

Баделин Алексей Геннадьевич

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЛАНТАН-СТРОНЦИЕВЫХ МАНГАНИТАХ
С ЗАМЕЩЕНИЕМ МАРГАНЦА $3d^{10}$ -ИОНАМИ (Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+})
И ПРИРОДА КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ИХ СВОЙСТВ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Центре функциональных магнитных материалов (ЦФММ) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Астраханский государственный университет» (ФГБОУ ВО «АГУ»)

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор, директор – научный
руководитель ЦФММ (ФГБОУ ВО «АГУ»)

Карпасюк Владимир Корнильевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор, заведующая лабораторией
Статики и кинетики процессов, ФГБУН
Институт металлургии Уральского
отделения Российской академии наук
(ИМЕТ УрО РАН)

Титова Светлана Геннадьевна

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
Реальной структуры кристаллов, ФГБУН
Институт физики твердого тела Российской
академии наук (ИФТТ РАН)

Успенская Людмила Сергеевна

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет» (ФГБОУ ВО «КГЭУ»)

Защита состоится «26» октября 2017 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.01 при Институте металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН) по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан « » августа 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



В.М. Блинов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

Перовскитоподобные манганиты на основе составов $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\gamma}$ (Ln – редкоземельные элементы, А – щелочноземельные металлы) с замещениями базовых элементов в различных подрешетках образуют обширную группу материалов, относящихся к сильно коррелированным системам. Для них характерно сильное электрон-фононное взаимодействие и тесная взаимосвязь зарядового, спинового и орбитального упорядочений. В манганитах лантан-стронциевой системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\gamma}$ достигнуты наиболее высокие значения намагниченности насыщения и температуры Кюри.

Манганиты характеризуются склонностью к нестехиометрии по кислороду с достаточно обширной областью гомогенности. Содержание замещающих гетеровалентных ионов и кислорода определяет концентрацию ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , а также дефектов нестехиометрии. При этом соотношение различных механизмов зарядовой компенсации во многих случаях является дискуссионным. Двойное обменное взаимодействие между разновалентными ионами марганца является важнейшим механизмом формирования магнитных и транспортных свойств манганитов. Конкурирующее сверхобменное взаимодействие между парамагнитными ионами может быть как антиферромагнитным, так и ферромагнитным в зависимости от структуры кристаллической решетки. В свою очередь, структура решетки определяется межионными расстояниями, валентными углами, проявлениями эффекта Яна-Теллера. Соответственно, изменения состава и температуры вызывают структурные, электронные и магнитные фазовые превращения в манганитах. Для многокомпонентных нестехиометрических манганитов диаграммы состояния не построены, а концентрационные и температурные зависимости электромагнитных параметров изучены недостаточно.

С другой стороны, для перспективных устройств магнитной и спиновой электроники требуются новые функциональные материалы, обладающие сильной взаимосвязью электрических и магнитных характеристик. К таким материалам можно отнести манганиты, обладающие колоссальным магнитосопротивлением, с которым могут сочетаться эффекты гигантской магнитострикции и электрического переключения. Разработки и исследования манганитов интенсивно проводятся во всем мире.

Таким образом, систематические исследования закономерностей фазовых превращений и формирования комплекса функциональных параметров в зависимости от характеристик замещающих марганец ионов и их сочетания, а также от содержания кислорода и дефектов нестехиометрии в новых системах манганитов, представляются актуальными с научной и практической точек зрения.

Работа выполнялась при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009–2010 годы), а также в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (2014-2016 годы, проект № 334).

Цель и задачи работы. Цель настоящей работы – определение влияния замещающих марганец разновалентных ионов на положение фазовых границ «орторомбическая-ромбоэдрическая структуры», «металл-полупроводник» и «ферромагнетик-парамагнетик» в манганитах специально сконструированных систем $\text{La}_{1-c+x}\text{Sr}_{c-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3+\gamma}$, $\text{La}_{1-c-x}\text{Sr}_{c+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{3+\gamma}$, $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3+\gamma}$, $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$ с независимым от « x » содержанием четырехвалентного марганца, а также с согласованным изменением « c », позволяющим получить высокие электромагнитные параметры; установление физических механизмов формирования свойств манганитов предложенных систем и их зависимости от состава и температуры.

Для достижения указанной цели в работе решались следующие основные задачи:

- выбор конкретных составов в системах и синтез экспериментальных образцов манганитов;
- термообработка манганитов в условиях, обеспечивающих получение стехиометрического содержания кислорода;
- изучение зависимости фазового состава и параметров кристаллической решетки от катионного состава и содержания кислорода, определение положения границы концентрационного перехода «орторомбическая – ромбоэдрическая фазы»;
- изучение влияния замещающих марганец элементов на сверхстехиометрический кислород в спеченных образцах;
- измерение зависимостей электрического сопротивления от температуры в магнитном поле и без приложения поля, определение температуры перехода «металл-полупроводник» и величины магнитосопротивления;
- измерение намагниченности, температурной зависимости магнитной проницаемости, определение точки Кюри;
- анализ соотношения характеристик манганитов системы $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$ как твердых растворов, компонентами которых являются Zn- и Ge-замещенные манганиты, с характеристиками этих компонентов, а также с параметрами манганитов с изовалентным замещением марганца ионами Ga^{3+} ;
- анализ взаимосвязи структурных и электромагнитных характеристик манганитов с учетом роли кулоновского взаимодействия, стерических и размерных факторов, дефектов нестехиометрии, различных механизмов зарядовой компенсации в формировании их структуры и свойств.

Научная новизна работы. Предложены новые системы манганитов с независимой от содержания замещающих марганец разновалентных элементов концентрацией ионов Mn^{4+} , а также с ее линейным повышением при увеличении содержания заместителей.

Впервые систематически исследованы структурные, электронные и магнитные фазовые переходы в новых системах манганитов при различном содержании кислорода.

Установлено, что замещение марганца германием, галлием и комбинацией ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) смещает границу концентрационного фазового перехода «орторомбическая-ромбоэдрическая структуры» в область более низких концентраций ионов Mn^{4+} , а цинком – более высоких концентраций, при этом избыточное содержание кислорода способствует формированию ромбоэдрической фазы. В цинк-содержащем манганите обнаружен температурный переход, управляемый магнитным полем, проявляющийся в скачкообразном изменении сопротивления. Изучено образование ян-теллеровских фаз O' в манганитах некоторых Zn-содержащих составов после восстановительного отжига.

Найдено, что введение цинка или германия повышает сверхстехиометрическое содержание кислорода, а галлия или комбинации ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) – понижает.

У ряда образцов манганитов с высоким содержанием ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) объем элементарной ячейки после восстановительного отжига уменьшился, а магнитные параметры существенно не изменились, что может быть объяснено только с учетом возникновения однозарядных ионов кислорода.

Установлено, что в составах с замещением марганца комбинацией ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$), эквивалентным, с точки зрения зарядовой компенсации, замещению галлием, температура фазового перехода «металл-полупроводник», точка Кюри и намагниченность насыщения выше. Энергия активации проводимости в ряде случаев ниже, чем в аналогичных Ga-содержащих составах, в то время как средний ионный радиус комбинации больше ионного радиуса галлия.

Манганиты с ромбоэдрической структурой могут проявлять полупроводниковый характер зависимости сопротивления от температуры даже при достаточно больших значениях концентрации ионов Mn^{4+} .

Показано, что ширина температурного интервала перехода «ферромагнетик-парамагнетик» (ΔT) в исходных образцах увеличивается с повышением содержания Ga и ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$), а с возрастанием концентрации ионов Mn^{4+} может изменяться немонотонно. Величина ΔT существенно меньше у (ZnGe)-замещенных манганитов. После отжига интервал перехода становится значительно уже, чем у исходных образцов.

Практическая значимость. Показана возможность повышения точки Кюри, намагниченности, температуры перехода «металл-полупроводник» в системе (Zn,Ge)-составов с согласованным увеличением содержания стронция.

Получены манганиты с высоким магнитосопротивлением в сравнительно слабых полях, в том числе незначительно изменяющимся в области комнатных температур, что представляет интерес для создания датчиков магнитного поля. Некоторые составы были использованы в экспериментальных образцах сенсоров (ведущий разработчик – А.М. Смирнов, ФГБОУ ВО «АГУ»).

Установленные закономерности могут быть использованы для дальнейшего поиска составов и управления технологическими процессами синтеза новых материалов с необходимыми перспективными техническими параметрами.

На защиту выносятся:

- полученные данные о влиянии состава манганитов на положение фазовой границы «орторомбическая-ромбоэдрическая структуры», на температуру Кюри и

ширину температурного интервала фазового превращения «ферромагнетик-парамагнетик», на положение границ перехода «металл-полупроводник», энергию активации проводимости;

- положения о влиянии содержания кислорода на фазовые превращения в манганитах и их свойства;

- установленные закономерности влияния замещающих марганец ионов на содержание кислорода в спеченных образцах;

- представления о природе и механизмах влияния замещающих марганец ионов, их пространственного распределения, образования кластеров на структурные, электрические и магнитные характеристики манганитов;

- данные о высоких значениях колоссального магнитосопротивления и представления об их практическом применении.

