько меньшим ионным радиусом, чем  $r_{La^{3+}}$ , может привести к искажению кристаллической структуры и уменьшению межатомных расстояний, что и наблюдается для образца  $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ . Дальнейшее замещение ионов стронция более крупными ионами свинца, наоборот, должно приводить к увеличению межатомных расстояний. Экспериментальное подтверждение этого можно видеть из графика, где при увеличении доли свинца происходит увеличение параметров элементарной ячейки, причем во всех случаях реализуется О-орторомбическая структура ( $a < c/\sqrt{2} < b$ ). Для твердых растворов  $La_{0,6}Pb_{0,4-x}Sr_xMnO_3$  ситуация выглядит противоположным образом. Наибольшие значения межатомных расстояний соответствуют образцу  $La_{0,6}Pb_{0,4}MnO_3$ , а при увеличении содержания стронция параметры элементарной ячейки уменьшаются.

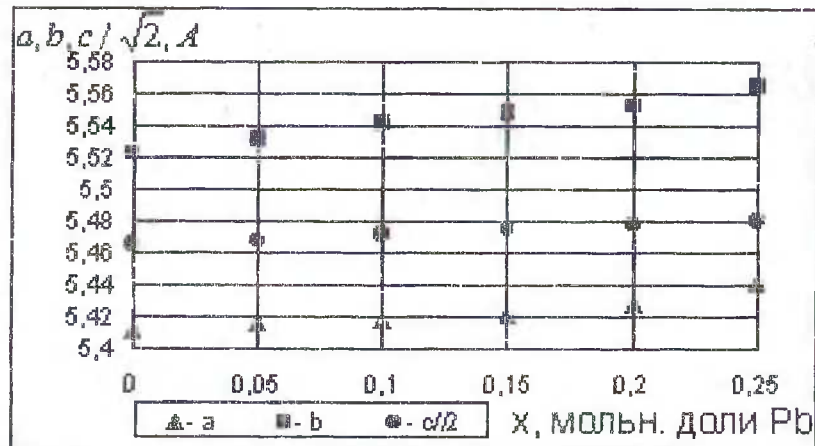


Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки  $La_{0.75}Sr_{0.25-x}Pb_xMnO_3$  от содержания свинца

На рис.2 представлены результаты измерения удельной намагниченности насыщения образцов  $La_{0.75}Sr_{0.25-x}Pb_xMnO_3$  в поле  $H = 5 \text{ кЭ}$ . Как следует из приведенных зависимостей, с увеличением мольной доли свинца величина удельной намагниченности при  $T = 100 \text{ К}$   $\sigma_{100}$  увеличивается, при этом также увеличивается крутизна кривых, а температура Кюри уменьшается от  $383 \text{ К}$  при  $x = 0$  до  $333 \text{ К}$  при  $x = 0,25$ .

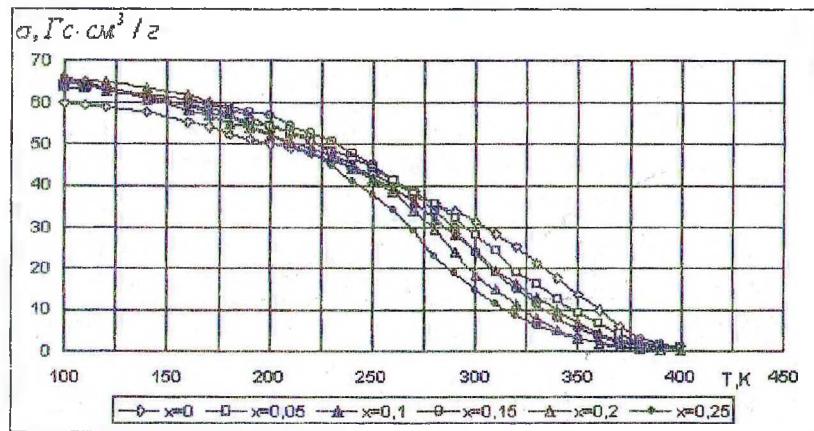
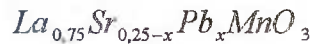


Рис.2. Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения образцов



Аналогичные зависимости для образцов  $La_{0.6}Pb_{0.4-x}Sr_xMnO_3$  приведены на рис. 3. Здесь при увеличении содержания стронция  $\sigma_{100}$  уменьшается, также уменьшается крутизна кривых, однако температура Кюри остается практически неизменной и составляет  $\approx 380 \text{ К}$ .



