

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор В.К. Карпасюк

Астрахань – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Анализ некоторых современных представлений об особенностях структурных, электронных и магнитных фазовых переходов в перовскитоподобных манганитах и влиянии замещающих марганец ионов	13
1.1. Реальная структура манганитов и фазовые переходы	13
1.2. Влияние замещающих марганец ионов на структуру и свойства манганитов.....	27
1.3. Выводы по главе	31
Глава 2. Условия синтеза экспериментальных образцов и методы их исследования	33
2.1. Системы исследуемых составов.....	33
2.2. Технология получения экспериментальных образцов.....	34
2.2.1. Технологические процессы синтеза исходных образцов	34
2.2.2. Обработки в восстановительной среде	36
2.3. Рентгеноструктурный анализ	36
2.4. Измерение магнитных и электрических характеристик.....	38
2.4.1. Измерение удельной намагниченности при различных температурах ...	38
2.4.2. Измерение магнитной проницаемости и определение температуры Кюри	38
2.4.3. Измерение температурной зависимости магнитосопротивления.....	39
2.5. Методика расчета индекса кислородной нестехиометрии.....	40
Глава 3. Концентрационные зависимости фазового состава и структурных характеристик манганитов	43
3.1. Система $\text{La}^{3+}_{1-c+x}\text{Sr}^{2+}_{c-x}\text{Mn}^{3+}_{1-c-x-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Zn}^{2+}_x\text{O}_{3+\gamma}$	43
3.2. Система $\text{La}^{3+}_{1-c-x}\text{Sr}^{2+}_{c+x}\text{Mn}^{3+}_{1-c-x-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Ge}^{4+}_x\text{O}_{3+\gamma}$	46
3.3. 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, (Zn _{0.5} Ge _{0.5}))	48

Глава 4. Закономерности влияния замещающих марганец катионов и дефектов нестехиометрии на положение фазовых границ «металл-полупроводник» и электромагнитные свойства манганитов	55
4.1. Механизмы влияния состава на электрические характеристики манганитов и фазовый переход «металл-полупроводник»	55
4.1.1. Влияние допирования цинком	55
4.1.2. Влияние допирования германием	60
4.1.3. Влияние допирования галлием и комбинацией цинк-германий	62
4.2. Температурные зависимости магнитных параметров и положение точки Кюри.....	68
4.2.1. Система $La^{3+}_{1-c+x}Sr^{2+}_{c-x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Zn^{2+}_xO_{3+\gamma}$	68
4.2.2. Система $La^{3+}_{1-c-x}Sr^{2+}_{c+x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Ge^{4+}_xO_{3+\gamma}$	69
4.2.3. Системы $La^{3+}_{1-c}Sr^{2+}_cMn^{3+}_{1-x-c-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Me^{3+}_xO_{3+\gamma}$ ($Me=Ga, (Zn_{0.5}Ge_{0.5})$).	70
4.3. Некоторые особенности магниторезистивного эффекта в изученных системах	77
Заключение. Основные результаты и выводы	83
Публикации по материалам диссертационной работы	86
Литература.....	90
Приложение	103

ВВЕДЕНИЕ

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 [1-6]. 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 [7-10]. 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. [4,7,9-14]. Двойное обменное взаимодействие между разновалентными ионами марганца является важнейшим механизмом формирования магнитных и транспортных свойств манганитов [15,1,4,16]. 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 [1-4,17]. 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 [18,19]. К таким материалам можно отнести манганиты, обладающие колоссальным магнитосопротивлением, с которым могут сочетаться эффекты гигантской магнитострикции и электрического переключения [2,20-24]. Разработки и исследования манганитов интенсивно проводятся во всем мире [19,25-27].

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 «с»,

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, а 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.

Четкая, определенная зависимость величины ΔT от ширины рентгеновских дифракционных линий w для всех изученных манганитов отсутствует, хотя для определенных групп составов просматривается их некоторая слабая корреляция, причем у $(ZnGe)$ -манганитов ΔT в целом спадает с увеличением w , а у галлий-содержащих составов – повышается.

Практическая ценность.

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; XXI Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах»: Москва, 2009; The 5th Joint European Magnetic Symposia: Krakow, Poland, 2010; The European Conference «Physics of Magnetism»: Poznań, Poland, 2011, 2014; The 6th Joint European Magnetic Symposia: Parma, Italy, 2012; XXII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах»: Астрахань, 2012; 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; The 8th Joint European Magnetic Symposia: Glasgow, UK, 2016; XVII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества: Екатеринбург, 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 журналах, 14 публикаций в сборниках материалов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации.

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.

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.

Вторая глава содержит обоснование выбора экспериментальных образцов манганитов специально сконструированных систем, описание условий их синтеза, методов экспериментального и теоретического исследования.

Третья глава посвящена изучению и сопоставлению концентрационных зависимостей фазового состава и структурных характеристик 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.

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.

В Заключении суммированы основные результаты работы, сформулированы полученные выводы.

ГЛАВА 1

АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СОВРЕМЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СТРУКТУРНЫХ, ЭЛЕКТРОННЫХ И МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ МАНГАНИТАХ И ВЛИЯНИИ ЗАМЕЩАЮЩИХ МАНГАНЕЦ ИОНОВ

1.1. Реальная структура манганитов и фазовые переходы

Поскольку в манганитах структурные характеристики, электронные транспортные свойства и магнитное упорядочение тесно взаимосвязаны [1-4], целесообразно анализировать соответствующие вопросы совместно.

Лантан-стронциевые манганиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ могут рассматриваться как непрерывный ряд твердых растворов LaMnO_3 и SrMnO_3 , характеризующихся комбинациями валентностей катионов типа (3-3) и (2-4) [28,29]. Все эти материалы обладают искаженной структурой перовскита [30-32].

В идеальном представлении кристаллическая решетка перовскитоподобных двойных оксидов ABO_3 является кубической (Рис. 1.1).

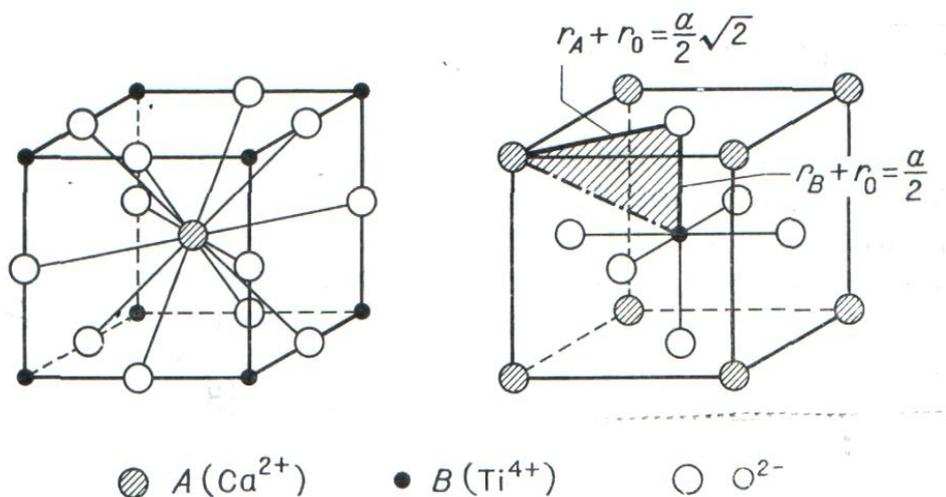


Рисунок 1.1 – Структура перовскита [30]

(r_A , r_B , r_O – радиусы ионов А, В и кислорода, соответственно;
 a – период решетки)

Структура перовскита обладает двумя неэквивалентными катионными подрешетками: крупные ионы А с радиусом, близким к радиусу аниона кислорода, находятся в центре кислородных кубооктаэдров (координационное число КЧ = 12), а более мелкие ионы В размещаются в октаэдрических позициях (КЧ = 6) [30,31]. Устойчивость структуры перовскита определяется фактором толерантности Гольдшмидта (t), который в общем виде, для многокомпонентных манганитов, задается выражением [1]:

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2} \cdot \langle r_B \rangle + r_O},$$

где $\langle r_A \rangle$, $\langle r_B \rangle$ – средние радиусы ионов, находящихся в позициях А и В.

Для идеального случая неискаженной кубической решетки $t = 1$. В реальных условиях фактор толерантности имеет несколько меньшую величину, зависящую от соотношения размеров ионов в А- и В-подрешетках. Область существования структуры перовскита зависит от валентности катионов и наличия дефектов, связанных с кислородной нестехиометрией [17,28,30].

Элементарная ячейка перовскитов может претерпевать искажения, приводящие к понижению симметрии: орторомбическое ($Pnma$), ромбоэдрическое ($R\bar{3}c$) и даже моноклинное [30,32,8,9]. Искажения связаны, в основном, с двумя процессами: разворотами октаэдров MnO_6 относительно друг друга (тилтинговые моды) и ян-теллеровскими деформациями, искажающими сам октаэдр вследствие изменения шести различных длин связи $Mn - O - Mn$, которые в одних направлениях возрастают, в других уменьшаются. В зависимости от типа деформаций различают Q_2 - или Q_3 -ян-теллеровские моды [2,3,17,33].

Поскольку от радиусов ионов зависят не только длины связей $Mn - O - Mn$ (d_{Mn-O}), но и величина угла θ между ними, а амплитуда перескока носителей заряда между ионами марганца пропорциональна $(d_{Mn-O})^{-\alpha} \cos \theta$ ($\alpha > 1$), то с уменьшением фактора t возрастает степень

локализации зарядов и снижается их подвижность [1,2]. Эти же параметры влияют на обменные взаимодействия, в результате чего с величиной фактора толерантности связана температура Кюри (T_c) и другие свойства допированных манганитов (Рис. 1.2) [2].

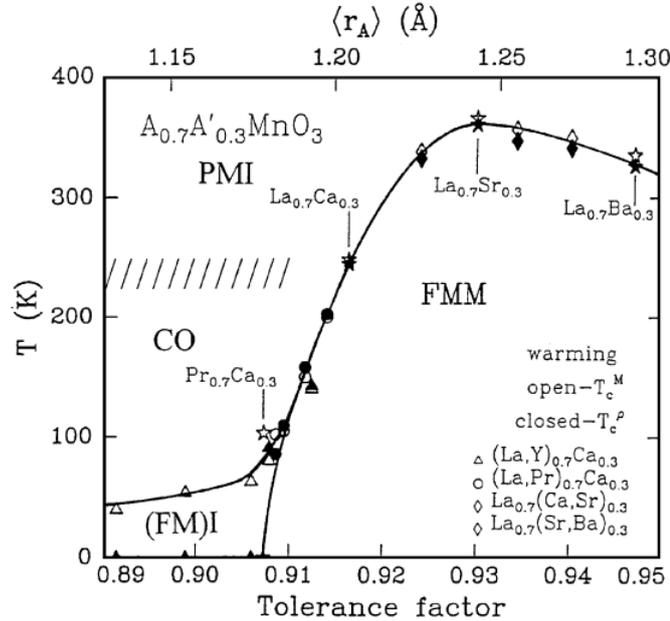


Рисунок 1.2 – T-t фазовая диаграмма системы $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$:

A- трехвалентный редкоземельный ион, A' - двухвалентный ион; светлые и темные символы – температура Кюри, измеренная различными способами;

FMM – ферромагнитный металл; PMI – парамагнитный изолятор;

(FM)I – ферромагнитный изолятор; CO – зарядово-упорядоченная фаза [2].

В орторомбической структуре различают псевдокубическую модификацию O^* с близкими значениями параметров решетки $a \approx b \approx c/\sqrt{2}$ и фазу O' с соотношением параметров $c/\sqrt{2} < a \leq b$, для которой характерно присутствие ян-теллеровской моды Q_2 . В фазе O^* влияние моды Q_2 существенно слабее. Фаза O'' характеризуется полным подавлением ян-теллеровских деформаций [2,3,17,28].

Подробный кристаллохимический анализ орторомбической и ромбоэдрической структур приведен в работе [34].

Манганит лантана $LaMnO_{3+\gamma}$ в зависимости от содержания кислорода (величины γ) может иметь моноклинную, орторомбическую или

ромбоэдрическую структуру [28,34,35]. Стехиометрический состав имеет орторомбическую структуру O' и при низких температурах является орбитально упорядоченным антиферромагнитным диэлектриком [17]. Появление ионов Mn^{4+} при $\gamma > 0$ обуславливает переход в ферромагнитное состояние, однако ферромагнитная фаза не является металлической [4,35].

Манганит стронция $SrMnO_3$ в зависимости от условий синтеза может иметь гексагональную или орторомбическую структуру [36]. В орторомбической фазе он является антиферромагнетиком с точкой Нееля около 260 К.

В лантан-стронциевой базовой системе $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ составы с $x < 0.175$ при комнатной температуре имеют орторомбическую структуру, а при $x > 0.175$ – ромбоэдрическую [33] (Рис. 1.3). Следует отметить, что величина « x » численно равна содержанию катионов Mn^{4+} в манганитах данной системы, поскольку ее развернутая химическая формула при стехиометрическом содержании кислорода имеет вид:
 $La^{3+}_{1-x}Sr^{2+}_xMn^{3+}_{1-x}Mn^{4+}_xO^{2-}_3$.

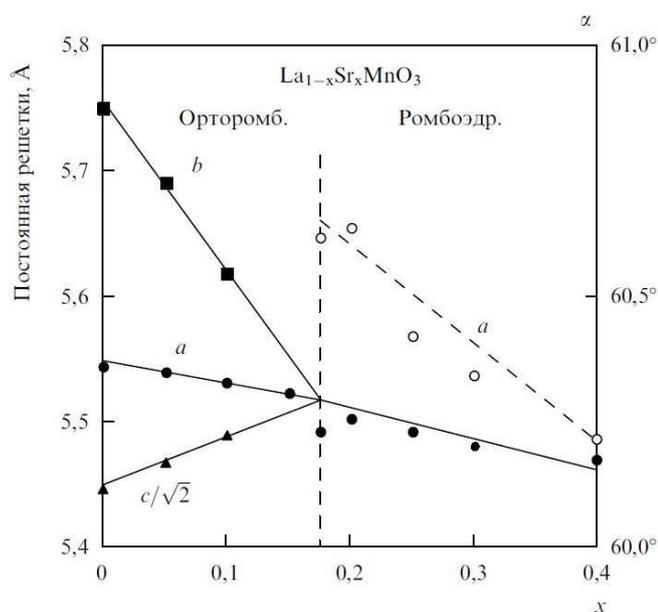


Рисунок 1.3 – Структурная фазовая диаграмма и параметры кристаллической решетки системы $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ при температуре 300 К [4, по данным 33]

У образца состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ параметры кристаллической решетки a , b и $c/\sqrt{2}$ орторомбической структуры сильно различаются вследствие эффекта Яна-Теллера, что характерно для фазы O' .

На рисунке 1.4 представлена электронная фазовая T-X диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, приведенная в [2] по уточненным данным работы [33].

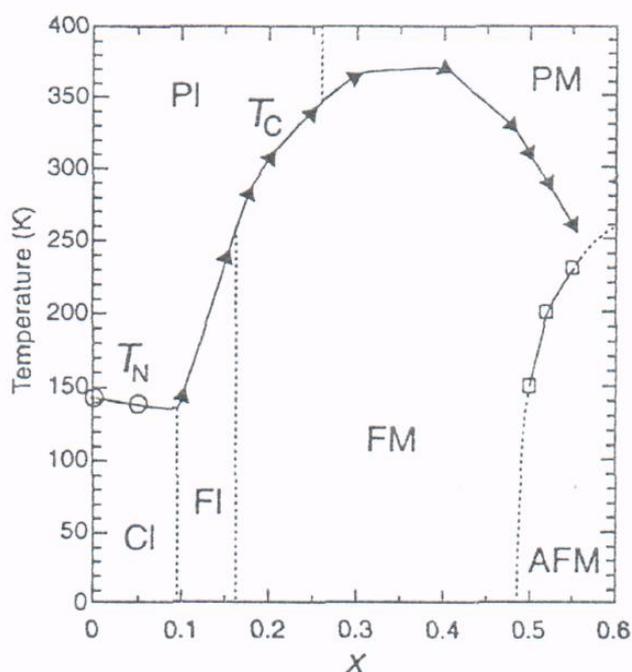


Рисунок 1.4 – Электронная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [2, 33, уточнение по Н. Fujishiro et al. // J.Phys.Soc.Japan.-1998.-V.67.-1799]:

PI – парамагнитный изолятор, PM – парамагнитный металл;

FI – ферромагнитный изолятор, FM – ферромагнитный металл;

AFM – антиферромагнитный металл; CI – изолятор со скошенной магнитной структурой; T_C – температура Кюри; T_N – температура Нееля.

Более подробная диаграмма для области $x \leq 0.2$ приведена на рисунке 1.5 [37].

Из представленных диаграмм следует, что в области $0.1 \leq x \leq 0.48$ манганиты ферромагнитны при достаточно низких температурах, а температура Кюри достигает максимального значения ~ 370 К при содержании стронция около 0.35 формульных единиц (ф.е.). В области $0.1 \leq x \leq 0.17$ при температурах ниже точки Кюри манганиты обладают

свойствами изолятора (полупроводника), а с увеличением содержания стронция вблизи значения $x \approx 0.17$ возникает переход в металлическую фазу и одновременно – превращение $O'' \rightarrow O$, а далее – $O \rightarrow R$. В парамагнитной области температур переход «изолятор-металл» имеет место при $x \approx 0.26$.