Личный вклад диссертанта. Автором самостоятельно осуществлен синтез образцов, проведены измерения электромагнитных характеристик, выполнена обработка всех экспериментальных результатов, рассчитано сверхстехиометрическое содержание кислорода с выводом расчетных формул. Получение рентгенографических данных, их первичная обработка были проведены С.Х. Эстемировой. Электронно-микроскопические изображения были получены А.А. Панкратовым. Обобщение результатов и формулирование выводов проводились совместно с научным руководителем. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в защищаемых положениях и выводах.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены и обсуждены на Международной Казахстанско-Российско-Японской научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Волгоград, 2009); Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (Москва, 2009; Астрахань, 2012); Joint European Magnetic Symposia (Krakow, Poland, 2010; Parma, Italy, 2012; Glasgow, UK, 2016); The European Conference «Physics of Magnetism» (Poznań, Poland, 2011, 2014); The 5th Seeheim Conference on Magnetism (Frankfurt, Germany, 2013); Moscow International Symposium on Magnetism (Moscow, 2014); The International Conference «Spin physics, spin chemistry and spin technology» (St. Petersburg, 2015); 20th International Conference on Magnetism (Barcelona, 2015); XVII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 15-22 ноября 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 22 печатные работы, в том числе: 3 статьи в российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 5 статей в зарубежных рецензируемых журналах, 14 публикаций в сборниках материалов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций. В конце автореферата приведён список публикаций в рецензируемых журналах.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитированной литературы, приложения. Работа содержит 110 страниц, включая 39 рисунков, 16 таблиц, список литературы из 111 названий.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, обозначены научная новизна и практическая ценность результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и публикациях по теме диссертации.

Первая глава является постановочной и содержит анализ современного состояния вопросов, с которыми связаны цель и задачи диссертации. Рассмотрены современные представления о зависимости структурных, магнитных и электрических характеристик манганитов от валентного и спинового состояния ионов, их взаимодействия и распределения, о роли стерических и размерных факторов, дефектов нестехиометрии, о механизмах зарядовой компенсации. Особое внимание уделено данным о фазовых превращениях и об изменении свойств лантан-стронциевых манганитов в результате введения в подрешетку марганца разновалентных ионов (цинка, галлия, германия), комбинации двух- и четырехвалентных ионов (т.е. акцепторов и доноров), а также вследствие отклонения содержания кислорода от стехиометрического.

Фундаментальные проблемы соотношения различных видов упорядочения (зарядового, орбитального, спинового) и конкурирующих взаимодействий, отвечающих за магнитные и транспортные свойства манганитов, тесно связаны с механизмами зарядовой компенсации при введении иновалентных примесей и содержанием кислорода. Разрушая или модифицируя связи между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} и изменяя их концентрации, замещающие катионы и дефекты нестехиометрии обуславливают существенное изменение обменных взаимодействий, магнитного упорядочения и фазового состава манганитов, приводят к формированию неоднородностей, изменяют зонный спектр и концентрацию носителей заряда, вероятность их переноса, тип проводимости.

Оксидные твердые растворы лантан-стронциевой системы $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\gamma}$, синтезированные на воздухе при температурах 900-1200°C, характеризуются избыточным содержанием кислорода ($\gamma > 0$). Эти манганиты при $x < 0.5$ обладают проводимостью р-типа, но концентрация дырок, их локализация и подвижность являются дискуссионными вопросами. Зарядовая компенсация при введении в манганиты двухвалентных ионов может осуществляться с помощью следующих механизмов: 1) переход $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$; 2) образование анионных вакансий; 3) возникновение однозарядных ионов кислорода. В последнем случае дырки могут быть отнесены к кислородному типу, возбуждение пары электрон-дырка означает переход заряда с р-уровня кислорода на d-уровень марганца. Этот механизм в литературе упоминается, но применительно к манганитам детально не анализируется, а экспериментальные данные практически отсутствуют, хотя существование однозарядных ионов кислорода в родственных по структуре купратах, а также феррогранатах, можно считать доказанным. При введении четырехвалентных ионов возможно: понижение степени окисления марганца или других ионов переменной валентности; образование катионных вакансий.

Образование фазового расслоения, структурных и магнитных неоднородностей связано с кулоновским и обменными взаимодействиями ионов и дефектов,

размерным несоответствием компонентов и результирующими механическими напряжениями.

Исходя из актуальности решения проблем, указанных во введении, на основании анализа литературных данных и результатов собственных предварительных исследований влияния замещающих марганец ионов на структуру и свойства многокомпонентных манганитов, были поставлены конкретные задачи настоящей работы, приведенные выше.

Вторая глава содержит сведения об экспериментальных образцах манганитов специально сконструированных систем, описание условий их синтеза, методов экспериментального и теоретического исследования.

В качестве базовой принята лантан-стронциевая система, в которой достигаются высокие значения намагниченности насыщения и точки Кюри. Ионы Ga^{3+} , Zn^{2+} , Ge^{4+} имеют электронную конфигурацию $3d^{10}$ и не обладают собственным спиновым моментом. Введение равных количеств Zn^{2+} , Ge^{4+} с точки зрения зарядовой компенсации «эквивалентно» замещению марганца трехвалентным Ga^{3+} , однако пространственное распределение этих ионов, конечно, совершенно различное.

«Средний радиус» комбинации ($Zn^{2+}_{0.5}Ge^{4+}_{0.5}$) равен 0.635 \AA , что превышает радиус иона галлия (0.62 \AA), но меньше радиуса иона Mn^{3+} в октаэдрической координации (0.645 \AA).

В работе синтезированы и исследованы керамические манганиты систем $La^{3+}_{1-c+x}Sr^{2+}_{c-x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Zn^{2+}_xO_{3+\gamma}$, $La^{3+}_{1-c-x}Sr^{2+}_{c+x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Ge^{4+}_xO_{3+\gamma}$, $La^{3+}_{1-c}Sr^{2+}_cMn^{3+}_{1-x-c-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Ga^{3+}_xO_{3+\gamma}$, $La^{3+}_{1-c}Sr^{2+}_cMn^{3+}_{1-x-c-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}(Zn^{2+}_{0.5}Ge^{4+}_{0.5})_xO_{3+\gamma}$, в которых содержание четырехвалентного марганца (c) не зависит от содержания замещающих марганец ионов (x). Значения « c » выбирались таким образом, чтобы содержание ионов Mn^{4+} составляло 0.15, 0.17, 0.19 формульных единиц (ф.е.), т.е. находилось вблизи значения 0.175, определяющего границу «орторомбическая – ромбоэдрическая фазы» на классической фазовой диаграмме системы $La_{1-a}Sr_aMnO_3$, а также в области ромбоэдрической металлической фазы (от 0.20 до 0.35 ф.е.). Величина « x » варьировалась в области 0.025-0.150 ф.е.

Кроме того, спроектированы системы составов, в которых содержание стронция согласовано с изменением концентрации замещающих марганец ионов (x), так чтобы при стехиометрическом содержании кислорода ($\gamma = 0$) количество ионов Mn^{4+} увеличивалось по линейному закону ($c + x$) с целью получения высоких электромагнитных параметров: $La^{3+}_{1-c-x}Sr^{2+}_{c+x}Mn^{3+}_{1-c-2x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+x+2\gamma}Me_xO_{3+\gamma}$, где $Me = Ga^{3+}$ или $(Me^{2+}_{0.5}Me^{4+}_{0.5})$. Значения « c » и « x » были выбраны следующим образом: $c = 0.2$, $x = 0.05, 0.10, 0.15$.

Манганиты выбранных составов синтезировали по керамической технологии. Спекание осуществлялось при 1473 K на воздухе, время изотермической выдержки составляло 10 часов. Охлаждение образцов происходило вместе с печью.

Реализованная технология позволила получать достаточно плотные образцы с размерами зерен в несколько мкм (Рис. 1).

Для достижения стехиометрического содержания кислорода спеченные образцы отжигались при температуре 1223 K и парциальном давлении кислорода в газовой фазе $P_{O_2} = 10^{-1} \text{ Па}$ в течение 96 часов.

Для определения структурных характеристик поликристаллические образцы манганитов подвергались рентгенографическому анализу в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Съемка дифрактограмм и обработка полученных данных выполнена к.х.н., ст.н.с. Эстемировой С.Х. (ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург), которой автор признателен за оказанную помощь. Погрешность определения параметров решетки не превышала 0.0005 \AA . Изучались концентрационные фазовые переходы «ромбоэдрическая-орторомбическая структуры», т.е. в зависимости от катионного состава и содержания кислорода манганиты могли обладать однофазной ромбоэдрической структурой (пространственная группа $R\bar{3}c$), орторомбической структурой (пространственная группа $Pnma$) или смесью ромбоэдрической и орторомбической фаз (Рис. 2).

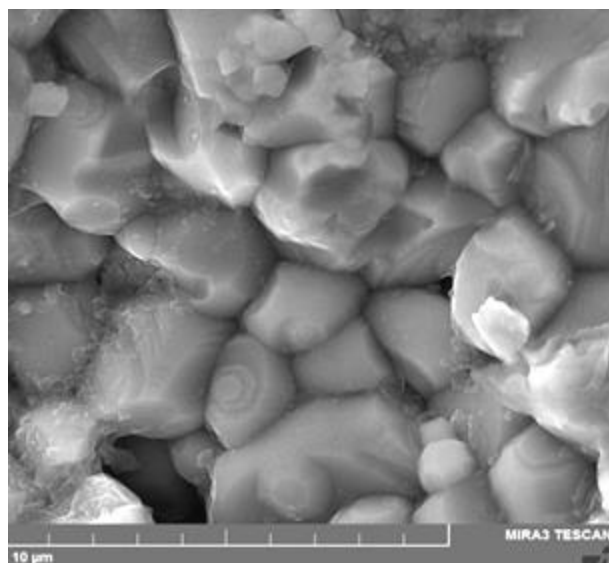


Рисунок 1 – Микроструктура образца манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.1}\text{O}_3$ (снимок получен А.А. Панкратовым, ИВТЭ УрО РАН)

Кроме того, определялись различные модификации орторомбических фаз по соотношению параметров решетки a, b, c .