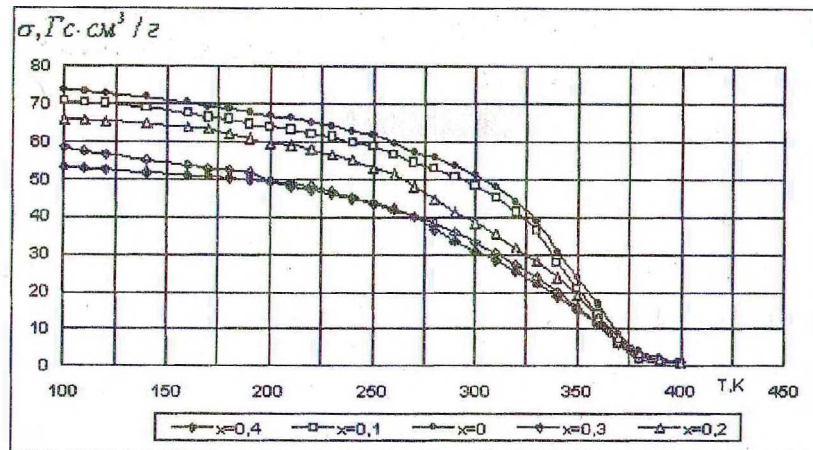
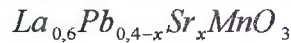


Рис.3. Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения образцов



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. На рис. 4. отражены результаты исследования температурной зависимости электросопротивления образцов  $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$  ( $x = 0,1; 0,15$ ) при отсутствии магнитного поля и в приложенном магнитном поле  $H=10\text{кЭ}$ .

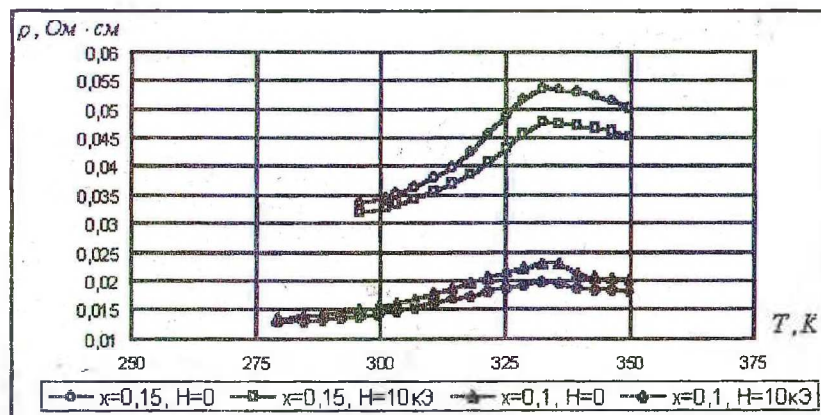


Рис.4. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов  $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$  ( $x = 0,1; 0,15$ ) при отсутствии магнитного поля и в приложенном магнитном поле  $H=10\text{кЭ}$

Для остальных образцов зависимости носят аналогичный характер, изменяются величина удельного сопротивления и температура перехода металл - полупроводник. Величины энергии активации, определенные на полупроводниковых участках температурной зависимости, меняются не сильно при замещении свинцом стронция в твердом растворе  $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$  и составляют порядка  $0,36\text{эВ}$ . 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.

Величина магнитосопротивления, определяемая как  $MR = \Delta\rho/\rho_H = (\rho_H - \rho_0)/\rho_H$  (где  $\rho_0$  и  $\rho_H$  — удельное электросопротивление без поля и в поле  $H$  соответственно) образцов  $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$  ( $x = 0,1, 0,15$ ), представлена на рис. 5.

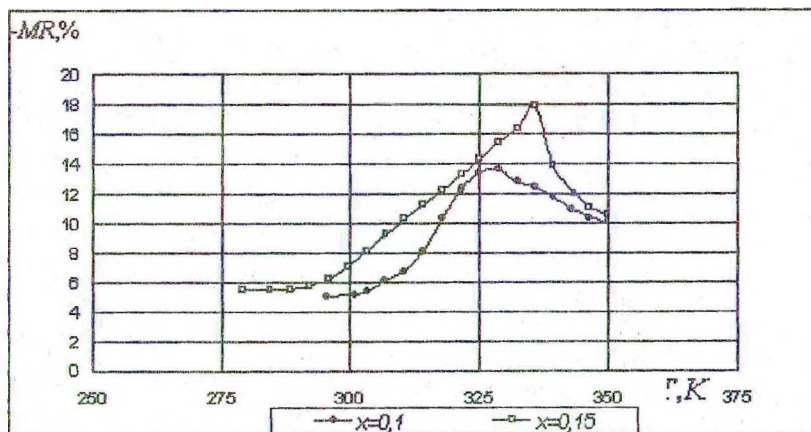


Рис. 5. Температурные зависимости магнитосопротивления образцов  $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$  ( $x = 0,1, 0,15$ ) в поле  $H=10\text{кЭ}$

Относительно невысокая величина магнитосопротивления – 18,2% – объясняется прежде всего малой напряженностью магнитного поля. Температура пика магнитосопротивления во всех случаях практически совпадает с температурой перехода металл – полупроводник и превышает комнатную, что подтверждает правильность выбора составов квазибинарной системы манганитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. Т.166. № 8. 1996. С. 833-858.
2. Мухин А.А., Иванов В.Ю., Травкин В.Д. и др. Магнитные и структурные переходы в  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Фазовая T-X диаграмма // Письма в ЖЭТФ. Т.68. № 4. 1998. С. 331-336.
3. Zhang N., Ding W., Zhong N., etc. Lattice effect on magnetism in CMR manganites  $La_{1-x}Pb_xMnO_3$  // Appl. Phys. A.. V.65. №1. 1999. P. 77-80.