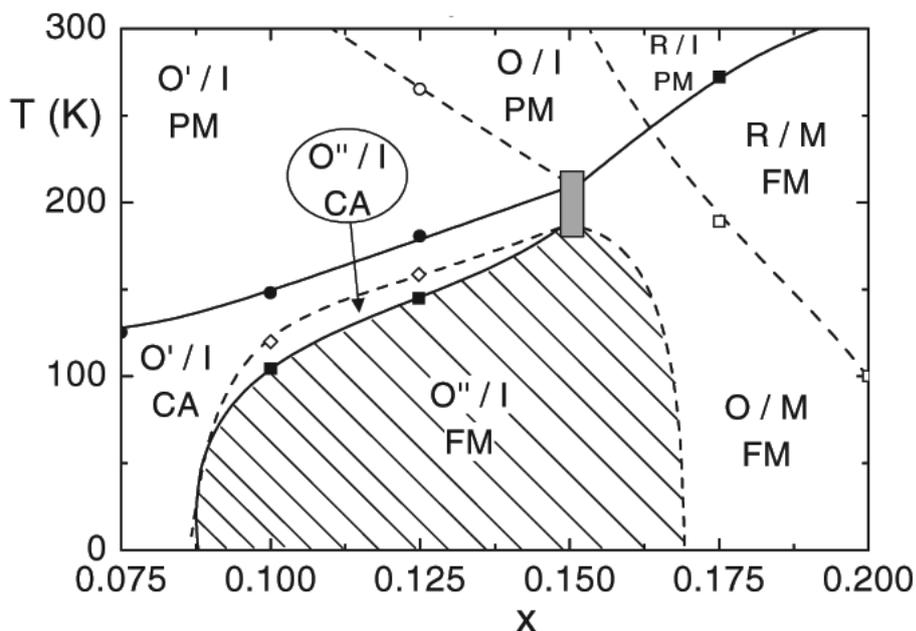


Рисунок 1.5 – T-x фазовая диаграмма $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [37]

Достаточно сильное магнитное поле и магнитное упорядочение могут влиять на положение фазовых границ [38-41]. Например, магнитное поле ($H > 10$ кЭ) повышает температуру фазового перехода $O'' \rightarrow O'$ в манганите $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$, по-видимому, за счет влияния магнестрикции [38], а в монокристалле $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ при 150 К в полях до 20 кЭ наблюдался [39] структурный переход от ян-теллеровской (ЯТ) кооперативно сильно искаженной орторомбической фазы к зарядово упорядоченной фазе. Локальное и кооперативное ЯТ-упорядочения могут полностью подавляться ферромагнитным упорядочением и внешним полем, с переходом в металлическую фазу [40-41].

Особого внимания заслуживает содержание кислорода в манганитах, поскольку оно определяет дефектность структуры и состояние ионов переменной валентности, а вследствие этого оказывает существенное влияние на фазовые превращения и свойства.

В лантан-стронциевых манганитах при синтезе на воздухе в области температур $\sim 1000^\circ\text{C}$, согласно [7], содержание кислорода превышает стехиометрическое, причем с увеличением концентрации стронция избыток кислорода уменьшается (Рис. 1.6).

Подобные же выводы получены и в работе [29].

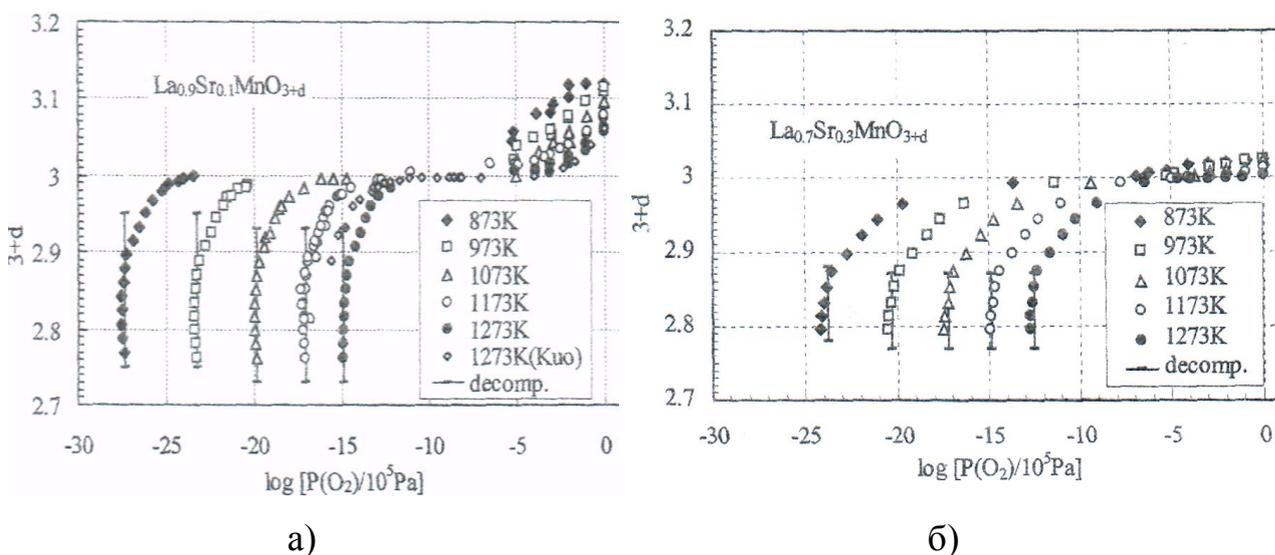


Рисунок 1.6 – Зависимости содержания кислорода в манганитах с различной концентрацией стронция от парциального давления кислорода в газовой фазе и температуры при синтезе [7]:

а – концентрация стронция 0.1 ф.е.; б – 0.3 ф.е.

Графики, приведенные на рисунке 1.6, так же как и полученные в работе [7] для других концентраций стронция, характеризуются наличием протяженного плато на уровне стехиометрической величины ($d \equiv \gamma = 0$) в области значений $P(\text{O}_2)$ от 1 до 10^{-3} Па, практически независимо от температуры термообработки (873-1273 К) и от состава. Такое же плато наблюдается на аналогичных зависимостях для La-Sr манганитов [10]. Это обстоятельство позволяет использовать отжиг манганитов при температуре ~ 1000 К и давлении $\sim 10^{-1}$ Па для приведения содержания кислорода в них к стехиометрическому значению, что и сделано в настоящей работе (см. Главу 2).

Сверхстехиометрический кислород обуславливает возникновение вакансий в катионной подрешетке [7], при этом часть ионов марганца переходит в четырехвалентное состояние. Разбавление подрешетки марганца ионами Mn^{4+} приводит к снижению ян-теллеровских искажений и развитию ферромагнитной компоненты. Например, состав $LaMnO_{3.07}$ является ферромагнитным диэлектриком, в то время как стехиометрический манганит лантана – антиферромагнитный диэлектрик.

Вообще говоря, существование высокой концентрации структурных вакансий присуще сильно нестехиометрическим соединениям, в формировании структуры которых проявляются две противоположные тенденции – упорядочение и разупорядочение [42]. Результатом упорядочения в области гомогенности нестехиометрического соединения может быть образование одной или нескольких фаз, имеющих определенные области существования. Промежуточные состояния могут характеризоваться наличием ближнего порядка [42]. Формирование новых фаз связано с взаимодействием дефектов, приводящим к образованию ассоциатов, кластеров или протяженных несовершенств совместно с ионами переменной валентности [42-44,8], чему может способствовать перегруппировка зарядов вблизи ян-теллеровского иона [30]. В то же время, эффект Яна-Теллера, обуславливающий сильное электрон-фононное взаимодействие, играет важную роль в возникновении эффекта колоссального магнитосопротивления манганитов [1,2,4,45,46].

Реальная перовскитоподобная структура манганитов может содержать вакансии как в катионной, так и в анионной подрешетках [7,14,28,35,47-59], причем представляется вероятным и их одновременное присутствие [14,57,58]. При соотношении концентраций анионных и катионных вакансий 3:2 это соответствует образованию дефектов Шоттки, которые не нарушают стехиометрию [14].

Локализация катионных вакансий, вероятно, определяется конкретными условиями их возникновения, поэтому данные, приводимые в

литературе, неоднозначны. В работах [7,58] считается, что вакансии размещаются преимущественно в подрешетке лантана-стронция, а согласно работам [14,35,62] – равномерно в обеих подрешетках. Согласно [47], концентрация вакансий в октаэдрической подрешетке зависит от среднего радиуса ионов, находящихся в подрешетке А. В работах [7,58] отмечается возможность заполнения вакантных мест в А-подрешетке ионами, переходящими из В-подрешетки, т.е. образования антиструктурных дефектов.

Возникновение анионных вакансий приводит к уменьшению степени окисления ионов марганца ($Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$), далее – к появлению ионов Mn^{2+} и фазовому распаду. Например, составы $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_y$, имеющие при $y=3.0$ ромбоэдрическую структуру, при $y = 2.90$ уже являются неоднородными с примесью MnO , а когда $y = 2.85$ – содержат только ионы Mn^{3+} и являются смесью ромбоэдрической и тетрагональной фаз [51]. Манганиты с содержанием кислорода $y \leq 0.85$ являются спиновыми стеклами вследствие разрыва обменных связей $Mn - O - Mn$ и изменения соотношения конкурирующих обменных взаимодействий. Увеличение объема элементарной ячейки при возникновении дефицита кислорода объясняется переходом катионов марганца из четырехвалентного состояния в трехвалентное с большим ионным радиусом (0.645 \AA). При этом, однако, происходит уменьшение координационного числа, а, следовательно, и эффективного радиуса катионов Mn^{3+} , который в пентаэдрической координации равен 0.58 \AA (больше, чем радиус Mn^{4+} , равный 0.53 \AA). Кислородные вакансии образуются именно возле катионов Mn^{3+} , так как сила электростатического отталкивания между ними меньше, чем в случае катионов Mn^{4+} .

Необходимо отметить, что ионы трехвалентного марганца в лантан-стронциевых манганитах могут находиться в высокоспиновом Mn^{3+}_{HS} и низкоспиновом Mn^{3+}_{LS} состояниях [17,60,61]. Согласно [13,62], соотношение

их концентраций в $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ при комнатной температуре, составляет $C_{\text{HS}}:C_{\text{LS}} = 3:1$.

Кислородные вакансии являются двухзарядными донорами [63], роль которых в манганитах заключается в том, что они образуют разорванные связи $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$, в результате чего уменьшаются намагниченность, температура Кюри и электропроводность, а при высокой концентрации возникает суперпарамагнитное состояние.

Фундаментальные проблемы соотношения различных видов упорядочения (зарядового, орбитального, спинового), эффекта Яна-Теллера и конкурирующих взаимодействий, отвечающих за магнитные и транспортные свойства манганитов, возникновения дефектов и неоднородностей различного типа, коллективных состояний, процессов самоорганизации тесно связаны с механизмами зарядовой компенсации при введении иновалентных примесей и отклонении содержания кислорода от стехиометрического [2,4,7,12,13,20,35,46,53,63-66]. Разрушая или модифицируя связи между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} и изменяя их концентрации, замещающие катионы и дефекты нестехиометрии обуславливают существенное изменение свойств манганитов.

Введение в манганиты двух- и четырехвалентных ионов обуславливают допирование различного типа – дырочное и электронное. Вместе с тем, как подчеркивается в [4], число носителей заряда в манганитах, вообще говоря, не равно числу введенных иновалентных ионов, поскольку, как известно, примесный атом является электроактивным только в том случае, если он изолирован от остальных примесных атомов.

В лантан-стронциевой системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\gamma}$ составы с $x < 0.5$ обладают проводимостью p-типа [2,4,7]. Однако представления о концентрации дырок, их локализация и переносе остаются спорными [4].

Наряду с наиболее часто предполагаемым механизмом компенсации двухвалентной примеси или повышенной концентрации кислорода, реализующимся путем перехода $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ [2,13,35], существует

возможность компенсации за счет образования однозарядных ионов кислорода (O^-), имеющих неспаренный электрон [7,67]. В этом случае состояние дырок может быть кислородного типа, и они могут быть связаны антиферромагнитно с высокоспиновой конфигурацией иона Mn^{3+} [4,68]. При этом возбуждение пары «электрон-дырка» означает переход делокализованного электрона с p -уровня кислорода на d -уровень марганца, которые являются сильно гибридными [69], и проводимость осуществляется по анионной подрешетке [7,70]. Следует отметить, что существование однозарядных ионов кислорода рассматривается и в родственных по структуре медно-оксидных ВТСП-материалах [71,72], феррите стронция [70], а также в феррогранатах [73].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры La-Sr манганитов свидетельствуют [74], что в области формальной валентности марганца от 3.0+ до 3.3+ дырки имеют именно $O2p$ характер, а при более высокой валентности дырки образуются в $Mn3d$ -состояниях. В работе [67] получены данные о существовании в Ti-замещенных La-Sr манганитах при содержании стронция более 0.375 ф.е. однозарядных ионов кислорода, количество которых возрастает при увеличении концентрации титана. При этом температура перехода «металл-полупроводник» (T_{ms}) становится значительно выше, что может быть обусловлено гибридизацией d -уровней марганца и p -уровней титана, как это имеет место во взаимодействии марганца с кислородом [69].

Альтернативой образованию однозарядных ионов кислорода является механизм компенсации двухвалентной (акцепторной) примеси анионными вакансиями (донорами), которые могут возникать и независимо в результате термообработки в восстановительной атмосфере [7,12,53,63]. При этом в соответствующем количестве ячеек октаэдрическая координация ионов марганца нарушается, и косвенное обменное взаимодействие $Mn^{3+} - O - Mn^{3+}$ становится отрицательным.

В целом можно заключить, что вакансии в анионной подрешетке резко ухудшают электромагнитные характеристики манганитов [12,53,63]. Например, металлоподобное ферромагнитное поведение ряда систем реализуется только при отсутствии кислородных вакансий [12,53].

Одним из важнейших факторов, определяющих механизмы фазовых превращений и формирования свойств манганитов, является возникновение термодинамически равновесного фазового расслоения и неоднородных зарядовых состояний [4,75]. Различают два типа такого разделения фаз: электронное, происходящее при «замороженных» положениях примеси, и магнитопримесное, образующееся путём диффузии примесных атомов. Возникновение расслоения обусловлено тем, что ферромагнитное упорядочение более энергетически выгодно для носителей заряда, чем антиферромагнитное. Если концентрация носителей недостаточна для ферромагнитного упорядочения во всём кристалле, то все носители могут собраться в отдельных областях кристалла и установить там ферромагнитный порядок. Остальная часть кристалла остаётся изолирующей и антиферромагнитной. По мере роста концентрации носителей объём ферромагнитной фазы увеличивается, и при некоторой критической концентрации ферромагнитные «капли» приходят в контакт друг с другом, т.е. возникает концентрационный переход изолятор-металл. Этот же процесс, происходящий под действием магнитного поля, является одним из механизмов отрицательного магнитосопротивления.

Отличие магнитопримесного разделения фаз заключается в том, что вместе с электронами или дырками в определенной части кристалла собираются и «породившие» их примесные ионы. При этом заряды носителей скомпенсированы зарядами примесей. В результате размеры ферромагнитной фазы могут быть достаточно большими даже при малых концентрациях носителей [4,75].

Магнитные и электрические свойства замещенных манганитов определяются шириной e_g -зоны: чем она шире, тем сильнее выражены

ферромагнитные и металлические свойства. Составы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ относятся к широкозонным манганитам [2].

Указанная зона образуется из соответствующих уровней, возникающих вследствие расщепления d-уровней ионов марганца в кристаллическом поле октаэдрической подрешетки на уровни, которые обозначаются e_g и t_{2g} (соответственно, двукратно и троекратно вырожденные). Существование в одной и той же подрешетке разновалентных ионов марганца (Mn^{3+} и Mn^{4+}), разделенных анионом O^{2-} , приводит к их взаимодействию, получившему название двойного обмена Зинера [15,16,30,45].

При двойном обмене (Рис. 1.7) имеет место непрерывное чередование конфигураций вида $\text{Mn}_1^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}_2^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}_1^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}_2^{3+}$, эквивалентных друг другу, поскольку «лишний» электрон с равной вероятностью может быть приписан любому из ионов Mn_1 , Mn_2 и основное состояние системы вырождено [30]. Постоянный перенос электрона от одного катиона к другому происходит в результате двух процессов: передачи p- электрона от кислорода катиону с недостающим электроном и перескока d-электрона второго катиона на его место. Образование такой сильной резонансной связи приводит к понижению энергии, которое зависит от взаимной ориентации спинов ионов Mn_1 , Mn_2 (пропорционально $\cos(\theta/2)$, где θ – угол между направлениями спинов) [30,45]. В силу существования сильного обменного взаимодействия между e_g - электроном и тремя электронами на t_{2g} - уровне, все электроны стремятся ориентироваться параллельно (первое правило Хунда); поэтому e_g - электрону перепрыгивать на соседний ион с антипараллельной ориентацией t_{2g} - спинов энергетически невыгодно [45] (Рис. 1.7б). Т.к. в процессе переноса спин не может менять своего направления, а кинетическая энергия сохраняется, система упорядочивается ферромагнитно, при этом обеспечивается возможность переноса электронов по кристаллу (Рис. 1.7а), и материал обладает металлической проводимостью.