Удельная намагниченность (σ) измерялась в поле 5600 Э баллистическим методом. Погрешность измерения σ_s не превышала $\pm 2\%$ при надежности 0.92 .

Магнитную проницаемость измеряли индукционным методом на частоте 98.6 кГц в диапазоне температур от 80 до 400 К . По точке, в которой производная проницаемости по температуре максимальна, определялось значение температуры Кюри (T_c).

Измерения магнитосопротивления (MR) осуществлялись в поперечном магнитном поле напряженностью 9.2 кЭ в диапазоне температур от 77 до 300 К . В качестве контактов использовались медные электроды, нанесенные методом термического напыления в вакууме. Температура перехода «металл-полупроводник» (T_{ms}) определялась как точка, соответствующая пику сопротивления. Величина магнитосопротивления вычислялась по формуле:

$MR = [(\rho_H - \rho_0) / \rho_H] \times 100\%$, где ρ_H – электросопротивление в поле H , ρ_0 – электросопротивление при $H = 0$.

Оценка содержания сверхстехиометрического кислорода (γ) в спеченных образцах осуществлялось по изменению объема (ΔV) элементарной ячейки манганитов после отжига, приводящего величину γ к нулю. Для этого методом Пуа,

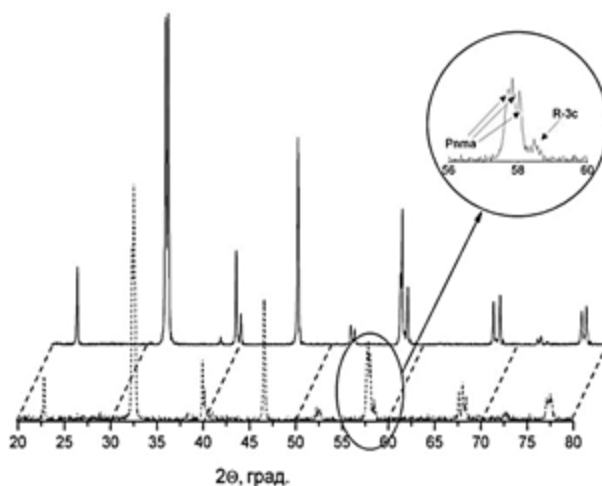
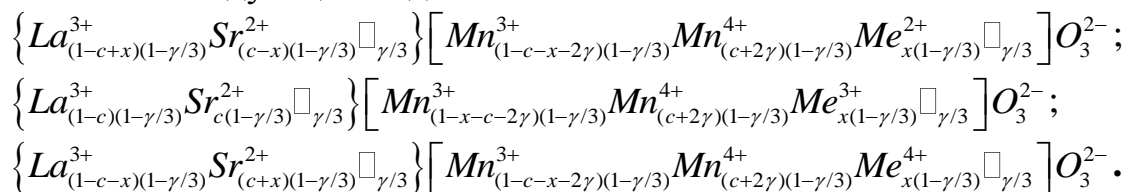


Рисунок 2 – Дифрактограммы исходного однофазного (—) и восстановленного со смесью фаз (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{0.850}\text{Sr}_{0.150}\text{Mn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}_3$

модифицированным Кеслером, с использованием известных значений эффективных характеристических расстояний катион-анион вычислялись зависимости $\Delta v(\gamma)$ с учетом катионных вакансий, которые считались распределенными равномерно по обоим подрешеткам. В соответствии с этим структурные формулы были представлены в следующем виде:



Фактор толерантности Гольдшмидта, с величиной которого связаны орторомбические и ромбоэдрические искажения перовскитной структуры, а также подвижность зарядов и другие свойства допированных манганитов, вычислялся для стехиометрических составов.

Третья глава посвящена изучению и сопоставлению положения фазовых границ «орторомбическая-ромбоэдрическая структура» и параметров кристаллической решетки лантан-стронциевых манганитов с замещением марганца цинком, галлием, германием и комбинацией ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$), а также определению содержания сверхстехиометрического кислорода в спеченных образцах.

Полученные результаты для манганитов системы $La^{3+}_{1-c+x}Sr^{2+}_{c-x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Zn^{2+}_xO_{3+\gamma}$ (Табл. 1) показывают, что с увеличением « x » фазовая граница «орторомбическая-ромбоэдрическая структуры» сдвигается в область более высоких значений « c » (0.20-0.21 ф.е) по сравнению с граничным значением для La-Sr системы без замещения марганца (т.е. при $x = 0$). В стехиометрических (отожженных) образцах переход возникает при значении фактора толерантности 0.965-0.966.

Таблица 1 – Фазовый состав и объем элементарной ячейки (на ф.е.) образцов манганитов $La^{3+}_{1-c+x}Sr^{2+}_{c-x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Zn^{2+}_xO_{3+\gamma}$

Химический состав		Фазовый состав		$v, \text{Å}^3$	
c	x	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига
0.15	0.075	$Pnma$	$Pnma$	59.170 (44)	59.727 (37)
	0.100	$Pnma$	$Pnma$	59.122 (23)	59.767 (23)
0.17	0.075	$R\bar{3}c$	$Pnma$	58.961 (35)	59.532 (49)
	0.100	$Pnma$	$Pnma$	59.116 (22)	59.674 (22)
0.19	0.060	$R\bar{3}c$	$Pnma + R\bar{3}c$ (следы)	58.793 (11)	59.321 (10)
	0.075	$R\bar{3}c$	$Pnma$	58.923 (31)	59.456 (46)
	0.100	$Pnma$	$Pnma$	59.515 (22)	59.770 (10)
0.21	0.075	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.881 (36)	59.062 (42)
0.35	0.030	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.529 (82)	58.563 (79)
	0.050	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.640 (74)	58.688 (75)

Избыточное содержание кислорода ($\gamma > 0$), которым обладают синтезированные образцы до отжига, способствует поддержанию существования ромбоэдрической фазы в составах с высоким содержанием замещающих марганец ионов Zn^{2+} . При этом с увеличением содержания цинка величина γ в исследованных манганитах

возрастает (при фиксированных «с»), а с увеличением «с» при фиксированных «х» – уменьшается. Максимальная величина $\gamma = 0.057 \pm 0.003$ достигается у образца с $c = 0.15$, $x = 0.100$, а минимальная значимая величина ($\gamma = 0.016 \pm 0.005$) найдена у образца с $c = 0.21$, $x = 0.075$. При $c = 0.35$ $\gamma = 0.00$ в пределах погрешности определения.

После восстановительного отжига в манганитах составов $c = 0.17$, $x = 0.075$ и $c = 0.19$, $x = 0.100$ образовались орторомбические ян-теллеровские фазы O', что может быть связано с уменьшением содержания катионных вакансий, разбавляющих подрешетку ионов Mn^{3+} , и увеличением концентрации последних. В то же время, ян-теллеровские искажения в орторомбической фазе возникли и в составе с наибольшим содержанием ионов ($Zn^{2+} + Mn^{4+}$) (составляющим 0.29 ф.е.), замещающих марганец Mn^{3+} , в отличие от состава, где содержание «разбавляющих» ионов минимально (0.225 ф.е.) при одинаковом содержании цинка. Можно предположить, что при длительном отжиге происходит образование кластеров, содержащих эти ионы, а в матричной фазе степень разбавления подрешетки ионов Mn^{3+} вследствие этого уменьшается.

Все исследованные манганиты системы $La^{3+}_{1-c-x}Sr^{2+}_{c+x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Ge^{4+}_xO_{3+\gamma}$ при $c = 0.15, 17$, $x = 0.075$ и при $c = 0.19$, $0.025 \leq x \leq 0.125$ имеют ромбоэдрическую структуру (Табл. 2). Это свидетельствует о том, что замещение марганца германием приводит к смещению фазовой границы «орторомбическая-ромбоэдрическая структуры» в область значений концентрации ионов Mn^{4+} $c < 0.15$, по крайней мере, при $x \geq 0.075$ даже в стехиометрических образцах. Фактор толерантности $t \geq 0.972$, что превышает значения 0.965-0.966, при которых имеет место концентрационный фазовый переход в цинк-содержащих манганитах.

Таблица 2 – Фазовый состав и объем элементарной ячейки (на ф.е.) образцов манганитов $La^{3+}_{1-c-x}Sr^{2+}_{c+x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Ge^{4+}_xO_{3+\gamma}$

Химический состав		Фазовый состав		$v, \text{Å}^3$	
c	x	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига
0.15	0.075	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.772 (11)	58.993 (18)
0.17	0.075	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.713 (4)	58.825 (14)
0.19	0.025	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.785 (10)	58.785 (10)
	0.050	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.727 (6)	58.727 (7)
	0.075	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.639 (4)	58.640 (14)
	0.100	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.533 (4)	58.602 (14)
	0.125	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.413 (4)	58.503 (13)

Оценочные значения γ , рассчитанные по величине приращения объема элементарной ячейки после отжига, с увеличением содержания германия возрастают (при фиксированном «с»), а с увеличением «с» – снижаются, подобно тому, как это имеет место в системе $La_{1-c}Sr_cMnO_3$ при повышении содержания стронция. В целом можно заключить, что введение германия гораздо менее эффективно повышает сверхстехиометрическое содержание кислорода ($\gamma \leq 0.020 \pm 0.002$), чем введение цинка при одинаковом значении «с». При этом, однако, следует учесть, что в этом случае манганиты имеют большее содержание стронция.