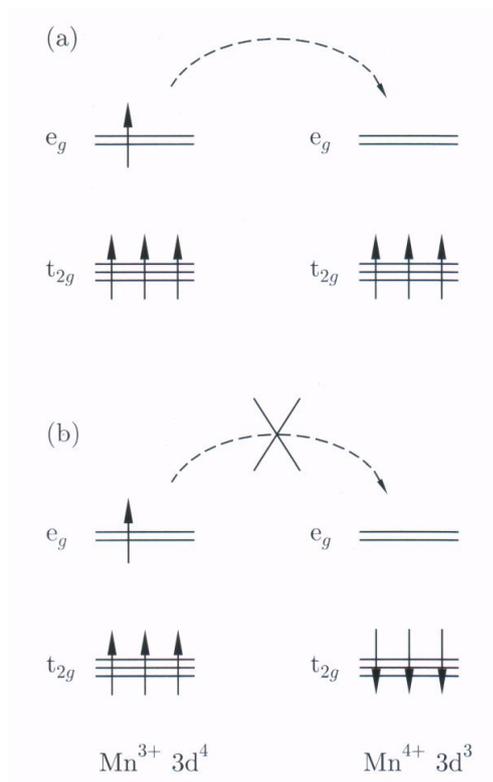


Рисунок 1.7 – Энергетические уровни и схема переноса электронов между разновалентными ионами марганца [45]

Сильное электрон-фононное взаимодействие, обусловленное ян-теллеровскими искажениями кристаллической решетки ионами Mn^{3+} , а также косвенный антиферромагнитный обмен, противодействуют ферромагнитному двойному обмену, что приводит к достаточно сложным электронным и магнитным фазовым диаграммам манганитов [1,2,17,28,76]. Взаимодействие между ионами $Mn^{3+} - Mn^{3+}$ носит антиферромагнитный, а $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ и $Mn^{4+} - Mn^{4+}$ – ферромагнитный характер.

При переходе в ферромагнитное состояние сопротивление падает. Понижение температуры и приложение внешнего магнитного поля затрудняет переворот спинов, приводя к дальнейшему падению сопротивления [1,2,28]. С уменьшением фактора толерантности t увеличивается тенденция к локализации заряда и снижению подвижности носителей [12]. Температура магнитного упорядочения в манганитах

определяется, в основном, соотношением Mn^{3+}/Mn^{4+} и структурными особенностями [12-14].

Магнитными и электрическими свойствами манганитов можно управлять путем замещения ионов лантана La^{3+} и марганца Mn^{3+} другими катионами. Электронно-допированные манганиты являются, как правило, зарядово-упорядоченными антиферромагнитными фазами, тогда как дырочные – ферромагнитными. Другой путь химического управления свойствами манганитов связан с изменением концентрации кислорода [2,7,11,12,48,49,52-56,59,63,66,77].

1.2. Влияние замещающих марганец ионов на структуру и свойства манганитов

На рисунке 1.8 показана зависимость удельной намагниченности насыщения от состава манганитов базовой La-Sr системы при температуре 20.4 К. Наиболее высокую намагниченность имеют составы с $x \approx 0.35$ (при этом температура Кюри достигает максимального значения ~ 370 К, разд. 1.1).

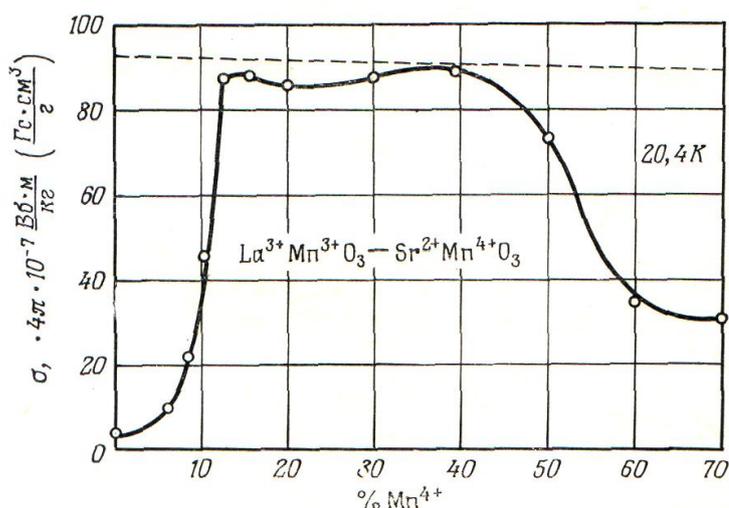


Рисунок 1.8 – Удельная намагниченность насыщения твердых растворов $(LaMnO_3)_{(1-x)}(SrMnO_3)_x$ при температуре 20.4 К [60]

(пунктирная линия – расчетные значения намагниченности в предположении, что магнитные моменты всех ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} параллельны)

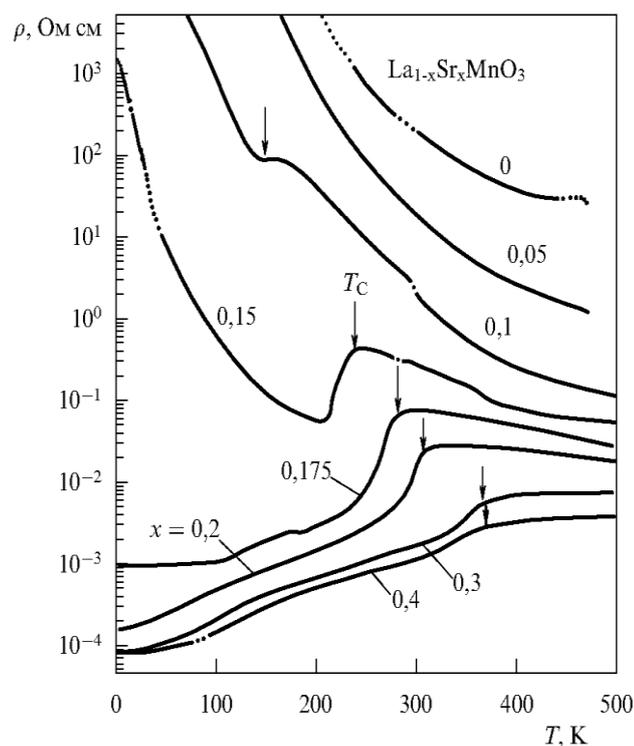


Рисунок 1.9 – Температурные зависимости сопротивления $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при различных концентрациях стронция. Стрелками показаны положения точки Кюри. Аномалии на некоторых графиках обусловлены переходом «ромбоэдрическая-орторомбическая структуры» [33]

Как было показано в ряде работ [12,13,54,62,66,67,78-97], при замещении марганца в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_3$ другими элементами (Me) проявляется общая тенденция к снижению намагниченности, точки Кюри и электропроводности. При замещении марганца разновалентными ионами в соответствии с приведенной формулой, по-разному изменяется соотношение концентраций ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , что, во-первых, затрудняет сопоставление результатов, а во-вторых – не дает возможности желательным образом управлять свойствами манганитов. Поэтому в некоторых работах формулы составов задавались таким образом, чтобы при изменении содержания Me сохранялось постоянное отношение концентраций $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ [80] или не менялась концентрация ионов Mn^{4+} [67,81,83,89,96,97], что достигалось соответствующими изменениями содержания стронция. При этом концентрационные зависимости свойств манганитов оказывались

значительно отличающимися от аналогичных зависимостей для составов с обычным замещением марганца.

Авторами [80] исследованы зависимости электрических и магнитных свойств от состава манганитов системы с «двойным допированием» $\text{La}_{2/3+4x/3}\text{Sr}_{1/3-4x/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$. В работах [83-85] обнаружено необычное поведение характеристик манганитов, допированных рутением, гафнием и теллуrom.

Исследованиям замещения марганца цинком в La-Sr манганитах посвящены работы [81,86-89].

Автором [81] установлено увеличение сопротивления манганитов $\text{La}_{0.70+y}\text{Sr}_{0.30-y}\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ при изменении концентрации Zn от 0 до 0.1 и переход от металлического типа проводимости к полупроводниковому в интервале значений «у» 0.06-0.08 при неизменной концентрации дырок.

Влияние допирования цинком на структурные, транспортные и магнитные свойства La-Sr манганитов при содержании стронция 0.2 и 0.3 ф.е. изучено в работах [86,87]. Исследованию суперпарамагнитных свойств манганитов с изменяющимся содержанием Sr при фиксированной концентрации цинка посвящена работа [88], в которой обнаружены нанобъекты из ферромагнитно коррелированных спинов, существующие в парамагнитной области и проявляющие свойства суперпарамагнитных частиц.

Изучение влияния Cr, Co, Cu, Zn, Sc, Ga, замещающих марганец, на свойства La-Sr манганитов при постоянном содержании дырок (около 32%) показало [89], что искажение кислородной подрешетки, повышение сопротивления и снижение T_c определяются, главным образом, радиусом замещающих ионов, а их электронная и магнитная структуры играют меньшую роль.

Трехвалентные заместители рассмотрены в работах [90] (Al^{3+}) и [91-93] (Ga^{3+}), но в La-Sr манганите [90-91] и в манганите лантана [92-93]. Установлен интересный факт – потеря кислорода манганитами системы

$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ при $x \geq 0.1$, так что при $x = 0.2$ присутствует 3% вакансий [90]. При этом манганит становится магнитно-неоднородным вследствие структурного разупорядочения.

Замещения марганца четырехвалентными ионами рассмотрены в [62,96] (Ti^{4+}) и [94-95] (Ge^{4+}). Показано [62], что механизм компенсации заряда заключается в замещении $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, при этом с увеличением содержания титана снижается величина кислородной нестехиометрии. В La-Ca манганитах (30% Ca), замещенных германием, вокруг ионов Ge^{4+} образуются кластеры [95], причем наблюдается сильная тенденция образования пар Ge-Ge.

Системы манганитов с замещением марганца одновременно двух- и четырехвалентными ионами, рассмотрены в [12,96,97].

Показано [12], что манганиты, содержащие равные количества никеля и титана, устойчивы к окислительно-восстановительным обработкам – их структурные и электромагнитные характеристики практически не меняются.

Манганиты системы $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Mg}_y\text{O}_3$, содержащие комбинацию $(\text{Mg}^{2+}_{1/2}\text{Ti}^{4+}_{1/2})_x$, имеют более низкие значения намагниченности и температуры Кюри, чем соответствующие составы с Ti^{4+}_x , несмотря на более высокую концентрацию ионов Mn^{4+} в Mg-замещенных образцах [96]. По мере замещения магнием, объем элементарной ячейки уменьшается, а ширина рентгеновских дифракционных рефлексов и температурный интервал магнитного перехода возрастают. Обсуждается подход к интерпретации экспериментальных результатов в рамках представлений об образовании кластеров, обогащенных парами разновалентных ионов, и магнитных неоднородностей с различными значениями намагниченности и температуры фазового перехода [96].

В системе $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2+x}\text{Mn}_{1-x}(\text{Me}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$ (Me=Ni, Mg), согласно [97], никель-германиевые манганиты при $x \geq 0.10$ имеют более высокие значения намагниченности, T_c и температуры перехода «металл-полупроводник», чем магний-германиевые, у которых, однако,

температурный интервал перехода «ферромагнетик-парамагнетик» гораздо шире.

1.3. Выводы по главе

Проведенный анализ литературных данных показал, что манганиты лантан-стронциевых 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 «с», позволяющим получать высокие электромагнитные параметры, практически не изучены (имеются фрагментарные данные по замещению цинком и галлием).

Не изучено влияние изучаемых нами элементов, замещающих марганец, на содержание сверхстехиометрического кислорода (имеются не систематизированные данные по некоторым аналогам).

Физические механизмы формирования свойств манганитов предложенных сложных систем и их зависимости от состава и температуры, соотношение различных механизмов зарядовой компенсации изучены недостаточно, представления о них в ряде случаев противоречивы. Интерпретация экспериментальных данных часто осложняется тем, что в манганитах возникают состояния фазового расслоения, образуется иерархическая структура неоднородностей различного масштаба.

Несмотря на богатый экспериментальный и теоретический материал о формировании ферромагнитно- и антиферромагнитно упорядоченных кластеров, о фазовых переходах металл-полупроводник, о роли разновалентных ионов и дефектов нестехиометрии, природа многих процессов в этих материалах до сих пор до конца не ясна и является предметом обсуждения, в частности, вопрос о ширине температурного интервала перехода «ферромагнетик-парамагнетик».

Смешанные составы, содержащие одновременно цинк и германий, по-видимому, вообще не исследованы. Характеристики 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 проанализированы. Интересным представляется сопоставление характеристик манганитов этой системы и галлий-содержащих манганитов, эквивалентных с точки зрения зарядовой компенсации, но отличающихся пространственным распределением компонентов.

На основании результатов выполненного анализа и данных собственных предварительных исследований были сформулированы задачи настоящей работы, приведенные во введении.

ГЛАВА 2

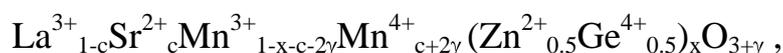
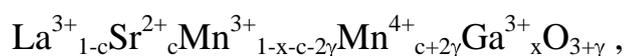
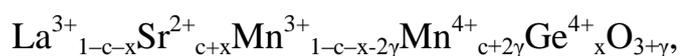
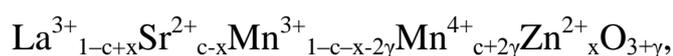
УСЛОВИЯ СИНТЕЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Системы исследуемых составов

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.

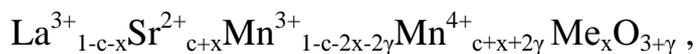
«Средний радиус» комбинации $(Zn^{2+}_{0.5}Ge^{4+}_{0.5})$ равен 0.635 \AA , что превышает радиус иона галлия (0.62 \AA), но меньше радиуса иона Mn^{3+} в октаэдрической координации (0.645 \AA) [98].

В работе синтезированы и исследованы керамические манганиты систем



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, 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:



где $Me = Ga^{3+}$ или $(Me^{2+}_{0.5}Me^{4+}_{0.5})$. Значения « c » и « x » были выбраны следующим образом: $c = 0.2$, $x = 0.05, 0.10, 0.15$.

2.2. Технология получения экспериментальных образцов

2.2.1. Технологические процессы синтеза исходных образцов

Серии образцов манганитов исследуемых составов синтезировали по наиболее распространенной обычной керамической технологии [99]. Были произведены расчеты составов экспериментальных образцов систем с общими формулами при различных концентрациях ионов марганца и ионов замещающих элементов.

В качестве исходных веществ использовались карбонат стронция ($SrCO_3$) и оксиды лантана (La_2O_3), марганца (MnO_2), галлия (Ga_2O_3), германия (GeO_2) и цинка (ZnO). Для получения однородной по химическому составу массы, разрушения агрегатов частиц в исходных порошкообразных компонентах, раздробления частиц на более мелкие и увеличения активности порошков за счет накопления свободной поверхностной энергии необходимые стехиометрические количества реагентов были смешаны и измельчены в шаровой мельнице с добавлением этилового спирта в течение 4 ч [100]. После окончания операции полученную смесь подвергли сушке до полного удаления влаги, после чего ее брикетировали с целью придания более компактной формы и обеспечения более качественного протекания реакций, которые происходят на последующей стадии [99].

Стадию предварительного обжига проводили в течение 4 ч. при $t = 1000^{\circ}\text{C}$ с целью дегидратации, разложения исходных веществ, а также в проведении реакции ферритизации, в результате которой образуются, или, по крайней мере, должны образовываться однокомпонентные частицы заданного состава. Брикетты, прошедшие эту операцию, поступали на основной помол, который производился в течение 10 ч. На данном этапе процесс помола преобладал над процессом перемешивания, т.к. плотность и размер шихты после предварительного отжига значительно больше, чем в случае исходных окислов и солей [101].

Путем добавления в шихту в качестве пластификатора 10% раствора поливинилового спирта в количестве 5% от массы, равномерного перемешивания, высушивания, многократного гранулирования получали пресс-порошок, из которого формовали изделия различных типоразмеров (диски, кольца) методом прессования.

Отформованные керамические изделия подвергались высокотемпературному спеканию [102]. Эта заключительная операция осуществлялась при $t = 1200^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч. При обжиге уплотняется и упрочняется материал за счет протекания процессов переноса и перераспределения веществ. Охлаждение образцов после предварительного и основного обжигов происходило вместе с печью.

Полученные образцы подвергали контролю: по внешнему виду (на отсутствие трещин, раковин, и т.д.); по геометрическим размерам (на соответствие заданным), после чего при необходимости проводили обработку в восстановительной среде и измерения характеристик.

Реализованная технология позволила получать достаточно плотные образцы с размерами зерен в несколько мкм (Рис. 2.1).

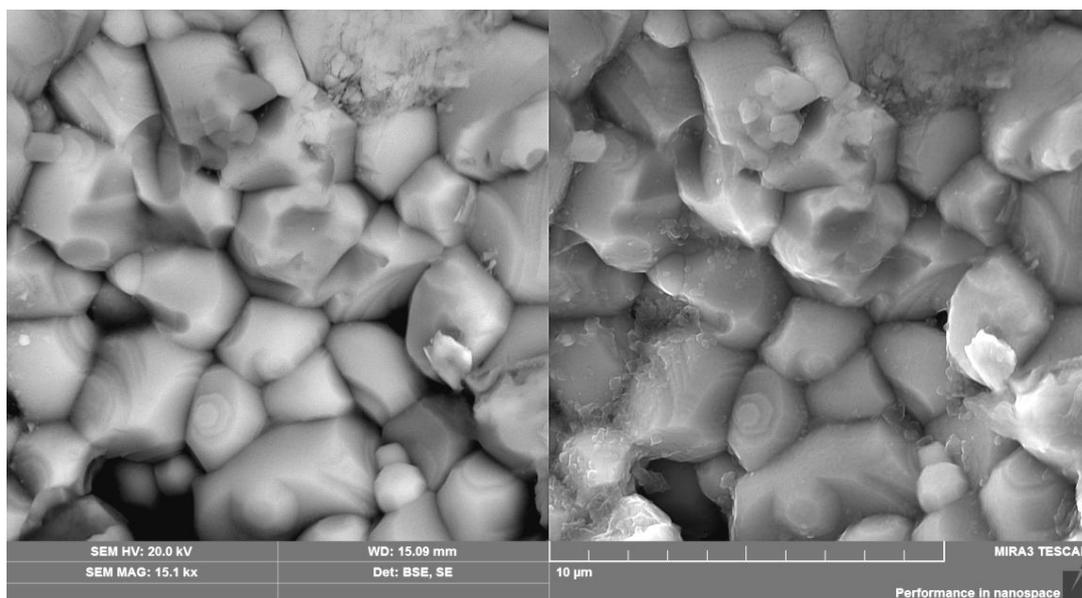


Рисунок 2.1 – Микроструктура образца манганита
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.1}\text{O}_3$
(снимок получен А.А. Панкратовым, ИВТЭ УрО РАН)

2.2.2. Обработки в восстановительной среде

Часть спеченных образцов отжигалась в вакууме при парциальном давлении кислорода в газовой фазе $P_{\text{O}_2}=10^{-1}$ Па и температуре $T=1223$ К для достижения стехиометрической концентрации кислорода. Отжиги осуществлялись в течение 96 часов. Условия отжига были выбраны исходя из того, что графики зависимости содержания кислорода в La-Sr и La-Ca манганитах от парциального давления кислорода в газовой фазе, полученные в ряде работ, характеризуются наличием протяженного плато на уровне стехиометрической величины ($\gamma = 0$) в области значений P_{O_2} от 1 до 10^{-3} Па, практически независимо от температуры термообработки (873-1273 К) и от состава [10].

2.3. Рентгеноструктурный анализ

Для определения структурных характеристик исследуемые поликристаллические образцы манганитов подвергались

рентгенографическому анализу (исходные дифрактограммы приведены в Приложении). Съемка образцов проводилась на аппарате Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, $U = 40.0$ кВ, $I = 30.0$ мА с угловым диапазоном $20.000 - 80.000^\circ$, при скорости 2.0000 (град/мин), с шагом 0.0200 (град). В качестве внешнего стандарта использовался порошок кремния.

Обработка дифрактометрических данных выполнена с помощью комплекса XRLedit.

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. 2.2).

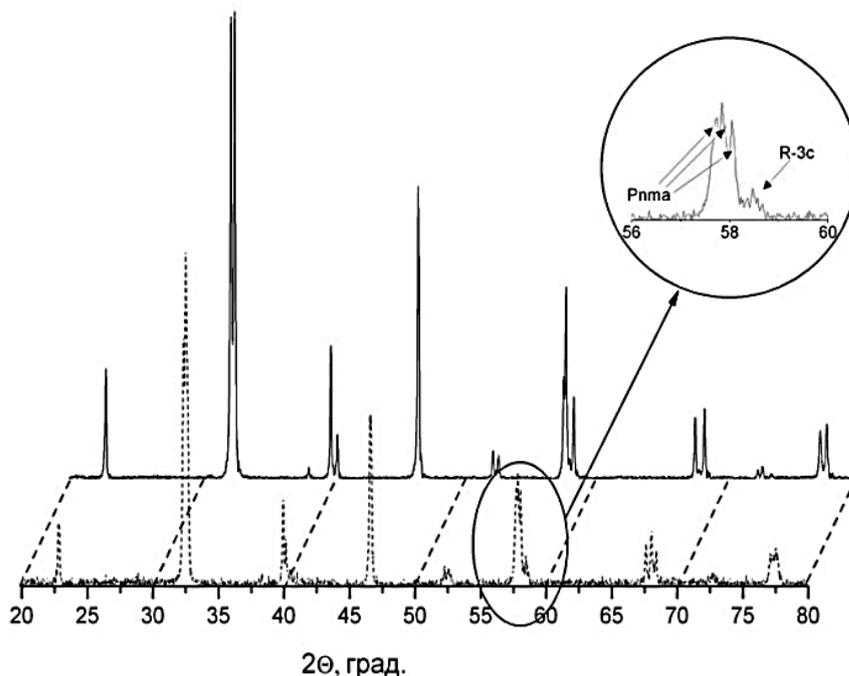


Рисунок 2.2 – Дифрактограммы исходного однофазного (—) и восстановленного со смесью фаз (- - -) образцов манганита состава



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

2.4. Измерение магнитных и электрических характеристик

2.4.1. Измерение удельной намагниченности при различных температурах

Удельная намагниченность (σ) измерялась баллистическим методом путем регистрации изменения магнитного потока через измерительную катушку, находящуюся в межполюсном пространстве постоянного магнита.

Измельченный образец (порошок) помещался в капсулу из неферромагнитного материала, которая в свою очередь помещалась в центре измерительной катушки между полюсами постоянных магнитов.

Напряженность постоянного магнитного поля в межполюсном пространстве составляет 5600 Э.

Для регистрации величины изменения магнитного потока в установке используется микровеберметр Ф-191, калибровка выполнена с помощью эталонного образца – особо чистого никеля. Измерения производились при комнатной температуре или вблизи температуры кипения жидкого азота (77 – 80 К). Погрешность измерения σ не превышает $\pm 2\%$ при надежности 0.92.

2.4.2. Измерение магнитной проницаемости и определение температуры Кюри

Температурная зависимость магнитной проницаемости измерялась индукционным методом на частоте 98.6 кГц в диапазоне температур от 80 до 350 К.

Образец помещался в керамическую капсулу, которая вставляется внутрь одной из секций двухсекционной измерительной катушки. Вторая

секция, включенная в противофазе, обеспечивает компенсацию ЭДС индукции, наводимой возбуждающей катушкой в секциях при отсутствии образца.

Вся конструкция охлаждалась до температуры кипения жидкого азота, затем температура медленно повышалась, при этом производилась регистрация напряжения на измерительной катушке. Для этого используется Selective Nanovoltmeter (Unipan type-237), сигнал с которого с помощью аналого-цифрового преобразователя Ла2-USB (ЗАО «Руднев-Шиляев») вводится в компьютер.

По точке, в которой производная проницаемости по температуре максимальна, определялась температура Кюри (T_c) [20,60].

Программное обеспечение, установленное на персональном компьютере, обрабатывает сигналы, поступающие с АЦП, и преобразовывает их в числовые массивы данных. Погрешность измерений не превышает $\pm 2\%$.

2.4.3. Измерение температурной зависимости магнитосопротивления

Измерения сопротивления (R) и магнитосопротивления (MR) [103] осуществлялись в диапазоне температур от 77 до 300 К на компьютеризированной установке. Поперечное магнитное поле напряженностью 9.2 кЭ создавалось с помощью электромагнита УЕW 3261-15. В качестве контактов использовались медные электроды, нанесенные методом термического напыления в вакууме на установке ВУП-4. Образец вместе с термопреобразователем помещался в измерительную ячейку, которая располагалась в специальной подставке между полюсов электромагнита. Величина падения напряжения на образце при пропускании стабилизированного тока передавалась в компьютер с помощью аналого-цифрового преобразователя Ла2-USB (ЗАО «Руднев-Шиляев»). Программное обеспечение, установленное на персональном компьютере, обрабатывает

сигналы, поступающие с АЦП, и преобразовывает их в числовые массивы данных в формате *.txt. Погрешность измерений не превышает $\pm 2\%$.

Температура перехода «металл-полупроводник» (T_{ms}) определялась как точка, соответствующая пику сопротивления [4,28].

Величина магнитного поля определялась с помощью прибора Ш-1-8. Основная погрешность измерения магнитной индукции в диапазоне свыше 0,1 Тл составляла $\pm 1,5\%$.

Величина магнитосопротивления вычислялась по формуле:

$$MR = [(\rho_H - \rho_0) / \rho_H] \times 100\%, \text{ где}$$

ρ_H – электросопротивление в поле H ,

ρ_0 – электросопротивление при $H = 0$

2.5. Методика расчета индекса кислородной нестехиометрии

Вычислим приращение объема элементарной ячейки (Δv) после восстановительного отжига, приводящего содержание кислорода к стехиометрическому, методом Пуа [104,105], модифицированным Кеслером [106].

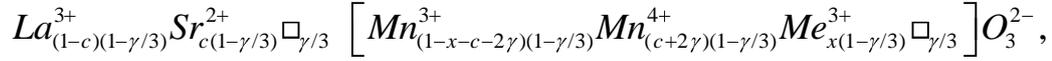
Используем следующие эффективные значения характеристических расстояний катион-анион в октаэдрической подрешетке (β) [98] с учетом поправок по Кеслеру: $\beta_{Mn^{3+}} = 1.99 \text{ \AA}$; $\beta_{Mn^{4+}} = 1.83 \text{ \AA}$; $\beta_{Ga^{3+}} = 1.98 \text{ \AA}$; $\beta_{Zn^{2+}} = 2.10 \text{ \AA}$; $\beta_{Ge^{4+}} = 1.84 \text{ \AA}$; $\beta_{\square} = 2.248 \text{ \AA}$; $\beta_{Me^{3+}} = 1.97 \text{ \AA}$; для ионов с координационным числом 12 (θ): $\theta_{La} = 2.72 \text{ \AA}$; $\theta_{Sr} = 2.80 \text{ \AA}$; $\theta_{\square} = 2.52 \text{ \AA}$.

Приращение объема при изменении индекса кислородной нестехиометрии ($\Delta \gamma$) определяется выражением:

$$\Delta v = 3v^{2/3} \frac{\Delta \theta_{cp} + \Delta \beta_{cp}}{1.207},$$

где θ_{cp} и β_{cp} – средние значения характеристических расстояний катион-анион в подрешетке с координационным числом 12 и в окта-подрешетке, а v – объем элементарной ячейки.

Для механизма зарядовой компенсации $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ и сопутствующего образования вакансий в обеих катионных подрешетках структурная формула манганита с замещением марганца трехвалентным ионом при $\gamma \ll 1$, когда $3/(3+\gamma) \approx (1-\gamma/3)$, может быть записана в виде:



где символ \square обозначает катионную вакансию, а $Me^{3+} = Ga^{3+}$ или $(Zn^{2+}_{0.5}Ge^{4+}_{0.5})$, поскольку введение двух- и четырехвалентных ионов в равной концентрации эквивалентно, с точки зрения зарядовой компенсации, замещению марганца трехвалентными ионами.

Для этой структурной формулы изменения средних характеристических расстояний в подрешетках составят:

$$\Delta\theta_{cp} = \left(-\frac{1-c}{3}\theta_{La} - \frac{c}{3}\theta_{Sr} + \frac{1}{3}\theta_{\square} \right) \Delta\gamma = \frac{1}{3} \left[\theta_{\square} - \theta_{La} - c\theta_{Sr} - \theta_{La} \right] \Delta\gamma$$

$$\Delta\beta_{cp} = \left[-\left(2 + \frac{1-x-c}{3} \right) \beta_{Mn^{3+}} + \left(2 - \frac{c}{3} \right) \beta_{Mn^{4+}} - \frac{x}{3} \beta_{Me^{3+}} + \frac{1}{3} \beta_{\square} \right] \Delta\gamma$$

Подставляя численные значения θ и β , получим формулы, описывающие приращение объема элементарной ячейки при изменении индекса нестехиометрии манганитов после отжига ($\Delta\gamma$) в первом приближении:

$$\Delta v(\text{\AA}^3) \approx 3v^{2/3}(-0.249 + 0.022c + 0.0027x)\Delta\gamma - \text{для } Me^{3+} = Ga^{3+};$$

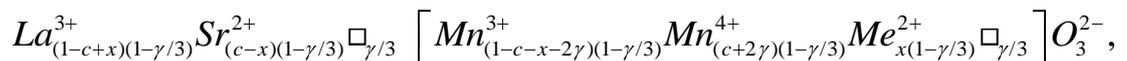
$$\Delta v(\text{\AA}^3) \approx 3v^{2/3}(-0.249 + 0.022c + 0.0055x)\Delta\gamma - \text{для } Me^{3+} = (Zn^{2+}_{0.5}Ge^{4+}_{0.5}).$$

Отсюда получаем формулы для расчета $\Delta\gamma$:

$$\Delta\gamma \approx \frac{\Delta v}{(-0.746 + 0.065c + 0.008x)v^{2/3}} - \text{для } Me^{3+} = Ga^{3+}$$

$$\Delta\gamma \approx \frac{\Delta v}{(-0.746 + 0.065c + 0.017x)v^{2/3}} - \text{для } Me^{3+} = (Zn^{2+}_{0.5}Ge^{4+}_{0.5})$$

Структурная формула для замещения марганца двухвалентным ионом Me^{2+} может быть записана в виде:

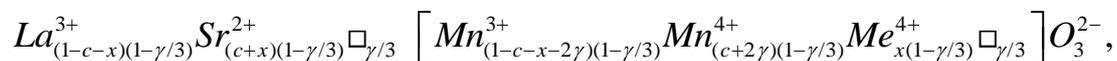


где символ $Me^{2+} = Zn^{2+}$

Проделав выкладки, подобные предыдущим, получим:

$$\Delta\gamma \approx \frac{\Delta v}{(-0.746 + 0.065c - 0.024x)v^{2/3}}$$

Структурная формула при замещении марганца ионом Me^{4+} имеет вид:



где символ $Me^{4+} = Ge^{4+}$. В этом случае значение $\Delta\gamma$ рассчитывается по формуле:

$$\Delta\gamma \approx \frac{\Delta v}{(-0.746 + 0.065c + 0.073x)v^{2/3}}$$

Погрешности определения $\Delta\gamma$ определялись, в основном, погрешностями измерения объемов элементарных ячеек манганитов до и после отжига.

ГЛАВА 3

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАНГАНИТОВ

3.1. Система $\text{La}^{3+}_{1-c+x}\text{Sr}^{2+}_{c-x}\text{Mn}^{3+}_{1-c-x-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Zn}^{2+}_x\text{O}_{3+\gamma}$

В рассматриваемой системе составов сумма концентраций двухвалентных ионов Sr^{2+} и Zn^{2+} , равная «с» формульных единиц, остается постоянной при изменении величины «х». В стехиометрических по кислороду манганитах ($\gamma = 0$) величина «с» соответствует количеству ф.е. ионов Mn^{4+} , определяющих концентрацию свободных носителей заряда. Значения «с» ($c = 0.15; 0.17; 0.19; 0.21$) выбраны вблизи границы «орторомбическая-ромбоэдрическая структура» на фазовой диаграмме системы $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{MnO}_3$ ($c = 0.175$) [2,33], а также в области ромбоэдрической металлической фазы ($0.20 \leq c \leq 0.35$), где достигаются высокие значения магнитных параметров.

Сопоставление структурных характеристик исходных образцов манганитов различного состава и образцов, отоженных при 1223 К, $P_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ Па, представлено в таблице 3.1. Приведены также значения фактора толерантности t [2,32], вычисленные для стехиометрических манганитов.

Полученные результаты показывают, что с увеличением «х» фазовая граница «орторомбическая-ромбоэдрическая структуры» сдвигается в область более высоких значений «с» по сравнению с граничным значением для La-Sr системы без замещения марганца ($x = 0$). В стехиометрических (отоженных) образцах переход возникает при значении фактора толерантности 0.965-0.966, а фазовая граница у манганита с содержанием цинка 0.075 ф.е. располагается в интервале значений «с» 0.20-0.21 ф.е.

Избыточное содержание кислорода ($\gamma > 0$), которым обладают синтезированные образцы до отжига (Табл. 3.2), способствует поддержанию

существования ромбоэдрической фазы в составах с высоким

Таблица 3.1 – Фазовый состав, объем элементарной ячейки (на ф.е.) и фактор толерантности образцов манганитов $\text{La}^{3+}_{1-c+x}\text{Sr}^{2+}_{c-x}\text{Mn}^{3+}_{1-c-x-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Zn}^{2+}_x\text{O}_{3+\gamma}$

Химический состав		Фазовый состав		$v, \text{Å}^3$		t
c	x	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига	
0.15	0.075	$Pnma$	$Pnma$	59.170 (44)	59.727 (37)	0.961
	0.100	$Pnma$	$Pnma$	59.122 (23)	59.767 (23)	0.959
0.17	0.075	$R\bar{3}c$	$Pnma$	58.961 (35)	59.532 (49)	0.963
	0.100	$Pnma$	$Pnma$	59.116 (22)	59.674 (22)	0.961
0.19	0.060	$R\bar{3}c$	$Pnma + R\bar{3}c$ (следы)	58.793 (11)	59.321 (10)	0.965
	0.075	$R\bar{3}c$	$Pnma$	58.923 (31)	59.456 (46)	0.964
	0.100	$Pnma$	$Pnma$	59.515 (22)	59.770 (10)	0.963
0.21	0.075	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.881 (36)	59.062 (42)	0.966
0.35	0.030	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.529 (82)	58.563 (79)	0.981
	0.050	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.640 (74)	58.688 (75)	0.980

содержанием замещающих марганец ионов Zn^{2+} . При этом, как следует из приведенных в таблице 3.2. расчетных данных, полученных по приращению объема элементарной ячейки после отжига из таблицы 3.1., с увеличением содержания цинка величина γ в исследованных манганитах возрастает (при фиксированных «с»), а с увеличением «с» при фиксированных «х» – уменьшается. Последняя зависимость согласуется с данными работы [7] о снижении концентрации сверхстехиометрического кислорода при повышении содержания стронция.

Возрастание объема элементарной ячейки манганитов при увеличении содержания цинка обусловлено тем, что ионный радиус Zn^{2+} больше радиуса иона Mn^{3+} , а уменьшение v при увеличении «с» происходит вследствие образования ионов Mn^{4+} , имеющих намного меньший ионный радиус, чем Mn^{3+} и Sr^{2+} .