В манганитах системы $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+}_c\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Me}^{3+}_x\text{O}_{3+\gamma}$ (Me = Ga, $(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$) замещение марганца галлием и парой (Zn,Ge) расширяет область существования ромбоэдрической фазы в область меньших значений «с» (Табл. 3): при содержании Ga 0.15 ф.е. положение границы между ромбоэдрической и орторомбической фазами в отожженных (стехиометрических) манганитах практически совпадает со значением $c = 0.15$, а при таком же содержании комбинации $(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ граница располагается выше – в области значений «с» около 0.16 ф.е. Ромбоэдрическая структура устойчиво реализуется в стехиометрических манганитах обеих систем при $t \geq 0.969$.

Таблица 3 – Фазовый состав и объем элементарной ячейки (на ф.е.) образцов манганитов $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+}_c\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Me}^{3+}_x\text{O}_{3+\gamma}$

Химический состав			Фазовый состав		v, Å ³	
c	x	Me	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига
0.15	0.025	Ga	$R\bar{3}c$	$Pnma$	58.869 (16)	59.260 (30)
	0.075	Ga	$R\bar{3}c$	$Pnma$	58.735 (8)	59.296 (26)
		$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$ (~70%) $Pnma$ (~30%)	$Pnma$	59.066 (11) 59.098 (25)	59.337 (12)
	0.150	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c + Pnma$ (следы)	58.987 (16)	59.183 (6)
$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$		$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c + Pnma$ (~20%)	59.095 (5)	59.124 (8)	
0.17	0.050	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.798 (10)	58.939 (25)
		$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.836 (28)	59.154 (17)
	0.075	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.752 (10)	59.091 (7)
		$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	59.032 (9)	59.124 (13)
	0.100	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.722 (17)	58.946 (26)
		$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.937 (6)	59.128 (1)
0.150	$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	59.027 (7)	59.015 (6)	
0.19	0.050	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.763 (11)	58.936 (19)
		$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.851 (8)	59.062 (5)
	0.075	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.741 (6)	58.968 (8)
		$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.930 (7)	59.083 (6)
	0.100	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.843 (10)	58.901 (26)
		$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.957 (6)	59.031 (1)
0.150	$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.976 (11)	58.945 (5)	
0.25	0.050	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.736 (12)	58.737 (7)
		$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.549 (30)	58.562 (31)
0.30	0.100	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.501 (28)	58.475 (16)
		$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.384 (31)	58.405 (31)
0.35	0.050	$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.129 (41)	58.186 (49)
	0.100	$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.181 (39)	58.181 (39)
	0.150	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.283 (18)	58.292 (32)
		$(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.272 (36)	58.214 (39)

Сверхстехиометрический кислород, как и в вышерассмотренных системах, способствует поддержанию ромбоэдрической фазы: так, исходные Ga-замещенные манганиты при $c = 0.15$ являются ромбоэдрическими уже при $x \geq 0.025$, а цинк-германиевые – при $x > 0.075$ (Табл. 3). Такое различие манганитов рассматриваемых систем можно объяснить, приняв во внимание, что, как показано выше, ионы Zn^{2+}

стабилизируют орторомбическую фазу, а Ge^{4+} – ромбоэдрическую, поэтому введение комбинации $\text{Zn}^{2+} + \text{Ge}^{4+}$ вызвало фазовое расслоение в образцах при $c = 0.15$, $x = 0.075$.

Анализ рентгеноструктурных данных манганитов, в которых было выявлено существование орторомбических фаз (у всех таких образцов $c = 0.15$), показал, что при не очень высоком содержании замещающих марганец элементов ($x \leq 0.125$) реализуется симметрия типа O ($a < c/\sqrt{2} < b$). При $x = 0.15$ в отоженных образцах образуются ян-теллеровские фазы с симметрией O' ($c/\sqrt{2} < a \leq b$), причем в (Zn, Ge) -манганите симметрия близка к псевдокубической O^* : $c/\sqrt{2} \approx a \approx b$. На первый взгляд, такое изменение симметрии представляется странным, поскольку замещающие марганец элементы должны бы были «разбавлять» подрешетку ян-теллеровских ионов Mn^{3+} . Однако, учитывая кулоновское взаимодействие, можно предположить, что ионы Ga^{3+} (или Zn^{2+}) образуют кластеры с ионами Mn^{4+} , концентрация которых равна 0.15 ф.е., а концентрация ионов Ge^{4+} , которые могут разбавлять подрешетку трехвалентного марганца, в 2 раза меньше.

Зависимость объема элементарной ячейки от содержания замещающих марганец элементов и стронция проявляет тенденцию к снижению v с возрастанием « x » и « c » вследствие того, что ионные радиусы Ga^{3+} и комбинации $(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ меньше радиуса Mn^{3+} , а ионы Sr^{2+} индуцируют появление Mn^{4+} (ионный радиус 0.53 Å). Однако в ряде случаев имеют место отклонения от монотонной зависимости, поскольку значения « x » и « c » влияют на содержание кислорода, что, в свою очередь, приводит к изменению концентрации катионных вакансий и соотношения концентраций разновалентных ионов марганца. В тех отоженных образцах, объем элементарной ячейки которых меньше, чем у исходных, не исключено возникновение анионных вакансий или однозарядных ионов кислорода. Поскольку отжиг не привел к существенным изменениям магнитных параметров, наиболее вероятной представляется вторая версия.

Сверхстехиометрическое содержание кислорода в исследованных исходных образцах манганитов снижается с увеличением концентрации Ga и комбинации $(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$, так же, как и концентрации стронция. В составах, содержащих $(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$, максимальное значение $\gamma = 0.029 \pm 0.003$, а в Ga-содержащих манганитах максимальная величина γ составляет 0.016 ± 0.002 .

Интересно отметить, что зависимость величины γ от содержания замещающих марганец элементов в манганитах данных систем качественно отличается от таковой в Zn- и Ge-замещенных манганитах.

Для манганитов системы $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$ как твердых растворов, компонентами которых являются Zn- и Ge-замещенные манганиты, не выполняется правило аддитивного сложения объемов элементарной ячейки Зена-Ретгерса: для исходных образцов полусумма объемов компонентов меньше объема раствора. У отоженных образцов это различие существенно меньше. Эти результаты можно связать с различием зависимости величины γ от содержания замещающих марганец элементов в манганитах рассматриваемых систем.

В четвертой главе изучены закономерности и механизмы влияния замещающих марганец катионов и дефектов нестехиометрии на положение фазовых

границ «металл-полупроводник», «ферромагнетик-парамагнетик» и электромагнитные свойства манганитов, в том числе, на магнитосопротивление.

Все исходные и отожженные образцы манганитов системы $\text{La}^{3+}_{1-c+x}\text{Sr}^{2+}_{c-x}\text{Mn}^{3+}_{1-c-x-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Zn}^{2+}_x\text{O}_{3+\gamma}$ при $c = 0.15, 0.17, 0.19$ и $x \geq 0.025$ в исследованном интервале температур (100-300 К) обладают полупроводниковым типом проводимости.

При $c = 0.35$ все составы с $x \leq 0.06$ характеризуются наличием на температурных зависимостях сопротивления максимума, соответствующего переходу от металлического типа проводимости к полупроводниковому (Рис. 3), причем с увеличением « x » положение максимума смещается в сторону более низких температур и более высоких значений сопротивления.

Зависимость температуры перехода «металл-полупроводник» (T_{ms}) от состава манганитов и воздействия магнитным полем показана на рисунке 4.

Магнитное поле повышает температуру перехода T_{ms} , что особенно заметно при больших значениях « x ».

После отжига T_{ms} имеет слабую тенденцию к повышению, а сопротивление в максимуме $R(T)$ значительно возрастает. Такие изменения связаны с усилением ферромагнитных обменных взаимодействий за счет уменьшения содержания катионных вакансий, увеличением среднего магнитного момента ионов марганца, но снижением при этом концентрации свободных носителей заряда.

В образце с содержанием цинка $x = 0.075$ и $c = 0.17$ наблюдались скачки сопротивления при температурах 231 К в отсутствие поля и при 196 К в магнитном поле (Рис. 5). Возникновение этих скачков при повышении температуры связано с переходом «орторомбическая-ромбоэдрическая фазы», зависящим от магнитного поля.