Таблица 3.2 – Индекс кислородной нестехиометрии (γ) исходных образцов манганитов

Химический состав		
Формула	c	γ
$\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_{3+\gamma}$	0.15	0.050±0.005
$\text{La}_{0.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Mn}_{0.900}\text{Zn}_{0.100}\text{O}_{3+\gamma}$	0.15	0.057±0.003
$\text{La}_{0.930}\text{Sr}_{0.070}\text{Mn}_{0.900}\text{Zn}_{0.100}\text{O}_{3+\gamma}$	0.17	0.050±0.003
$\text{La}_{0.910}\text{Sr}_{0.090}\text{Mn}_{0.900}\text{Zn}_{0.100}\text{O}_{3+\gamma}$	0.19	0.029±0.003
$\text{La}_{0.865}\text{Sr}_{0.135}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_{3+\gamma}$	0.21	0.016±0.005
$\text{La}_{0.680}\text{Sr}_{0.320}\text{Mn}_{0.970}\text{Zn}_{0.030}\text{O}_{3+\gamma}$	0.35	0.00±0.01
$\text{La}_{0.700}\text{Sr}_{0.300}\text{Mn}_{0.950}\text{Zn}_{0.050}\text{O}_{3+\gamma}$	0.35	0.00±0.004

В таблице 3.3 показаны характеристики орторомбических фаз, существующих в манганитах в определенных состояниях согласно данным таблицы 3.1. После восстановительного отжига в манганитах составов $c = 0.17$, $x = 0.075$ и $c = 0.19$, $x = 0.100$ образовались ян-теллеровские фазы O', что может быть в определенной степени связано с уменьшением содержания катионных вакансий, разбавляющих подрешетку ионов Mn^{3+} , и увеличением концентрации последних.

Таблица 3.3 – Характеристики фаз манганитов с орторомбической структурой

Химический состав манганитов			Параметры решетки, Å				Фаза
c	Формула	Состояние	a	b	c	$c/\sqrt{2}$	
0.15	$\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_{3+\gamma}$	Исх.	5.495	5.536	7.781	5.502	O
		Отож.	5.519	5.538	7.817	5.527	O
0.15	$\text{La}_{0.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Mn}_{0.900}\text{Zn}_{0.100}\text{O}_{3+\gamma}$	Исх.	5.494	5.534	7.778	5.500	O
		Отож.	5.524	5.538	7.814	5.526	O
0.17	$\text{La}_{0.905}\text{Sr}_{0.095}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$	Отож.	5.515	5.538	7.797	5.513	O'
0.17	$\text{La}_{0.930}\text{Sr}_{0.070}\text{Mn}_{0.900}\text{Zn}_{0.100}\text{O}_{3+\gamma}$	Исх.	5.494	5.534	7.778	5.499	O
		Отож.	5.519	5.539	7.808	5.521	O
0.19	$\text{La}_{0.885}\text{Sr}_{0.115}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$	Отож.	5.502	5.536	7.797	5.513	O
0.19	$\text{La}_{0.910}\text{Sr}_{0.090}\text{Mn}_{0.900}\text{Zn}_{0.100}\text{O}_{3+\gamma}$	Исх.	5.508	5.539	7.803	5.517	O
		Отож.	5.538	5.549	7.780	5.501	O'

В то же время, в последнем составе содержание замещающих марганец Mn^{3+} ионов ($Zn^{2+} + Mn^{4+}$) является наибольшим (составляет 0.29 ф.е.), тем не менее, ян-теллеровские искажения в орторомбической фазе возникли, в отличие от составов, где содержание «разбавляющих» ионов минимально (0.225 ф.е.) или равно 0.25 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.

3.2. Система $La^{3+}_{1-c-x}Sr^{2+}_{c+x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Ge^{4+}_xO_{3+\gamma}$

В отличие от цинк-содержащей системы, постоянство заданной концентрации ионов Mn^{4+} (величина «с») в манганитах при изменении содержания германия обеспечивается за счет соответствующего увеличения содержания стронция.

В таблице 3.4 приведены экспериментальные данные о фазовом составе и объеме элементарной ячейки синтезированных образцов манганитов, а также рассчитанные значения фактора толерантности для стехиометрического содержания кислорода.

Таблица 3.4 – Фазовый состав, объем элементарной ячейки (на ф.е.) и фактор толерантности 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		$v, \text{Å}^3$		t
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)	0.973
0.17	0.075	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.713 (4)	58.825 (14)	0.974
0.19	0.025	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.785 (10)	58.785 (10)	0.972
	0.050	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.727 (6)	58.727 (7)	0.974
	0.075	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.639 (4)	58.640 (14)	0.976
	0.100	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.533 (4)	58.602 (14)	0.978
	0.125	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.413 (4)	58.503 (13)	0.980

Все исследованные манганиты имеют ромбоэдрическую структуру. 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.

Уменьшение объема элементарной ячейки манганитов при увеличении содержания германия обусловлено тем, что ионный радиус Ge^{4+} значительно меньше радиуса иона Mn^{3+} – на 0.115 Å, в то время как разность ионных радиусов стронция и лантана составляет 0.08 Å. Уменьшение v при увеличении « c » связано с образованием ионов Mn^{4+} , имеющих намного меньший ионный радиус, чем Mn^{3+} и Sr^{2+} .

После восстановительного отжига объем элементарной ячейки манганитов увеличился (у двух образцов с малым содержанием германия при $c = 0.19$ не изменился в пределах погрешности измерений). Так же, как и в случае Zn-замещенных манганитов, это объясняется устранением в результате отжига сверхстехиометрического кислорода, присутствовавшего в спеченных образцах манганитов. Оценочные значения γ , рассчитанные по величине приращения объема элементарной ячейки после отжига, приведены в таблице 3.5, из которой следует, что с увеличением содержания германия концентрация кислорода в исследованных манганитах возрастает (при фиксированном « c »), а с увеличением « c » – снижается, подобно тому, как это имеет место в системе $La_{1-c}Sr_cMnO_3$ при повышении содержания стронция [7].

Таблица 3.5 – Индекс кислородной нестехиометрии (γ) исходных образцов манганитов

Химический состав		
Формула	c	γ
$\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{Mn}_{0.925}\text{Ge}_{0.075}\text{O}_{3+\gamma}$	0.15	0.020±0.002
$\text{La}_{0.755}\text{Sr}_{0.245}\text{Mn}_{0.925}\text{Ge}_{0.075}\text{O}_{3+\gamma}$	0.17	0.010±0.001
$\text{La}_{0.785}\text{Sr}_{0.215}\text{Mn}_{0.975}\text{Ge}_{0.025}\text{O}_{3+\gamma}$	0.19	0.000±0.001
$\text{La}_{0.760}\text{Sr}_{0.240}\text{Mn}_{0.950}\text{Ge}_{0.050}\text{O}_{3+\gamma}$	0.19	0.000±0.001
$\text{La}_{0.735}\text{Sr}_{0.265}\text{Mn}_{0.925}\text{Ge}_{0.075}\text{O}_{3+\gamma}$	0.19	0.00±0.01
$\text{La}_{0.710}\text{Sr}_{0.290}\text{Mn}_{0.900}\text{Ge}_{0.100}\text{O}_{3+\gamma}$	0.19	0.006±0.001
$\text{La}_{0.685}\text{Sr}_{0.315}\text{Mn}_{0.875}\text{Ge}_{0.125}\text{O}_{3+\gamma}$	0.19	0.008±0.001

В целом можно заключить, что введение германия гораздо менее эффективно повышает сверхстехиометрическое содержание кислорода, чем введение цинка при одинаковом значении « c ». При этом, однако, следует учесть, что в этом случае манганиты имеют большее содержание стронция.

3.3. 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, (Zn_{0.5}Ge_{0.5}))

С точки зрения условий электронейтральности, замещение марганца комбинацией двух- и четырехвалентных ионов, взятых в равном количестве, формально эквивалентно замещению двумя трехвалентными ионами. Поэтому представлялось целесообразным рассмотреть указанные системы в одном разделе для удобства сопоставления их характеристик.

Экспериментальные данные о фазовом составе и объеме элементарной ячейки на ф.е. манганитов системы $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+}_c\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Ga}^{3+}_x\text{O}_{3+\gamma}$ для $c \leq 0.19$ и некоторых значений « x » до и после отжига приведены в таблице 3.6 вместе с рассчитанными значениями фактора толерантности стехиометрических манганитов. Сопоставление данных для составов обеих систем с одинаковыми значениями (c, x) представлено в таблице 3.7.

Таблица 3.6 – Фазовый состав, объем элементарной ячейки (на ф.е.) и фактор толерантности образцов манганитов $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+}_c\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Ga}^{3+}_x\text{O}_{3+\gamma}$

Химический состав		Фазовый состав		Объем эл. яч. $v, \text{Å}^3$		t
c	x	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига	
0.15	0.025	$R\bar{3}c$	$Pnma$	58.869 (16)	59.260 (30)	0.967
	0.050	$R\bar{3}c$	$Pnma$	58.850 (18)	59.210 (30)	0.967
	0.100	$R\bar{3}c$	$Pnma$	58.873 (18)	59.209 (30)	0.968
	0.125	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c + Pnma$	58.876 (17)	59.125 (59) ($Pnma$)	0.968
	0.150	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c + Pnma(\text{следы})$	58.987 (16)	59.183 (6)	0.968
0.17	0.025	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.796 (11)	59.014 (24)	0.969
	0.125	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.872 (16)	58.935 (18)	0.970
0.19	0.025	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.739 (11)	58.954 (16)	0.970
	0.125	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.879 (98)	58.892 (26)	0,971

Анализ полученных результатов показывает, что замещение марганца галлием и парой (Zn,Ge) расширяет область существования ромбоэдрической фазы в область меньших значений « c »: при содержании Ga 0.15 ф.е. положение границы между ромбоэдрической и орторомбической фазами в отоженных (стехиометрических) манганитах практически совпадает со значением $c = 0.15$, а при таком же содержании комбинации (Zn_{0.5}Ge_{0.5}) граница располагается выше – в области значений « c » около 0.16 ф.е. Ромбоэдрическая структура устойчиво реализуется в стехиометрических манганитах обеих систем при $t \geq 0.969$.

Таблица 3.7 – Фазовый состав, объем элементарной ячейки (на ф.е.) и фактор толерантности 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		$v, \text{\AA}^3$		t
c	x	Me	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига	
0.15	0.075	Ga	$R\bar{3}c$	$Pnma$	58.735 (8)	59.296 (26)	0.968
		($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$ (~70%) $Pnma$ (~30%)	$Pnma$	59.066 (11) 59.098 (25)	59.337 (12)	0.967
	0.150	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c +$ $Pnma$ (следы)	58.987 (16)	59.183 (6)	0.968
		($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c +$ $Pnma$ (~20%)	59.095 (5)	59.124 (8)	0.967
0.17	0.050	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.798 (10)	58.939 (25)	0.969
		($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.836 (28)	59.154 (17)	0.969
	0.075	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.752 (10)	59.091 (7)	0.969
		($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	59.032 (9)	59.124 (13)	0.969
	0.100	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.722 (17)	58.946 (26)	0.970
		($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.937 (6)	59.128 (1)	0.969
0.150	($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	59.027 (7)	59.015 (6)	0.969	
0.19	0.050	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.763 (11)	58.936 (19)	0,971
		($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.851 (8)	59.062 (5)	0.970
	0.075	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.741 (6)	58.968 (8)	0.971
		($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.930 (7)	59.083 (6)	0.970
	0.100	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.843 (10)	58.901 (26)	0.971
		($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.957 (6)	59.031 (1)	0.970
0.150	($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.976 (11)	58.945 (5)	0.971	
0.25	0.050	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.736 (12)	58.737 (7)	0.976
		($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.549 (30)	58.562 (31)	0.975
0.30	0.100	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.501 (28)	58.475 (16)	0.980
		($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.384 (31)	58.405 (31)	0.980
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)	0.984
		($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.181 (39)	58.181 (39)	0.984
	0.150	Ga	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.283 (18)	58.292 (32)	0.985
		($\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$)	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	58.272 (36)	58.214 (39)	0.984

Сверхстехиометрический кислород, содержание которого в исходных образцах рассмотрено ниже, способствует поддержанию ромбоэдрической фазы: так, исходные Ga-замещенные манганиты при $c = 0.15$ являются ромбоэдрическими уже при $x \geq 0.025$ (Табл. 3.6), а цинк-германиевые – при $x > 0.075$ (Табл. 3.7). 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 $Zn^{2+} + Ge^{4+}$ вызвало фазовое расслоение в образцах при $c = 0.15, x = 0.075$ (Табл. 3.7).

Более детальный анализ рентгеноструктурных данных образцов 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 ($a < c/\sqrt{2} < b$), а при $x = 0.150$ в отожженных образцах образуются ян-теллеровские фазы с симметрией O' ($c/\sqrt{2} < a \leq b$), причем в (Zn,Ge)- манганите симметрия близка к псевдокубической O*: $c/\sqrt{2} \approx a \approx b$ (Табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Характеристики фаз манганитов с орторомбической структурой

Химический состав		a	b	c	c/√2	Фаза
Формула	Состояние					
$La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_{0.975}Ga_{0.025}O_3$	Отож.	5.499	5.539	7.782	5.503	O
$La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_{0.950}Ga_{0.050}O_3$	Отож.	5.496	5.539	7.779	5.501	O
$La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_{0.925}Ga_{0.075}O_3$	Отож.	5.498	5.541	7.786	5.506	O
$La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_{0.925}(Zn_{0.5}Ge_{0.5})_{0.075}O_{3+\gamma}$	Исх.	5.498	5.537	7.796	5.512	O
	Отож.	5.482	5.536	7.790	5.508	O
$La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_{0.875}Ga_{0.125}O_3$	Отож.	5.488	5.536	7.784	5.504	O
$La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_{0.850}Ga_{0.150}O_3$	Отож.	5.510	5.510	7.774	5.498	O'
$La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_{0.850}(Zn_{0.5}Ge_{0.5})_{0.150}O_3$	Отож.	5.505	5.512	7.781	5.502	O', ~O*

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 ионный радиус Ga^{3+} (0.62 Å) и средний радиус комбинации ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) (0.635 Å) меньше радиуса Mn^{3+} (0.645 Å), 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.

У отождженных образцов манганитов с содержанием комбинации ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) $x = 0.150$ при $c = 0.17, 0.19, 0.35$ и $x = 0.100$ при $c = 0.35$, а также у отождженного Ga-замещенного образца с $x = 0.100, c = 0.30$ объем элементарной ячейки меньше, чем у исходных образцов (Табл. 3.7). Эти факты могут быть объяснены возникновением анионных вакансий или однозарядных ионов кислорода [7,12,53,63,67]. Анионные вакансии обычно сильно снижают значения температуры Кюри и намагниченности [12,53,63]. Поскольку в данном случае отжиг не привел к существенным изменениям магнитных параметров (Табл. 3.9), наиболее вероятной представляется вторая версия – образование однозарядных ионов кислорода.

Это заключение можно отнести и Ge-замещенным манганитам, у которых объем элементарной ячейки после отжига не изменился (Табл. 3.4, 3.9).

Таблица 3.9 – Точка Кюри и намагниченность образцов манганитов с уменьшением (неизменностью) объема элементарной ячейки после отжига

Состав	Образец			
	До отжига		После отжига	
	T_c , К	σ , Гс*см ³ /Г	T_c , К	σ , Гс*см ³ /Г
$\text{La}_{0.830}\text{Sr}_{0.170}\text{Mn}_{0.850}\text{Zn}_{0.075}\text{Ge}_{0.075}\text{O}_3$	161	49.3	150	48.7
$\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.850}\text{Zn}_{0.075}\text{Ge}_{0.075}\text{O}_3$	140	48.9	138	49.1
$\text{La}_{0.700}\text{Sr}_{0.300}\text{Mn}_{0.900}\text{Ga}_{0.100}\text{O}_3$	257	72.9	261	74.3
$\text{La}_{0.650}\text{Sr}_{0.350}\text{Mn}_{0.850}\text{Zn}_{0.075}\text{Ge}_{0.075}\text{O}_3$	267	75.6	263	76.7
$\text{La}_{0.785}\text{Sr}_{0.215}\text{Mn}_{0.975}\text{Ge}_{0.025}\text{O}_3$	275	85.4	276	83.8
$\text{La}_{0.760}\text{Sr}_{0.240}\text{Mn}_{0.950}\text{Ge}_{0.050}\text{O}_3$	264	78.2	268	82.9

Так же, как в случае Zn- и Ge-замещенных манганитов, по величине приращения Δv после отжига образцов, у которых фазовый состав не изменился, а объем элементарной ячейки увеличился, были вычислены оценочные значения индекса кислородной нестехиометрии γ исходных образцов.

Таблица 3.10 демонстрирует зависимость сверхстехиометрического содержания кислорода от состава манганитов с замещением марганца галлием и парой (Zn,Ge). Видно, что с увеличением содержания Ga и комбинации ($\text{Zn}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5}$), так же как и содержания стронция, концентрация кислорода в исследованных исходных образцах манганитов снижается.

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.

Таблица 3.10 – Индекс кислородной нестехиометрии (γ) исходных образцов манганитов

Химический состав		
Формула	c	γ
$\text{La}_{0.850}\text{Sr}_{0.150}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.0375}\text{Ge}_{0.0375}\text{O}_{3+\gamma}$	0.15	0.024±0.003
$\text{La}_{0.850}\text{Sr}_{0.150}\text{Mn}_{0.850}\text{Zn}_{0.075}\text{Ge}_{0.075}\text{O}_{3+\gamma}$	0.15	0.003±0.0008
$\text{La}_{0.830}\text{Sr}_{0.170}\text{Mn}_{0.950}\text{Zn}_{0.025}\text{Ge}_{0.025}\text{O}_{3+\gamma}$	0.17	0.029±0.003
$\text{La}_{0.830}\text{Sr}_{0.170}\text{Mn}_{0.900}\text{Zn}_{0.050}\text{Ge}_{0.050}\text{O}_{3+\gamma}$	0.17	0.017±0.0005
$\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.950}\text{Ga}_{0.050}\text{O}_{3+\gamma}$	0.19	0.016±0.002
$\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.950}\text{Zn}_{0.025}\text{Ge}_{0.025}\text{O}_{3+\gamma}$	0.19	0.019±0.001
$\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.0375}\text{Ge}_{0.0375}\text{O}_{3+\gamma}$	0.19	0.014±0.001
$\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.900}\text{Ga}_{0.100}\text{O}_{3+\gamma}$	0.19	0.006±0.003
$\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.900}\text{Zn}_{0.050}\text{Ge}_{0.050}\text{O}_{3+\gamma}$	0.19	0.007±0.0005
$\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}_{3+\gamma}$	0.19	0.003±0.001

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 отожженных образцов это различие существенно меньше (Табл. 3.11.). Эти результаты можно связать с различием зависимости величины γ от содержания замещающих марганец элементов в манганитах рассматриваемых систем.