У всех исследованных манганитов с чисто полупроводниковыми свойствами в интервале температур от 110 до 285 К температурная зависимость сопротивления имеет активационный характер. Зависимость энергии активации (E_a) исходных образцов от параметра « c » является немонотонной. Это объясняется влиянием

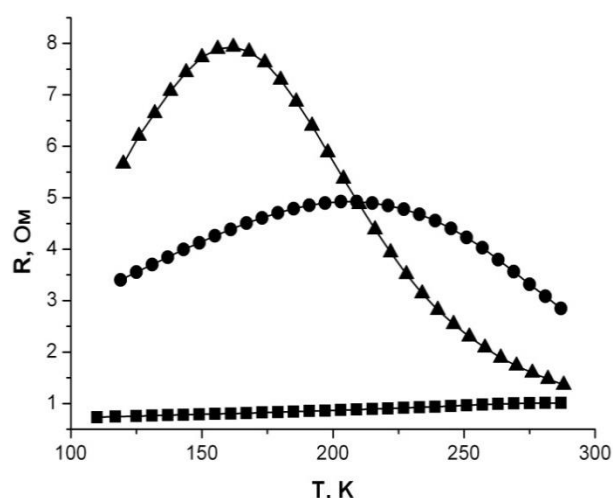


Рисунок 3 – Температурные зависимости сопротивления манганитов системы $\text{La}^{3+}_{1-c+x}\text{Sr}^{2+}_{c-x}\text{Mn}^{3+}_{1-c-x-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Zn}^{2+}_x\text{O}_{3+\gamma}$ ($c=0.35$; ■ – $x=0.01$, ● – $x=0.03$, ▲ – $x=0.06$)

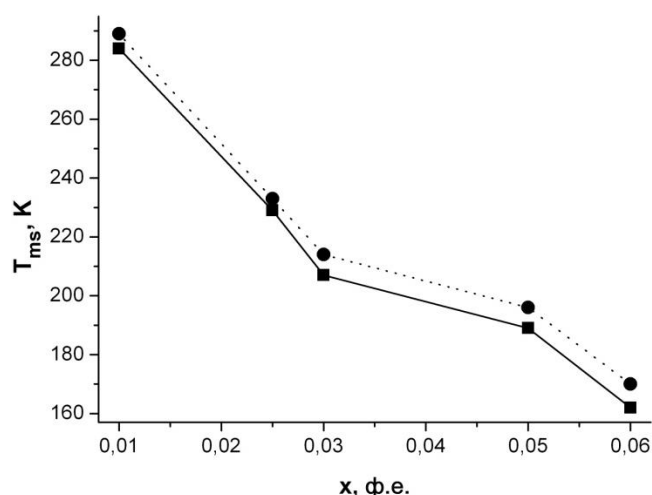


Рисунок 4 – Зависимость температуры перехода «металл-полупроводник» манганитов системы $\text{La}^{3+}_{1-c+x}\text{Sr}^{2+}_{c-x}\text{Mn}^{3+}_{1-c-x-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Zn}^{2+}_x\text{O}_{3+\gamma}$ от содержания цинка при $c=0.35$: ■ – в отсутствие магнитного поля; ● – в магнитном поле 9.2 кЭ

конкурирующих факторов: уменьшением объема элементарной ячейки с увеличением «с» (соответственно, увеличением концентрации ионов Mn^{4+}) и снижением при этом содержания кислорода, которое, однако, увеличивается с возрастанием концентрации цинка. Кроме того, имеет место изменение симметрии кристаллической решетки.

После отжига энергия активации возрастает, а ее зависимость от состава становится более простой: величина E_a возрастает с содержанием цинка и снижается с увеличением «с» от 0.15 до 0.11 эВ при $x = 0.100$.

В системе $La^{3+}_{1-c-x}Sr^{2+}_{c+x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Ge^{4+}_xO_{3+\gamma}$ манганиты всех исследованных составов в интервале температур 100-300 К проявляют переход «металл-полупроводник», за исключением отожженного образца манганита с концентрациями ионов $c = 0.15$, $x = 0.075$.

Зависимости температуры перехода от состава, воздействия магнитного поля, а также влияние отжига на T_{ms} , показаны на рисунке 6. Температура перехода у исходных образцов понижается с увеличением содержания германия. В отличие от Zn-содержащих манганитов, отжиг приводит к существенному снижению T_{ms} , но сопротивление так же возрастает.

В то же время, как показано далее, точка Кюри этих манганитов несколько повышается, а намагниченность уменьшается.

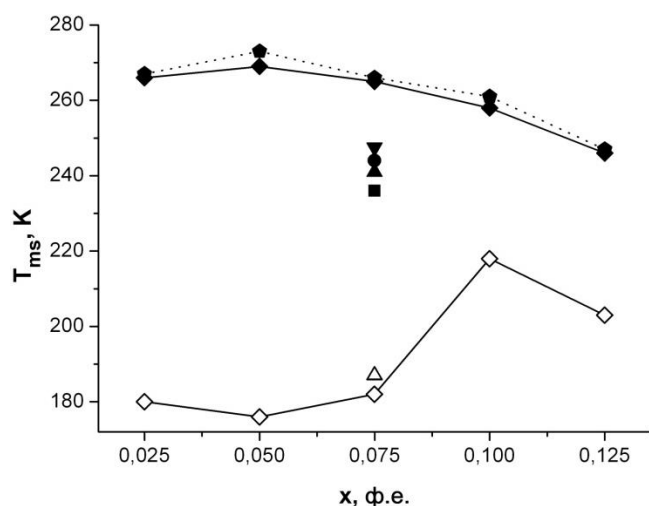


Рисунок 6 – Температура перехода «металл-полупроводник» исходных и отожженных образцов манганитов системы $La^{3+}_{1-c-x}Sr^{2+}_{c+x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Ge^{4+}_xO_{3+\gamma}$ в отсутствие воздействия магнитного поля и в магнитном поле (9.2 кЭ):

- – $c=0.15$ (без поля, исх.),
- – $c=0.15$ (в поле, исх.),
- ▲ – $c=0.17$ (без поля, исх.),
- ▼ – $c=0.17$ (в поле, исх.),
- △ – $c=0.17$ (без поля, отож.),
- ◆ – $c=0.19$ (без поля, исх.),
- ◆ – $c=0.19$ (в поле, исх.),
- ◇ – $c=0.19$ (без поля, отож.)

Такие изменения параметров манганитов данной системы можно объяснить тем, что в результате отжига при температуре значительно более низкой, чем температура спекания, возникает (или усиливается) магнитопримесное разделение фаз: примесные ионы собираются в определенных областях вместе с порожденными ими носителями заряда, упорядочивающимися ферромагнитно. В данном случае, это ионы Sr^{2+} и Mn^{4+} , связанные двойным обменным взаимодействием с Mn^{3+} . Ионы

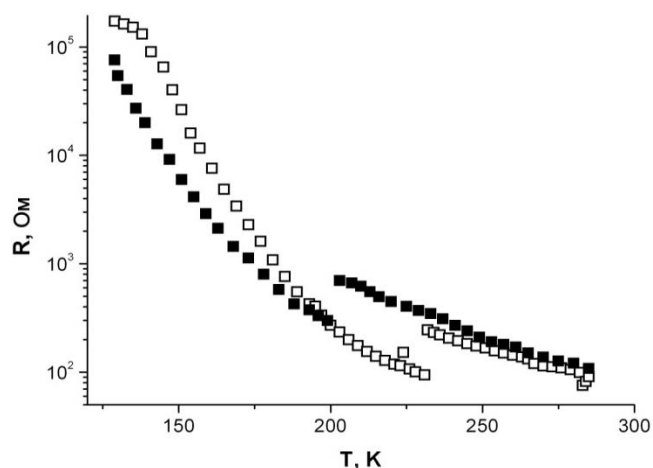


Рисунок 5 – Температурные зависимости сопротивления в отсутствие магнитного поля (□) и в магнитном поле 9.2 кЭ (■) манганита $La_{0.905}Sr_{0.095}Mn_{0.925}Zn_{0.075}O_{3+\gamma}$

Ge^{4+} , разбавляющие подрешетку ионов Mn^{3+} и отталкивающие ионы Mn^{4+} , способствуют локализации последних. Важное значение имеет равенство ионных радиусов Ge^{4+} и Mn^{4+} . На блокировку зинеровских связей может влиять образование пар Ge-Ge. Уменьшение концентрации катионных вакансий и ионов четырехвалентного марганца при отжиге приводит к восстановлению разорванных обменных связей, но к уменьшению количества свободных носителей заряда. Однако в данной системе роль этого эффекта незначительна, поскольку величина γ достаточно мала (Гл. 3).

В Zn-содержащей системе подобное расслоение невозможно, поскольку, благодаря кулоновским силам, ионы Zn^{2+} отталкиваются от Sr^{2+} и притягиваются к ионам Mn^{4+} , экранируя их.

Магнитное поле, как обычно, повышает температуру перехода (Рис. 6), особенно при малых «с».

Все образцы манганитов $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+c}\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Ga}^{3+x}\text{O}_{3+\gamma}$ с $c = 0.15$ проявляют полупроводниковые свойства в исследованном интервале температур. Металлический тип температурной зависимости сопротивления наблюдается в области достаточно низких температур у спеченных манганитов составов $c = 0.17, 0.19$ только при $x = 0.025$ (Рис. 7); значения T_{ms} равны, соответственно, 135 К и 158 К.

После отжига манганит состава $\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.975}\text{Ga}_{0.025}\text{O}_3$ остается металлическим вблизи 120 К (Рис. 7). Манганиты с содержанием галлия $x \geq 0.05$ имеют полупроводниковый тип температурной зависимости сопротивления для значений $c = 0.15, 0.17, 0.19$.

В то же время, манганиты $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+c}\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}(\text{Zn}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$ при $x \leq 0.05$ для значений $c = 0.17, 0.19$ имеют металлический тип температурной зависимости сопротивления при температурах ниже 120 К и 156 К, соответственно (Рис. 8); все остальные при $c \leq 0.19$ проявляют чисто полупроводниковые свойства до и после отжига. При $c \geq 0.25$ все исследованные (ZnGe)-манганиты имеют металлический тип проводимости, в то время как манганиты, содержащие галлий, обладают переходом «металл-полупроводник». С ростом «с» и содержания кислорода T_{ms} повышается вследствие увеличения концентрации носителей и уменьшения межионных расстояний, за исключением образца с большим содержанием Mn^{4+} ($c = 0.35$) и галлия ($x = 0.15$). У данного образца в результате восстановительного отжига температура перехода возросла. Этот факт можно связать с существенным улучшением однородности структуры этого образца, о чем свидетельствует уменьшение ширины рентгеновских дифракционных линий (102) и

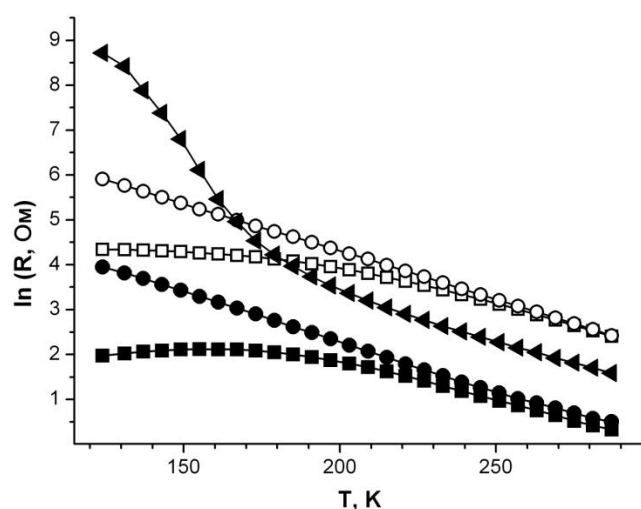


Рисунок 7 – Температурные зависимости сопротивления манганитов системы $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+c}\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Ga}^{3+x}\text{O}_{3+\gamma}$ при $c=0.19$:
 ■ – $x=0.025$ (исх.), □ – $x=0.025$ (отож.),
 ● – $x=0.050$ (исх.), ○ – $x=0.050$ (отож.),
 ◀ – $x=0.075$ (исх.)