Таблица 3.11 – Сопоставление экспериментальных значений объема элементарной ячейки исходных и отожженных образцов твердых растворов $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+}_c\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}(\text{Zn}^{4+}_{0.5}\text{Ge}^{2+}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$ и рассчитанных по правилу аддитивности (V_{add})

c	x	Исходные образцы		Отожженные образцы	
		$V, \text{Å}^3$	$V_{\text{add}}, \text{Å}^3$	$V, \text{Å}^3$	$V_{\text{add}}, \text{Å}^3$
0.15	0.075	59.07	58.97	59.34	59.36
0.17	0.075	59.03	58.84	59.12	59.18
0.19	0.075	58.93	58.76	59.08	59.01
	0.100	58.96	58.86	59.03	59.06

ГЛАВА 4

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕЩАЮЩИХ МАРГАНЕЦ КАТИОНОВ И ДЕФЕКТОВ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА ПОЛОЖЕНИЕ ФАЗОВЫХ ГРАНИЦ «МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК» И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ

4.1. Механизмы влияния состава на электрические характеристики манганитов и фазовый переход «металл-полупроводник»

4.1.1. Влияние допирования цинком

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. Это видно из графиков, представленных на рисунке 4.1 для $x = 0.025$, с учетом того, что при более высоких значениях « x » проводимость тем более будет полупроводниковой.

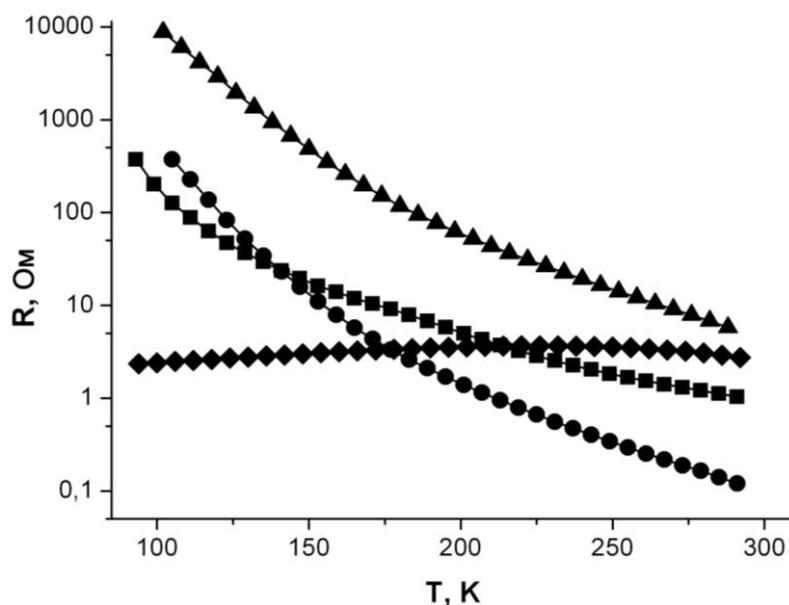


Рисунок 4.1 – Температурные зависимости сопротивления манганитов



($x = 0.025$: ■ – $c = 0.15$, ● – $c = 0.17$, ▲ – $c = 0.19$, ◆ – $c = 0.35$)

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. 4.1, 4.2), причем с увеличением « x » положение максимума смещается в сторону более низких температур и более высоких значений сопротивления.

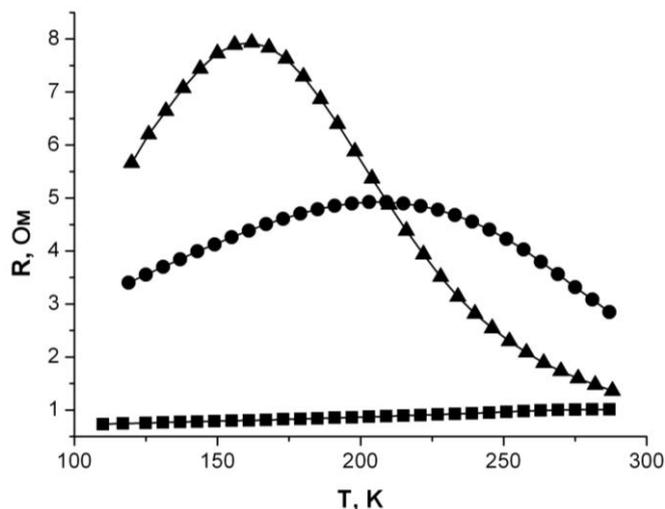


Рисунок 4.2 – Температурные зависимости сопротивления манганитов $\text{La}_{0.65+x}\text{Sr}_{0.35-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3+\gamma}$ ($c = 0.35$: ■ – $x = 0.01$, ● – $x = 0.03$, ▲ – $x = 0.06$)

Зависимость температуры перехода «металл-полупроводник» (T_{ms}) от состава манганитов и воздействия магнитным полем показана на рисунке 4.3.

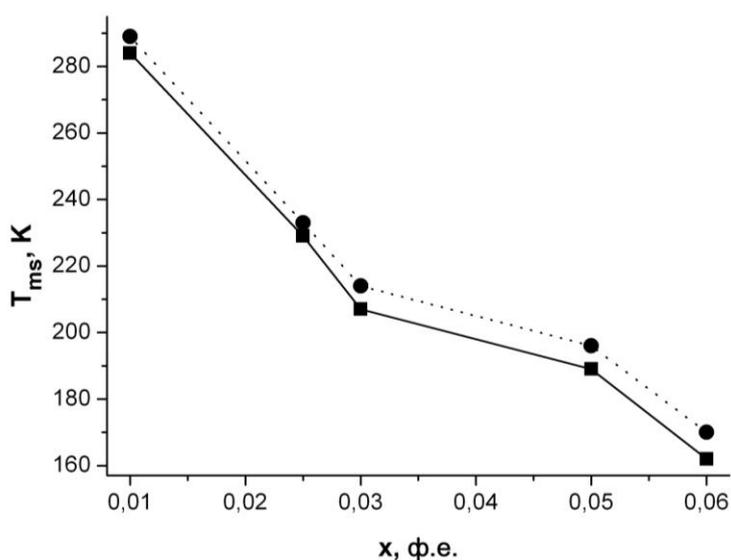


Рисунок 4.3 – Зависимость температуры перехода «металл-полупроводник» манганитов системы $\text{La}^{3+}_{1-c+x}\text{Sr}^{2+}_{c-x}\text{Mn}^{3+}_{1-c-x-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Zn}^{2+}_x\text{O}_{3+\gamma}$ от содержания цинка при $c = 0.35$: ■ – в отсутствие магнитного поля;

● – в магнитном поле 9.2 кЭ

Магнитное поле повышает температуру перехода T_{ms} (Рис. 4.3, 4.4), что особенно заметно при больших значениях « x ». После отжига T_{ms} имеет слабую тенденцию к повышению, а сопротивление в максимуме $R(T)$ значительно возрастает (Рис. 4.4). 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.

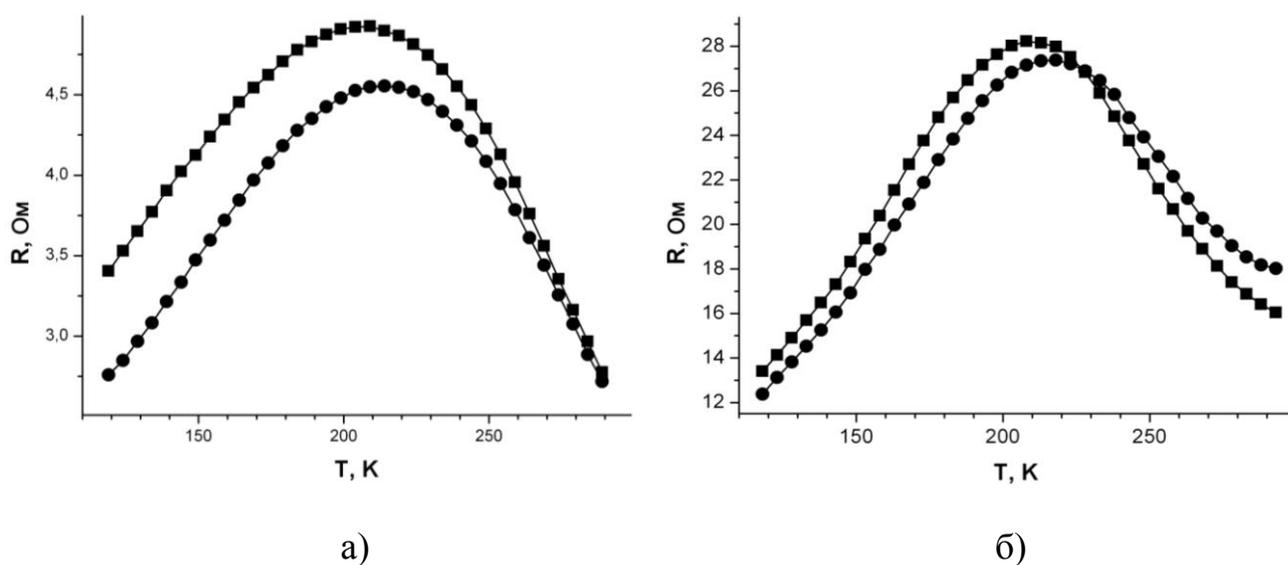


Рисунок 4.4 – Зависимость сопротивления образцов манганита $La_{0.68}Sr_{0.32}Mn_{0.97}Zn_{0.03}O_{3+\gamma}$ от температуры в отсутствие магнитного поля (■) и в магнитном поле 9.2 кЭ (●):

а – исходные образцы; б – отожженные образцы

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. 4.5). Возникновение этих скачков при повышении температуры связано с переходом «орторомбическая-ромбоэдрическая фазы», зависящим от магнитного поля.

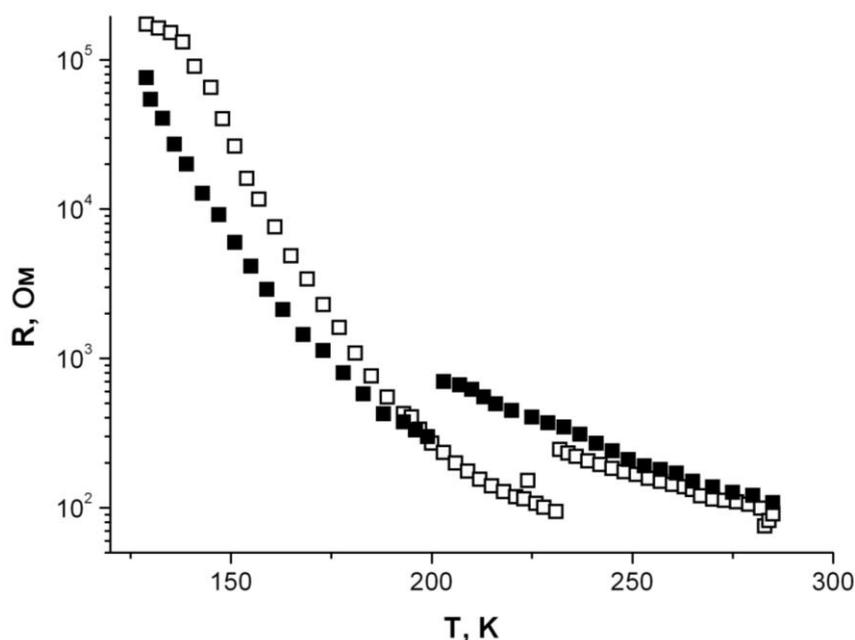


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости сопротивления в отсутствие магнитного поля (□) и в магнитном поле 9.2 кЭ (■) манганита



Все исследованные манганиты с чисто полупроводниковыми свойствами в интервале температур от 110 до 285 К обладают практически линейной зависимостью $\ln R$ от обратной температуры (например, как образцы на рисунках 4.6, 4.7), т.е. у этих манганитов температурная зависимость проводимости имеет активационный характер. У некоторых образцов можно было выделить два линейных участка.

Как видно из представленных на рисунке 4.6 графиков, зависимость энергии активации (E_a) исходных образцов от параметра «с» является немонотонной, при этом минимальное значение E_a при $x = 0.05$ имеет состав с $c = 0.15$, а максимальное – $c = 0.17$. При $x = 0.100$ энергия активации минимальна у манганита с $c = 0.19$ (Табл. 4.1). Это объясняется влиянием 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.

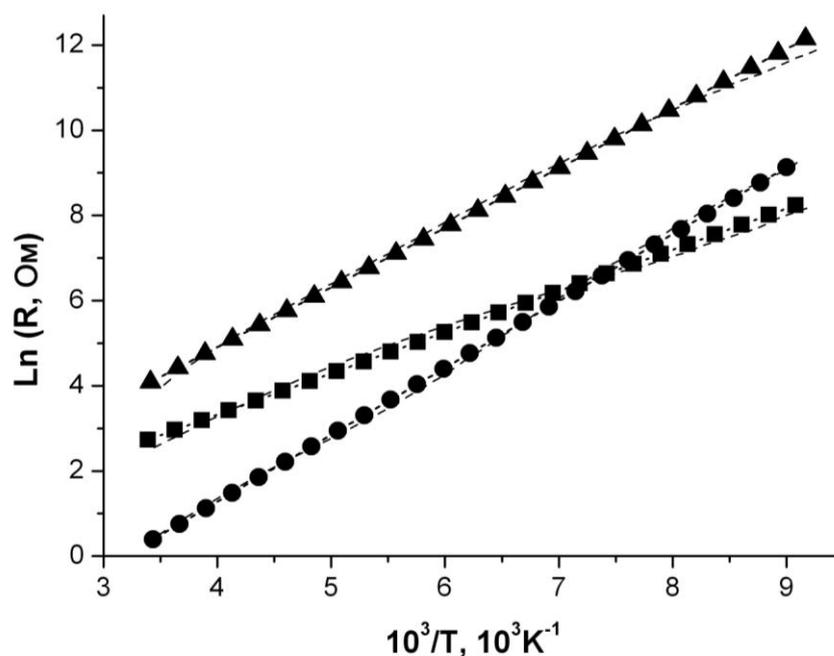


Рисунок 4.6 – Температурная зависимость сопротивления исходных образцов Zn-содержащих манганитов в координатах $\ln R = f(1/T)$:

- – $c = 0.15, x = 0.05$ (структура орторомбическая);
- – $c = 0.17, x = 0.05$ (структура ромбоэдрическая);
- ▲ – $c = 0.19, x = 0.05$ (структура ромбоэдрическая)

После отжига энергия активации возрастает, а ее зависимость от состава становится более простой (Табл. 4.1, Рис. 4.7): величина E_a возрастает с содержанием цинка и снижается с увеличением «с».

Таблица 4.1 – Энергия активации проводимости исходных и отожженных образцов манганитов с орторомбической структурой

Состав	$E_a, \text{эВ}$	
	Исходные образцы	Отожженные образцы
$\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$	0.11	0.14
$\text{La}_{0.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Mn}_{0.900}\text{Zn}_{0.100}\text{O}_3$	0.13	0.15
$\text{La}_{0.930}\text{Sr}_{0.070}\text{Mn}_{0.900}\text{Zn}_{0.100}\text{O}_3$	0.14	0.15
$\text{La}_{0.910}\text{Sr}_{0.090}\text{Mn}_{0.900}\text{Zn}_{0.100}\text{O}_3$	0.08	0.11

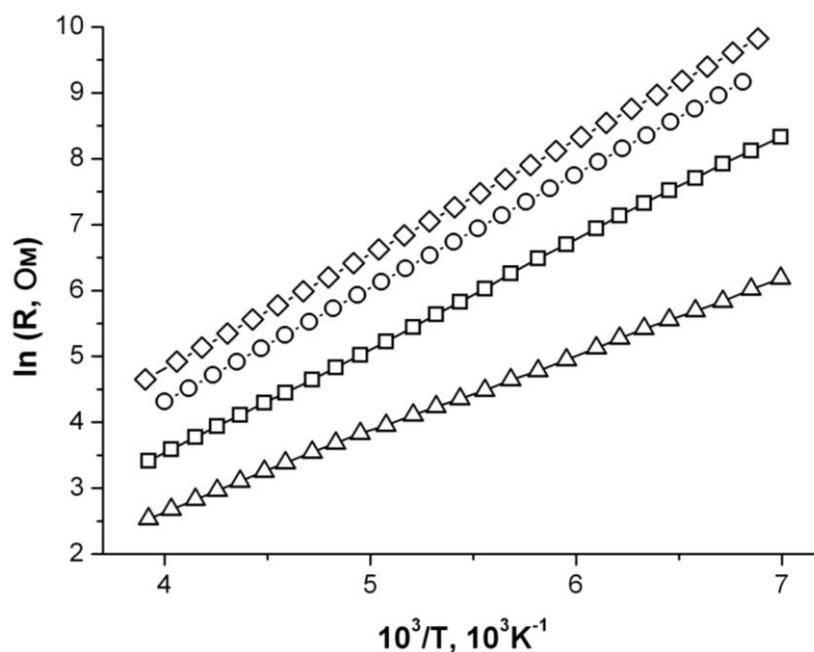


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости сопротивления отожженных образцов манганитов (структура орторомбическая) в координатах $\ln R=f(1/T)$:

□ – $c = 0.15$, $x = 0.075$, ($E_a = 0.15$ эВ); ◇ – $c = 0.15$, $x = 0.100$, ($E_a = 0.15$ эВ);

○ – $c = 0.17$, $x = 0.100$, ($E_a = 0.15$ эВ); △ – $c = 0.19$, $x = 0.100$, ($E_a = 0.11$ эВ)

4.1.2. Влияние допирования германием

В системе $\text{La}_{1-c-x}^{3+}\text{Sr}_{c+x}^{2+}\text{Mn}_{1-c-x-2\gamma}^{3+}\text{Mn}_{c+2\gamma}^{4+}\text{Ge}_x^{4+}\text{O}_{3+\gamma}$ 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 4.8. 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, точка Кюри этих манганитов несколько повышается, а намагниченность уменьшается (раздел 4.2.2). 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 [4]: 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 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 [95].

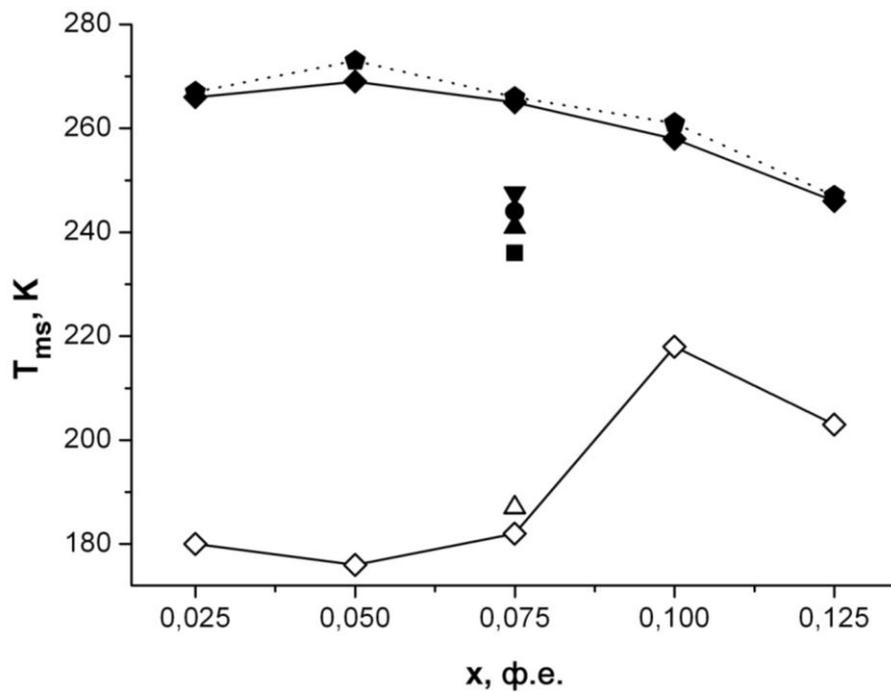


Рисунок 4.8 – Температура перехода «металл-полупроводник» исходных и отожженных образцов манганитов системы



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.)

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 (раздел 3.1). 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. 4.8, 4.9), особенно при малых «с».

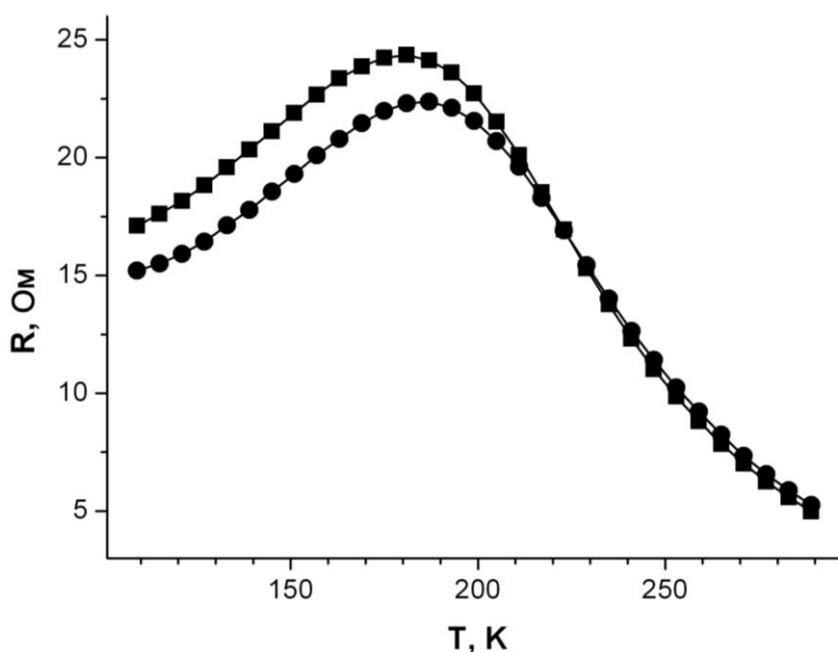


Рисунок 4.9 – Зависимость сопротивления отожженного образца манганита $La_{0.735}Sr_{0.265}Mn_{0.925}Ge_{0.075}O_3$ от температуры в отсутствие магнитного поля (■) и в магнитном поле 9.2 кЭ (●)

4.1.3. Влияние допирования галлием и комбинацией цинк-германий

Все образцы галлий-содержащих манганитов с $c = 0.15$ проявляют полупроводниковые свойства в исследованном интервале температур (Рис. 4.10). 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. 4.11, 4.12;

значения T_{ms} равны, соответственно, 135 К и 158 К). После отжига манганит $La_{0.830}Sr_{0.170}Mn_{0.975}Ga_{0.025}O_3$ не проявляет металлического поведения (Рис. 4.11), но манганит состава $La_{0.810}Sr_{0.190}Mn_{0.975}Ga_{0.025}O_3$ остается металлическим вблизи 120 К (Рис. 4.12).

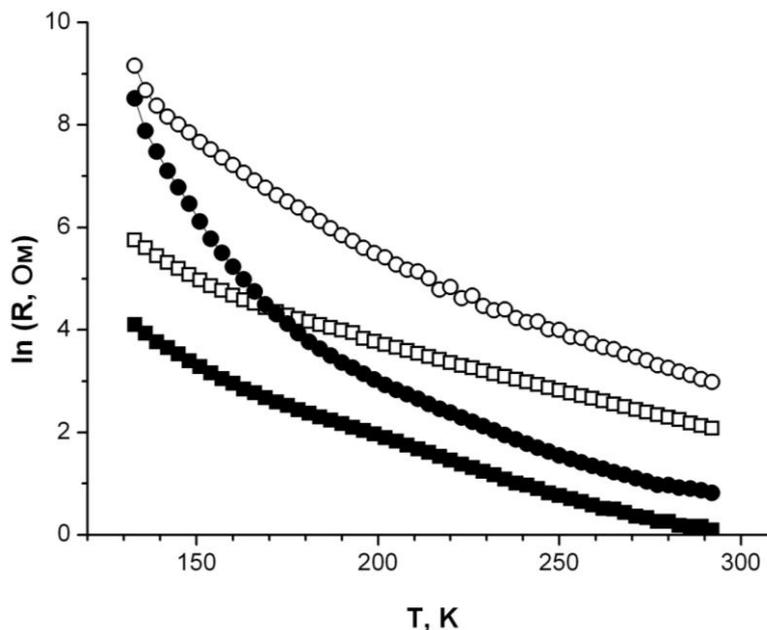
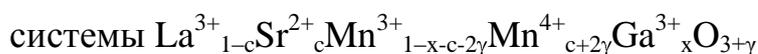


Рисунок 4.10 – Температурные зависимости сопротивления манганитов



при $c = 0.15$: ■ – $x = 0.025$ (исх.), □ – $x = 0.025$ (отож.), ● – $x = 0.125$ (исх.),
○ – $x = 0.125$ (отож.)

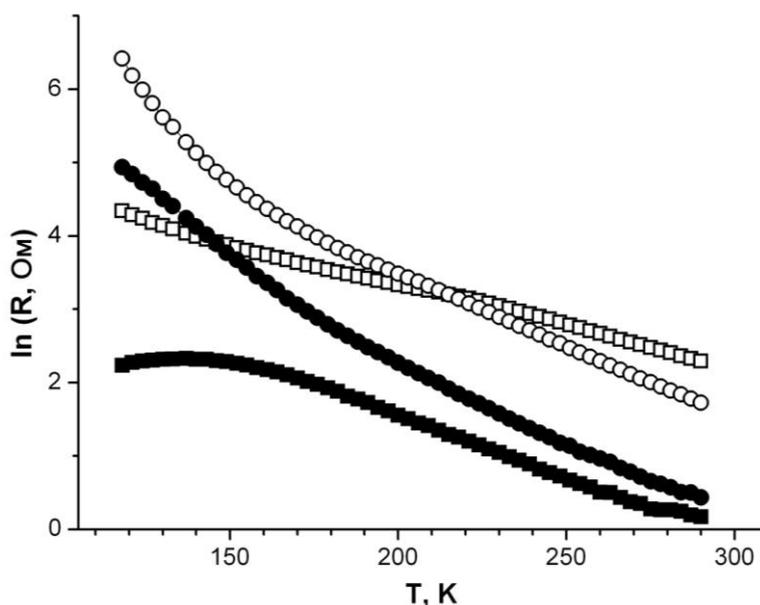


Рисунок 4.11 – Температурные зависимости сопротивления манганитов

системы $La^{3+}_{1-c}Sr^{2+}_cMn^{3+}_{1-x-c-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Ga^{3+}_xO_{3+\gamma}$ при $c = 0.17$: ■ – $x = 0.025$ (исх.), □ – $x = 0.025$ (отож.), ● – $x = 0.050$ (исх.), ○ – $x = 0.050$ (отож.)

Манганиты с содержанием галлия $x \geq 0.05$ имеют полупроводниковый тип температурной зависимости сопротивления для значений $c = 0.15, 0.17, 0.19$.

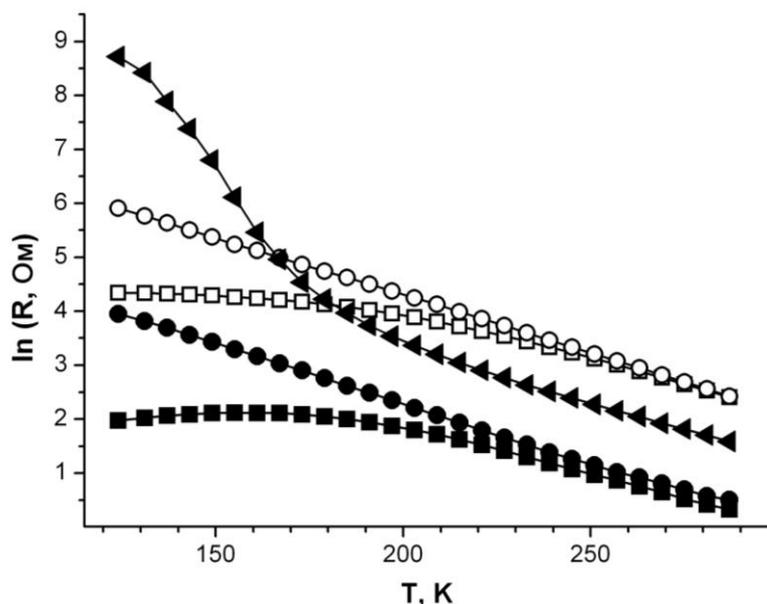


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости сопротивления манганитов

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.)

В то же время, (ZnGe)-составы с $x \leq 0.05$ для значений $c = 0.17, 0.19$ имеют металлический тип температурной зависимости сопротивления при температурах ниже 120 К и 150 К, соответственно; все остальные при $c \leq 0.19$ проявляют чисто полупроводниковые свойства до и после отжига. При $c = 0.25$ все манганиты имеют металлический тип проводимости в диапазоне температур 120 – 290 К. Описанные свойства иллюстрируются зависимостями $R(T)$ для $x = 0.05$, приведенными на рисунке 4.13.

Таким образом, увеличение « c » и содержания кислорода способствует возникновению металлического типа проводимости Ga- и (ZnGe)-манганитов, при этом температура перехода «металл-полупроводник» (T_{ms}) повышается. Напротив, с увеличением « x » при малых « c » возникает

проводимость полупроводникового типа. После отжига сопротивление манганитов значительно возрастает.

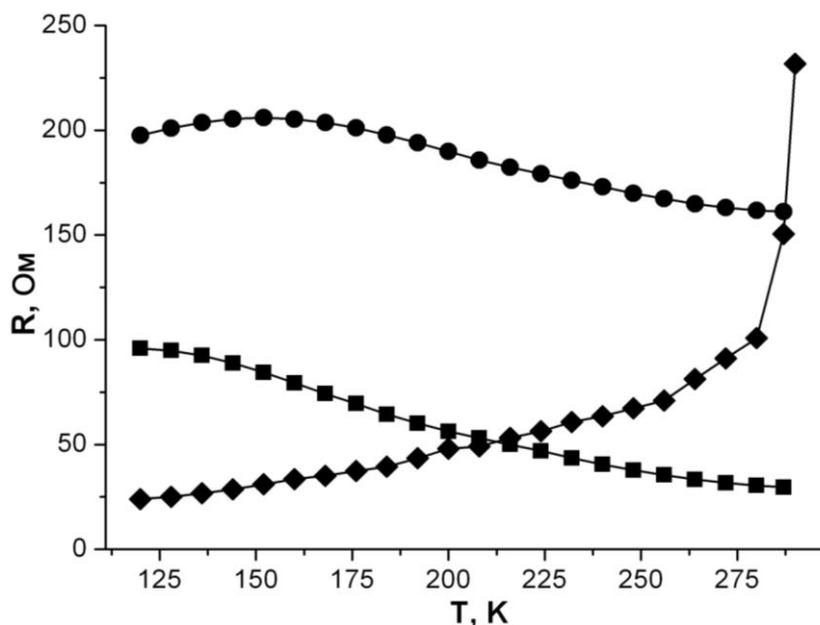


Рисунок 4.13 – Температурные зависимости сопротивления исходных образцов манганитов системы $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+c}\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$ при $x = 0.05$: ■ – $c = 0.17$, ● – $c = 0.19$, ◆ – $c = 0.25$

Установленные закономерности объясняются следующими факторами: с увеличением « c » возрастает содержание ионов Mn^{4+} , определяющих концентрацию дырок; при увеличении « x » разрываются обменные связи между разновалентными ионами марганца, что препятствует переносу зарядов и снижает T_c ; после отжига уменьшаются концентрации Mn^{4+} и катионных вакансий, но одновременно увеличивается количество ионов Mn^{3+} , имеющих более высокий магнитный момент и больший ионный радиус, чем Mn^{4+} .

Сопоставление поведения сопротивления галлий- и (ZnGe)-содержащих манганитов со значениями $c \geq 0.25$ в исследованном интервале температур представлено в таблице 4.2.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что парное замещение марганца цинком и германием в меньшей степени разрушает металлическое состояние манганитов, чем замещение галлием, хотя средний ионный радиус

комбинации $(\text{Zn}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})$, равный 0.635 \AA , больше радиуса иона Ga^{3+} (0.62 \AA).

Таблица 4.2 – Тип температурной зависимости сопротивления и температура перехода «металл-полупроводник» исходных и отожженных 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			Тип зависимости R(T); T _{ms} , К	
<i>c</i>	<i>x</i>	<i>Me</i>	Исх. обр.	Отож. обр.
0.25	0.050	Ga	Металлич.	201
		(ZnGe)	Металлич.	Металлич.
0.30	0.100	Ga	204	190
		(ZnGe)	Металлич.	Металлич.
0.35	0.050	(ZnGe)	Металлич.	Металлич.
	0.100	(ZnGe)	Металлич.	Металлич.
	0.150	Ga	116	138
		(ZnGe)	Металлич.	Металлич.

С ростом «*c*» и содержания кислорода T_{ms} повышается вследствие увеличения концентрации носителей и уменьшения межионных расстояний, за исключением образца с большим содержанием Mn⁴⁺ (*c* = 0.35) и галлия (*x* = 0.15), у которого в результате восстановительного отжига температура перехода возросла (Табл. 4.2). Этот факт можно связать с существенным улучшением однородности структуры этого образца, о чем свидетельствует уменьшение ширины рентгеновских дифракционных линий (102) и (204) после отжига: от 0.152° и 0.214° до 0.143° и 0.200° , соответственно. Влияние же изменения содержания кислорода в манганитах с большими «*c*» и «*x*» незначительно вследствие малой величины γ (раздел 3.3).

Для манганитов, которые в рассматриваемом температурном диапазоне проявляли чисто полупроводниковые свойства, определена энергия активации проводимости (Рис. 4.14, табл. 4.3). Приведенные данные показывают, что энергия активации уменьшается с увеличением «*c*» 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.