(204) после отжига: от 0.152^0 и 0.214^0 до 0.143^0 и 0.200^0 , соответственно. Влияние же изменения содержания кислорода в манганитах с большими «с» и «х» незначительно вследствие малой величины γ (Гл. 3).

Полученные результаты показывают, что парное замещение марганца цинком и германием в меньшей степени разрушает металлическое состояние манганитов, чем замещение галлием, хотя средний ионный радиус комбинации $(Zn^{2+}_{0.5}Ge^{4+}_{0.5})$ больше радиуса иона Ga^{3+} .

Для манганитов, которые в рассматриваемом температурном диапазоне проявляли чисто полупроводниковые свойства, определена энергия активации проводимости (Табл. 4).

Полученные результаты показывают, что энергия активации уменьшается с увеличением «с» и возрастает с повышением содержания замещающих марганец элементов.

У исходных (ZnGe)-образцов E_a меньше, чем у близких по составу Ga-содержащих образцов. В результате отжига энергия активации у манганитов с парным замещением возрастает, а у Ga-замещенных манганитов уменьшается при малых значениях «с» и увеличивается при $c = 0.19$. В результате при $c < 0.19$ отожженные Ga-содержащие образцы имеют меньшие значения E_a , чем (ZnGe)-составы.

Таблица 4 – Энергия активации проводимости исходных и отожженных образцов манганитов $La^{3+}_{1-c}Sr^{2+c}Mn^{3+}_{1-x-c-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Me^{3+x}O_{3+\gamma}$

Химический состав			Энергия активации E_a , эВ	
<i>c</i>	<i>x</i>	<i>Me</i>	Исх. обр.	Отож. обр.
0.15	0.050	Ga	0.10	0.08
	0.075	(Zn _{0.5} Ge _{0.5})	0.07	0.12
	0.100	Ga	0.11	0.10
0.17	0.050	Ga	0.08	0.07
	0.075	(Zn _{0.5} Ge _{0.5})	0.06	0.11
	0.100	Ga	0.11	0.08
0.19	0.050	Ga	0.10	0.12
	0.075	Ga	0.11	0.14
		(Zn _{0.5} Ge _{0.5})	Металл.	0.10

Данные по энергии активации в целом коррелируют с результатами исследования фазового превращения «металл-полупроводник» в рамках единых представлений о влиянии рассматриваемых замещающих марганец ионов на электрические и магнитные свойства манганитов, изложенные выше.

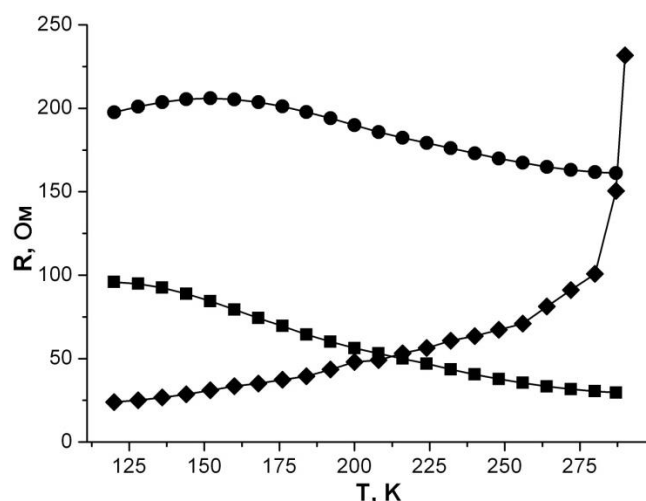


Рисунок 8 – Температурные зависимости сопротивления исходных образцов манганитов системы

$La^{3+}_{1-c}Sr^{2+c}Mn^{3+}_{1-x-c-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}(Zn^{2+}_{0.5}Ge^{4+}_{0.5})_xO_{3+\gamma}$
при $x=0.05$: ■ – $c=0.17$,
● – $c=0.19$, ◆ – $c=0.25$

Фазовый переход «ферромагнетик-парамагнетик» манганитов системы $\text{La}^{3+}_{1-c+x}\text{Sr}^{2+}_{c-x}\text{Mn}^{3+}_{1-c-x-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Zn}^{2+}_x\text{O}_{3+\gamma}$ характеризуется сложной, немонотонной зависимостью точки Кюри от концентраций «с» и «х» (Рис. 9а). При больших изменениях концентраций проявляется тенденция к повышению T_c с возрастанием «с» и к ее снижению с ростом «х». После отжига это становится закономерным и объясняется, с одной стороны, усилением двойного обменного взаимодействия, а с другой – диамагнитным разбавлением подрешетки марганца.

Поведение намагниченности манганитов этой системы (Рис. 9б) очень похоже на поведение температуры Кюри.

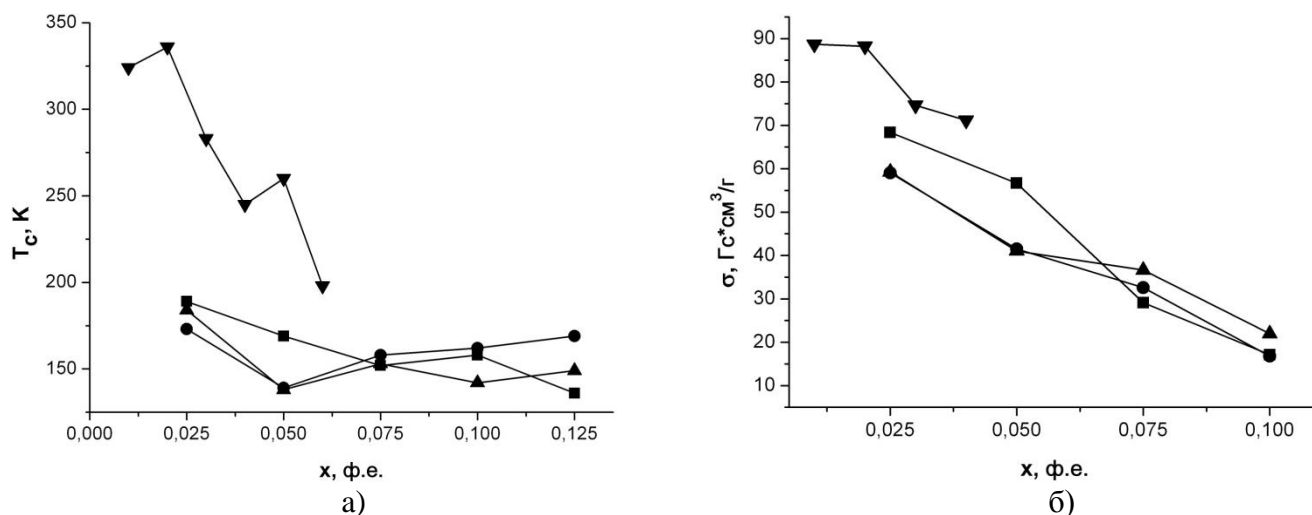


Рисунок 9 – Температура Кюри (а) и намагниченность (б) манганитов системы $\text{La}^{3+}_{1-c+x}\text{Sr}^{2+}_{c-x}\text{Mn}^{3+}_{1-c-x-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Zn}^{2+}_x\text{O}_{3+\gamma}$: ■ – $c=0.15$, ● – $c=0.17$, ▲ – $c=0.19$, ▼ – $c=0.35$

В системе $\text{La}^{3+}_{1-c-x}\text{Sr}^{2+}_{c+x}\text{Mn}^{3+}_{1-c-x-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Ge}^{4+}_x\text{O}_{3+\gamma}$ температура Кюри (Рис. 10а) и намагниченность (Рис. 10б) возрастают с увеличением «с». После отжига температура Кюри повышается, а намагниченность немного снижается, монотонно спадая с увеличением концентрации германия.

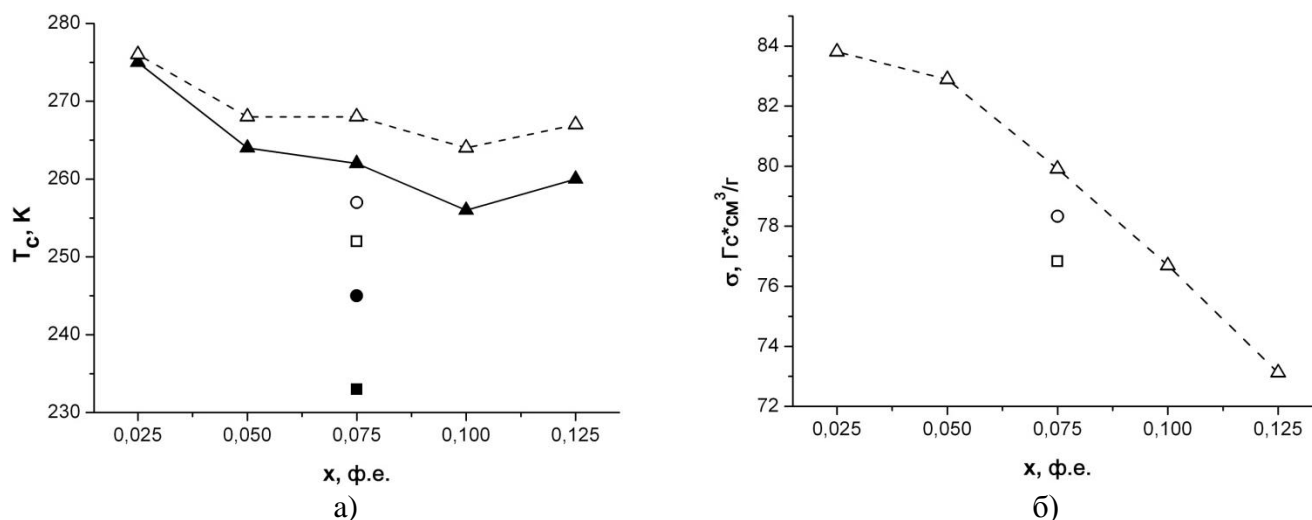


Рисунок 10 – Температура Кюри (а) и намагниченность (б) манганитов системы $\text{La}^{3+}_{1-c-x}\text{Sr}^{2+}_{c+x}\text{Mn}^{3+}_{1-c-x-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Ge}^{4+}_x\text{O}_{3+\gamma}$: ■ – $c=0.15$ (исх.), □ – $c=0.15$ (отож.), ● – $c=0.17$ (исх.), ○ – $c=0.17$ (отож.), ▲ – $c=0.19$ (исх.), △ – $c=0.19$ (отож.)

В манганитах систем $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+}_c\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Me}^{3+}_x\text{O}_{3+\gamma}$ ($\text{Me}=\text{Ga}$, $(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$) фазовый переход «ферромагнетик-парамагнетик» характеризуется

снижением температуры Кюри с увеличением концентрации замещающих марганец элементов, при этом у (ZnGe)-составов T_c выше, чем у Ga-замещенных. После отжига значения T_c изменяются (при малых «с» возрастают) в пределах 10% и менее. Температура Кюри повышается при увеличении «с».

Такие же закономерности проявляются и в зависимости намагниченности манганитов от состава, а также в ее изменении после отжига.

Для исходных образцов твердых растворов $La_{1-c}Sr_cMn_{1-x}(Zn_{0.5}Ge_{0.5})_xO_{3+\gamma}$ не выполняется правило аддитивного сложения значений температуры Кюри и намагниченности компонентов (Zn- и Ge-замещенных манганитов): их полусумма меньше T_c и σ раствора. После отжига расчетные и экспериментальные значения практически совпадают в пределах погрешности измерений. Эти результаты аналогичны полученным для объемов элементарной ячейки (Гл. 3).

Интересные данные получены для образцов с согласованным повышением концентрации стронция по закону $c = 0.2+x$ при увеличении содержания галлия или комбинации $(Zn_{0.5}Ge_{0.5})$. Температура Кюри (ZnGe)-манганитов возрастает с увеличением «х», намагниченность незначительно уменьшается, в то время как Ga-замещенные манганиты проявляют резкий спад T_c и σ (Рис. 11).

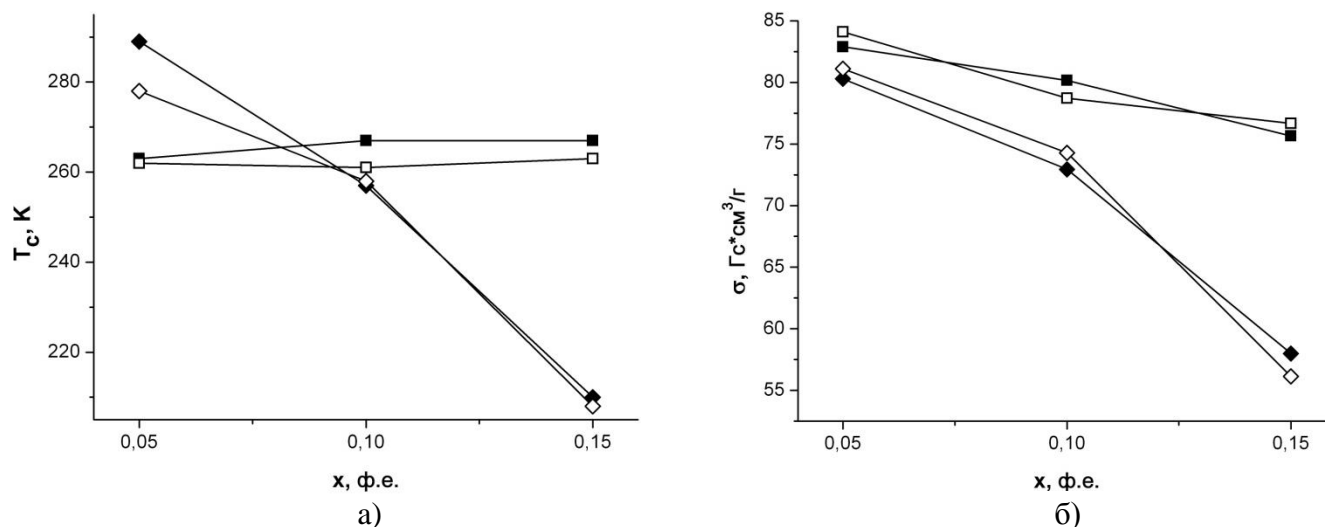


Рисунок 11 – Температура Кюри (а) и намагниченность (б) манганитов системы $La^{3+}_{1-c}Sr^{2+}_cMn^{3+}_{1-x-c-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Me^{3+}_xO_{3+\gamma}$, $c=0.2+x$: \blacklozenge – $Me = Ga$ (исх.), \diamond – $Me = Ga$ (отож.), \blacksquare – $Me = Zn_{0.5}Ge_{0.5}$ (исх.), \square – $Me = Zn_{0.5}Ge_{0.5}$ (отож.)

Температурный интервал перехода «ферро-парамагнетик» в исходных образцах при фиксированных «с» увеличивается с ростом «х», а с ростом «с» при одинаковом «х» может изменяться немонотонно. После отжига интервал ΔT становится значительно уже, чем у исходных образцов.

При одинаковых значениях «с» и «х» величина ΔT существенно меньше у (ZnGe)- замещенных манганитов.

Изложенные закономерности изменения точки Кюри и ширины интервала перехода «ферромагнетик-парамагнетик» иллюстрируются для ряда образцов температурными зависимостями магнитной проницаемости (Рис. 12), по которым и определялись значения T_c , ΔT .

Наблюдаемые изменения магнитных параметров после отжига можно объяснить тем, что в результате уменьшаются концентрации катионных вакансий и

ионов Mn^{4+} при одновременном увеличении количества ионов Mn^{3+} , имеющих более высокий магнитный момент, чем Mn^{4+} ; размерное несоответствие ионов и образование кластеров обуславливают возникновение упругих напряжений, которые могут увеличивать ΔT и релаксировать в результате отжига.

Изучение особенностей магнитосопротивления (MR) манганитов показало, что, как обычно, модуль отрицательного MR возрастает с понижением температуры, что связывается с тунелированием спин-поляризованных носителей через границы зерен (и, возможно, неоднородностей). Во всех системах некоторые составы проявляют положительный эффект при достаточно высоких температурах.

В Zn-содержащей системе максимальное значение $|MR| = 65\%$ получено у образца с $c = 0.19$ $x = 0.125$ при температуре 120 К. В Ge-содержащей системе максимальное значение $|MR| \approx 12\%$ получено у отожженного образца с $c = 0.19$, $x = 0.125$ при температуре около 180 К вблизи точки перехода «металл-полупроводник».

В Ga-замещенной системе максимальное значение $|MR| = 733\%$ имеет манганит состава $c = 0.19$, $x = 0.075$ при 132 К (Рис. 13а).

Значительный интерес с точки зрения практических применений имеет образец (ZnGe)-манганита, температурная зависимость магнитосопротивления которого приведена на рисунке 13б.

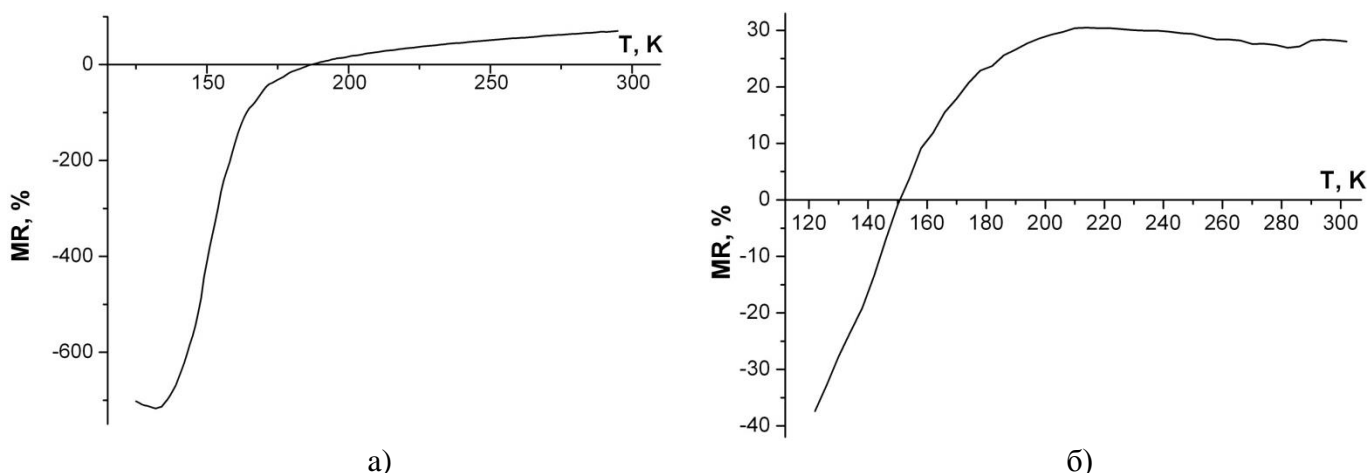


Рисунок 13 – Зависимость магнитосопротивления манганитов от температуры: а) $La_{0.810}Sr_{0.190}Mn_{0.925}Ga_{0.075}O_3$; б) $La_{0.810}Sr_{0.190}Mn_{0.850}Zn_{0.075}Ge_{0.075}O_3$

Этот манганит характеризуется положительным эффектом колоссального магнитосопротивления, средняя величина которого в диапазоне температур от 200 К до 300 К составляет 29% в сравнительно слабом магнитном поле. В указанном

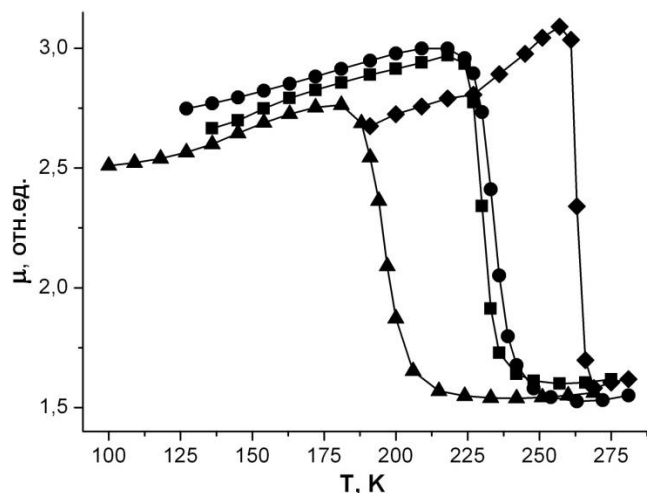
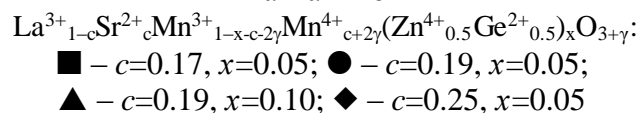


Рисунок 12 – Температурные зависимости магнитной проницаемости исходных образцов манганитов



диапазоне температур значения магнитосопротивления изменяются незначительно (в пределах $\pm 5\%$). Это дает возможность расширить диапазон рабочих температур устройств на основе данного манганита, исключив при этом необходимость термостабилизации чувствительных элементов.

Основные результаты и выводы.

1. Замещение марганца германием, галлием и комбинацией ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) смещает границу концентрационного фазового перехода «орторомбическая – ромбоэдрическая структуры» в область более низких концентраций ионов Mn^{4+} , а цинком – более высоких концентраций. Сдвиг границы «орторомбическая-ромбоэдрическая структуры» коррелирует с фактором толерантности для стехиометрических по кислороду образцов. В стехиометрических манганитах $La^{3+}_{1-c+x}Sr^{2+}_{c-x}Mn^{3+}_{1-c-x}Mn^{4+}_cZn^{2+}_xO_3$ составов $c = 0.17$, $x = 0.075$ и $c = 0.19$, $x = 0.100$ образуются ян-теллеровские фазы O'.

2. Концентрационный фазовый переход «металл-полупроводник» при любом замещении смещается в область более высоких значений концентраций ионов Mn^{4+} , причем величина смещения больше, чем сдвиг границы «орторомбическая-ромбоэдрическая фазы». В результате манганиты с ромбоэдрической структурой могут проявлять полупроводниковый характер зависимости сопротивления от температуры даже при значительной концентрации носителей заряда.

3. Парное замещение марганца цинком и германием в меньшей степени разрушает металлическое состояние манганитов, чем замещение галлием, поэтому температура перехода «металл-полупроводник» оказывается более высокой.

4. Введение цинка или германия приводит к увеличению содержания сверхстехиометрического кислорода в спеченных при выбранных условиях манганитах, а введение галлия или комбинации «цинк-германий» – к его уменьшению. Уменьшение объема элементарной ячейки ряда образцов манганитов с высоким содержанием ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) после восстановительного отжига, при котором магнитные параметры существенно не изменились, может быть объяснено только с учетом возникновения однозарядных ионов кислорода.

5. Сверхстехиометрическое содержание кислорода способствует формированию ромбоэдрической фазы и металлического характера проводимости за счет формирования избыточной концентрации ионов Mn^{4+} .

6. Ширина температурного интервала ΔT перехода «ферромагнетик-парамагнетик» увеличивается с повышением содержания Ga и ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) за счет возникновения магнитной неоднородности материала. После отжига интервал ΔT становится значительно уже, чем у исходных образцов, что можно связать с релаксацией упругих напряжений.

7. В составах с замещением марганца комбинацией ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) температура фазового перехода «металл-полупроводник», точка Кюри и намагниченность насыщения выше, а энергия активации проводимости в ряде случаев ниже, чем в аналогичных Ga-содержащих составах, несмотря на то, что средний ионный радиус комбинации больше ионного радиуса галлия. Для образцов с согласованным повышением концентрации стронция по закону $c = 0.2+x$ при увеличении содержания галлия или комбинации ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$)_x температура Кюри возрастает, намагниченность

уменьшается незначительно, в то время как Ga-замещенные манганиты проявляют резкий спад T_c и σ .

8. Для исходных образцов твердых растворов $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma} = \frac{1}{2}(\text{La}_{1-c+x}\text{Sr}_{c-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3+\gamma} + \text{La}_{1-c-x}\text{Sr}_{c+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{3+\gamma})$ не выполняется правило аддитивного сложения объемов элементарной ячейки, так же как T_c и намагниченностей компонентов, в то время как у стехиометрических по кислороду образцов это правило практически соблюдается.

9. Максимальная абсолютная величина магнитосопротивления изученных манганитов в поле 9.2 кЭ достигает 733% при 132 К у образца Ga-замещенной системы. В (ZnGe)-системе получен манганит с положительным магнитосопротивлением около 29%, слабо изменяющимся в диапазоне температур от 200 К до 300 К, что важно для практических применений.

Материалы диссертации опубликованы в следующих российских и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Р.М. Еремина, К.Р. Шарипов, Л.В. Мингалиева, И.А. Файзрахманов, **А.Г. Баделин**, А.В. Евсеева. Исследование свойств керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x=0.075, 0.095, 0.115$) // Физика твердого тела. – 2012. – Т.54. – Вып.6. – С. 1090-1095.
2. **А.Г. Баделин**, В.К. Карпасюк, А.М. Смирнов, А.В. Евсеева, Е.П. Фирсова, С.Х. Эстемирова. Фазовые переходы в манганитах с замещением марганца двухвалентными ионами // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т.78. – №2. – С. 168-171.
3. В.К. Карпасюк, А.М. Смирнов, **А.Г. Баделин**. Особенности построения датчиков магнитного поля на основе эффекта колоссального магнитосопротивления // Прикаспийский журнал. – 2015. – 4(32). – С. 291-297.
4. **A.G. Badelin**, A.A. Shchepetkin, S.Kh. Estemirova, V.V. Sorokin, V.K. Karpasyuk. Magnetic and electrical properties of $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ manganites // Journal of Physics: Conf. Ser. – 2011. – V.303. – 012072. (6 Pp). DOI: 10.1088/1742-6596/303/1/012072
5. **A.G. Badelin**, Z.R. Datskaya, I.Yu. Epifanova, S.Kh. Estemirova, V.K. Karpasyuk, A.M. Smirnov. Structural and electromagnetic characteristics of perovskites in $\text{La}_{1-c-x}\text{Sr}_{c+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Me}^{4+}_x\text{O}_3$ systems (Me=Ge, Ti) // European Physical Journal (EPJ Web of Conf.). – 2013. – V.40. – P.15004 (4 Pp). DOI: <http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20134015004>
6. D. Merkulov, **A. Badelin**, S. Estemirova and V. Karpasyuk. Mechanisms of Substituting Quadrivalent Ions Influence on the Properties of La-Sr manganites // Acta Physica Polonica A. – 2015. – V.127. – No2. – Pp. 248-250.
7. V.K. Karpasyuk, **A.G. Badelin**, I.M. Derzhavin, D.I. Merkulov, A.M. Smirnov. Electromagnetic Parameters of Multicomponent Manganites Depending on Combination and Electronic Configuration of Substituents for Manganese // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – V.10. – No.21. – Pp. 42746-42749. – <http://www.ripublication.com/Volume/ijaerv10n21.htm>
8. V. Karpasyuk, A. Smirnov, **A. Badelin**. Ceramic Manganites with Contacts of Various Metals in Magnetic Field Sensors // World Applied Sciences Journal. – 2014. – V.32. – No.10. – Pp.2028-2031. DOI:10.5829/idosi.wasj.2014.32.10.1295