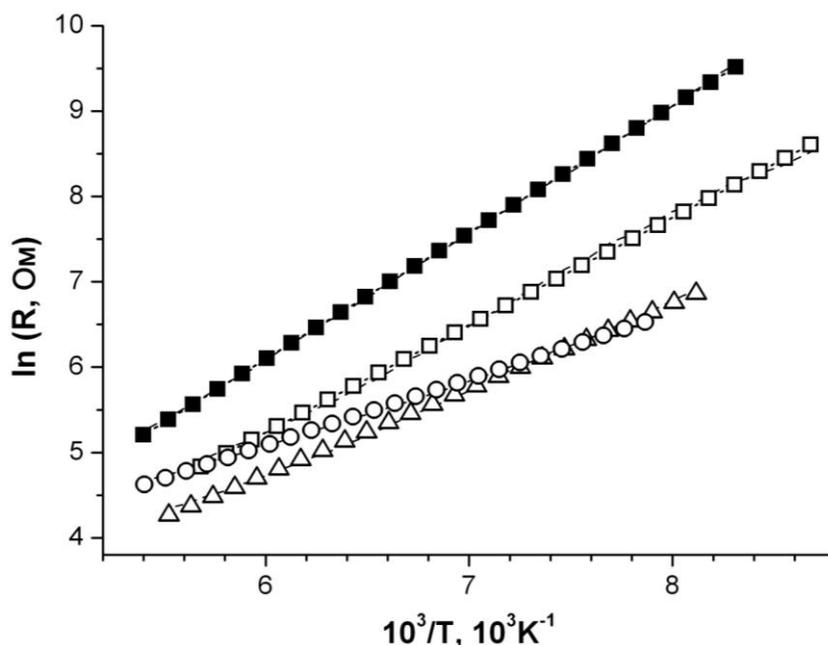


Рисунок 4.14 – Температурные зависимости сопротивления исходных образцов манганитов в координатах $\ln R = f(1/T)$:

- – $\text{La}_{0.850}\text{Sr}_{0.150}\text{Mn}_{0.850}\text{Ga}_{0.150}\text{O}_3$ ($E_a=0.114$ эВ);
- – $\text{La}_{0.850}\text{Sr}_{0.150}\text{Mn}_{0.850}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.150}\text{O}_3$ ($E_a=0.108$ эВ);
- – $\text{La}_{0.830}\text{Sr}_{0.170}\text{Mn}_{0.900}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.100}\text{O}_3$ ($E_a=0.067$ эВ);
- △ – $\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.850}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.150}\text{O}_3$ ($E_a=0.086$ эВ).

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 (раздел 4.1.2), а также в разделе 4.2.5.

Таблица 4.3 – Энергия активации проводимости исходных и отожженных образцов манганитов $La^{3+}_{1-c}Sr^{2+}_cMn^{3+}_{1-x-c-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Me^{3+}_xO_{3+\gamma}$

Химический состав			Энергия активации E_a , эВ	
c	x	Me	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

4.2. Температурные зависимости магнитных параметров и положение точки Кюри

4.2.1. Система $La^{3+}_{1-c+x}Sr^{2+}_{c-x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Zn^{2+}_xO_{3+\gamma}$

Фазовый переход «ферромагнетик-парамагнетик» манганитов системы $La^{3+}_{1-c+x}Sr^{2+}_{c-x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Zn^{2+}_xO_{3+\gamma}$ характеризуется сложной, немонотонной зависимостью точки Кюри от концентраций « c » и « x » (Рис.4.15а). При больших изменениях концентраций проявляется тенденция к повышению T_c с возрастанием « c » и к ее снижению с ростом « x ». После отжига это становится закономерным и объясняется, с одной стороны, усилением двойного обменного взаимодействия, а с другой – диамагнитным разбавлением подрешетки марганца.

Характер поведения намагниченности манганитов этой системы (Рис. 4.15б) близок к характеру поведения температуры Кюри.

Сложность приведенных зависимостей обусловлена влиянием конкурирующих факторов, среди которых – диамагнитное разбавление и увеличение межионных расстояний с ростом x , возрастание при этом

величины γ и, соответственно, концентрации катионных вакансий и ионов Mn^{4+} за счет снижения концентрации Mn^{3+} .

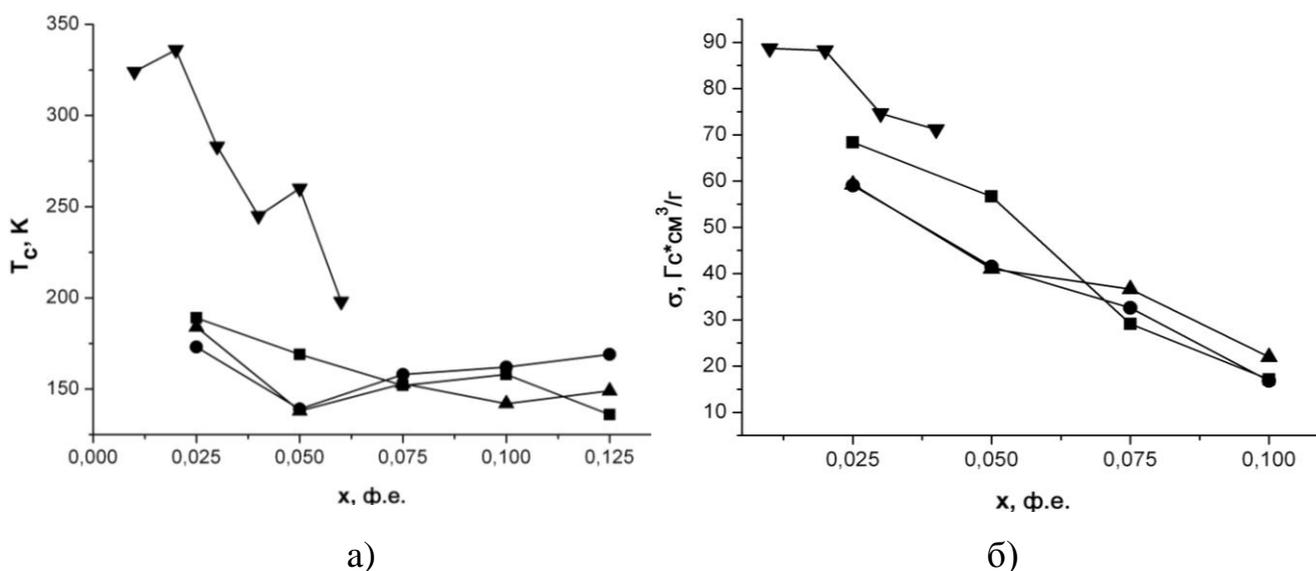
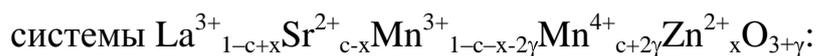


Рисунок 4.15 – Температура Кюри (а) и намагниченность (б) манганитов



■ – $c = 0.15$, ● – $c = 0.17$, ▲ – $c = 0.19$, ▼ – $c = 0.35$

4.2.2. Система $La^{3+}_{1-c-x}Sr^{2+}_{c+x}Mn^{3+}_{1-c-x-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Ge^{4+}_xO_{3+\gamma}$

В этой системе температура Кюри (Рис. 4.16а) и намагниченность (Рис. 4.16б) возрастают с увеличением «с» вследствие усиления двойного обмена при увеличении содержания Mn^{4+} .

После отжига температура Кюри повышается (в связи с уменьшением концентрации катионных вакансий), а намагниченность немного снижается, монотонно спадая с увеличением концентрации диамагнитных ионов германия за счет концентрации ионов Mn^{3+} , обладающих наибольшим в данной системе магнитным моментом ($4 \mu_B$).

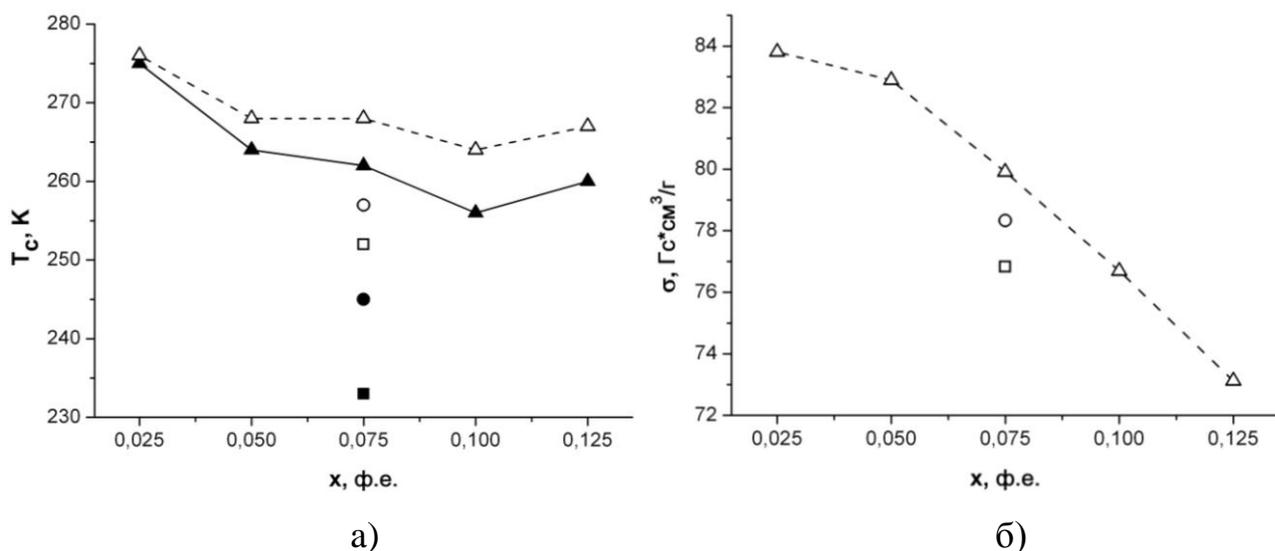


Рисунок 4.16 – Температура Кюри (а) и намагниченность (б) манганитов

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.)

Подъем T_c при $x = 0.125$ обусловлен, очевидно, образованием пар Ge-Ge, в результате чего восстанавливается часть связей Mn^{3+} с Mn^{4+} .

4.2.3. Системы $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+}_c\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Me}^{3+}_x\text{O}_{3+\gamma}$ ($\text{Me}=\text{Ga}, (\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$)

В манганитах данных систем 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 (Рис. 4.17а). 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 (Рис. 4.17б), а также в ее изменении после отжига (с некоторыми отклонениями в пределах погрешности измерений).

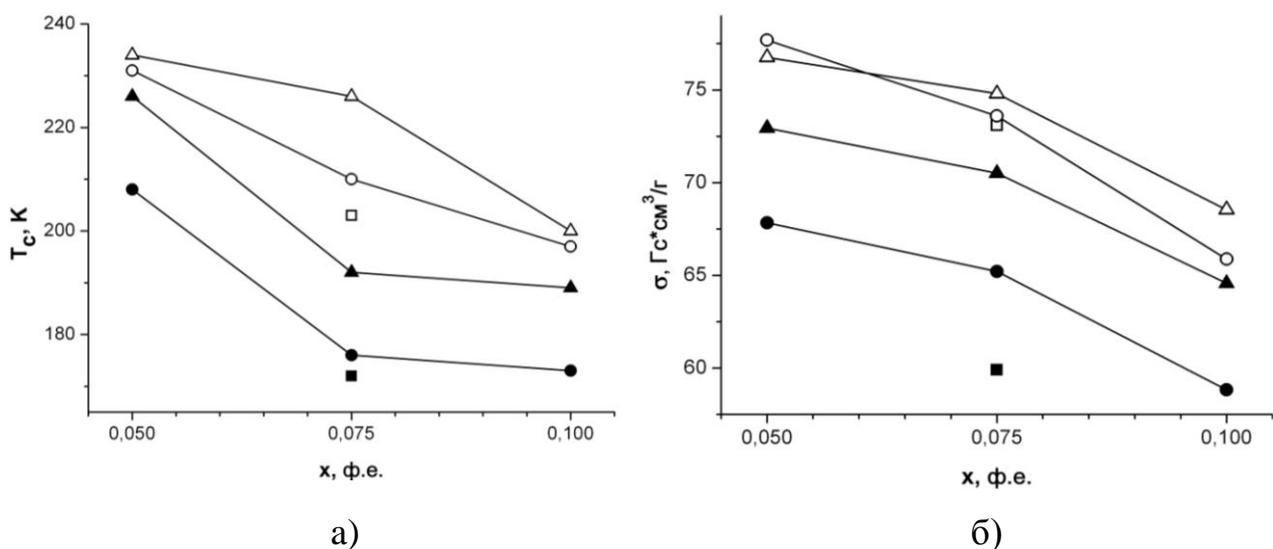


Рисунок 4.17 – Зависимость температуры Кюри (а) и намагниченности (б)

исходных образцов манганитов $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+c}\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Me}^{3+x}\text{O}_{3+\gamma}$

от состава: ■ – Me = Ga, $c = 0.15$; ● – Me = Ga, $c = 0.17$;

▲ – Me = Ga, $c = 0.19$; □ – Me = $(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$, $c = 0.15$;

○ – Me = $(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$, $c = 0.17$; △ – Me = $(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$, $c = 0.19$

Для исходных образцов твердых растворов $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$ не выполняется правило аддитивного сложения значений температуры Кюри и намагниченности компонентов (Zn- и Ge-замещенных манганитов): их полусумма меньше T_c и σ раствора (Табл. 4.4).

Таблица 4.4 – Экспериментальные и рассчитанные по правилу аддитивности значения температуры Кюри (T_c , $T_{c(\text{add})}$) и намагниченности (σ , $\sigma_{(\text{add})}$) ($\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, при 80 К) манганитов $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+c}\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}(\text{Zn}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$

c	x	Исходные образцы				Отожженные образцы			
		T_c , К	$T_{c(\text{add})}$, К	σ	$\sigma_{(\text{add})}$	T_c , К	$T_{c(\text{add})}$, К	σ	$\sigma_{(\text{add})}$
0.15	0.075	203	193	73.1	51.1	209	212	69.5	68.2
0.17	0.075	210	202	73.6	56.7	213	213	69.8	67.7
0.19	0.050	234	201	76.8	59.6	-	-	-	-
	0.075	226	208	74.8	59.1	232	228	70.8	70.8
	0.100	200	199	68.5	50.1	219	215	68.0	68.7

После отжига расчетные и экспериментальные значения практически совпадают в пределах погрешности измерений. Эти результаты аналогичны полученным для объемов элементарной ячейки (Глава 3).

Интересные данные получены для образцов с согласованным повышением концентрации стронция по закону $c = 0.2+x$ при увеличении содержания галлия или комбинации ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) (Рис. 4.18а, б). 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 .

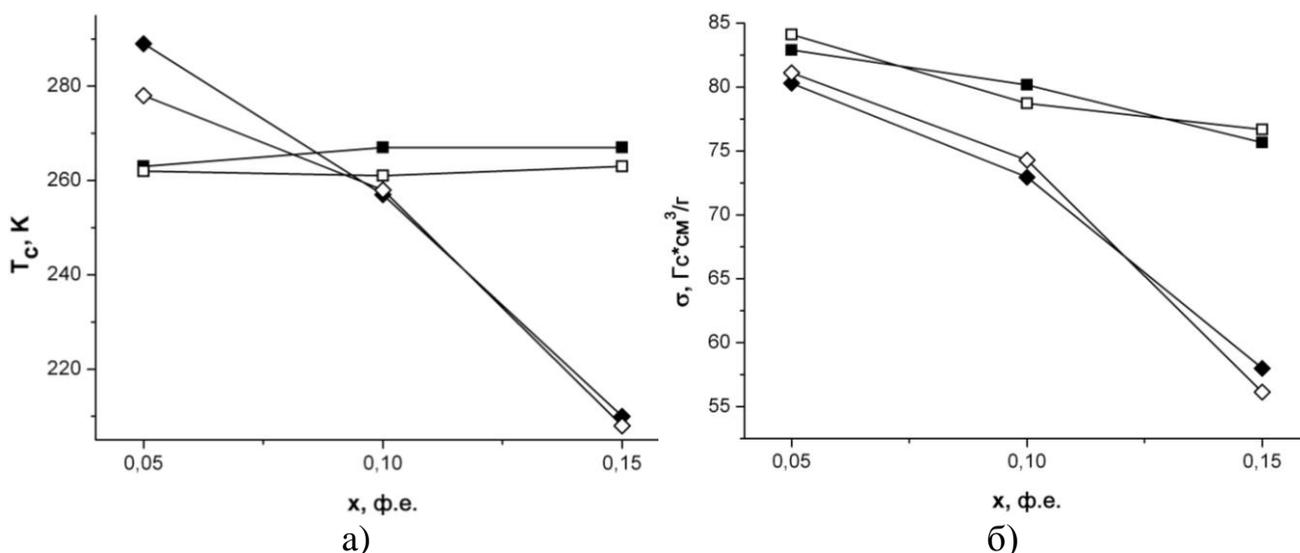


Рисунок 4.18 – Температура Кюри (а) и намагниченность (б) манганитов системы $La^{3+}_{1-c}Sr^{2+}_cMn^{3+}_{1-x-c-2\gamma}Mn^{4+}_{c+2\gamma}Me^{3+}_xO_{3+\gamma}$, $c = 0.2+x$: \blacklozenge – $Me = Ga$ (исх.), \diamond – $Me = Ga$ (отож.), \blacksquare – $Me = Zn_{0.5}Ge_{0.5}$ (исх.), \square – $Me = Zn_{0.5}Ge_{0.5}$ (отож.)

Для исходных и отожженных образцов манганитов системы $La_{1-c}Sr_cMn_{1-x}(Zn_{0.5}Ge_{0.5})_xO_{3+\gamma}$ в таблице 4.5 приведены значения ширины температурного интервала перехода из ферро- в парамагнитное состояние (ΔT).

Таблица 4.5 – Ширина температурного интервала магнитного превращения образцов манганитов $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+}_c\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}(\text{Zn}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$

Химический состав		ΔT , К	
c	x	Исходные образцы	Отожженные образцы
0.15	0.15	28	10
0.17	0.05	18	8
0.17	0.075	19	8
0.17	0.10	24	6
0.17	0.15	30	12
0.19	0.05	25	5
0.19	0.10	31	10
0.19	0.15	40	11
0.25	0.05	10	4

Анализ данных таблицы 4.5 показывает, что при фиксированных «с» температурный интервал перехода «ферро-парамагнетик» в исходных образцах 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.

Зависимости ширины температурного интервала перехода из ферро- в парамагнитное состояние от состава исходных образцов Ga- и (ZnGe)-замещенных манганитов представлены на рисунке 4.19. Пунктирными линиями показаны зависимости ΔT от состава для групп образцов с согласованным повышением концентрации стронция по закону $c = 0.2+x$.

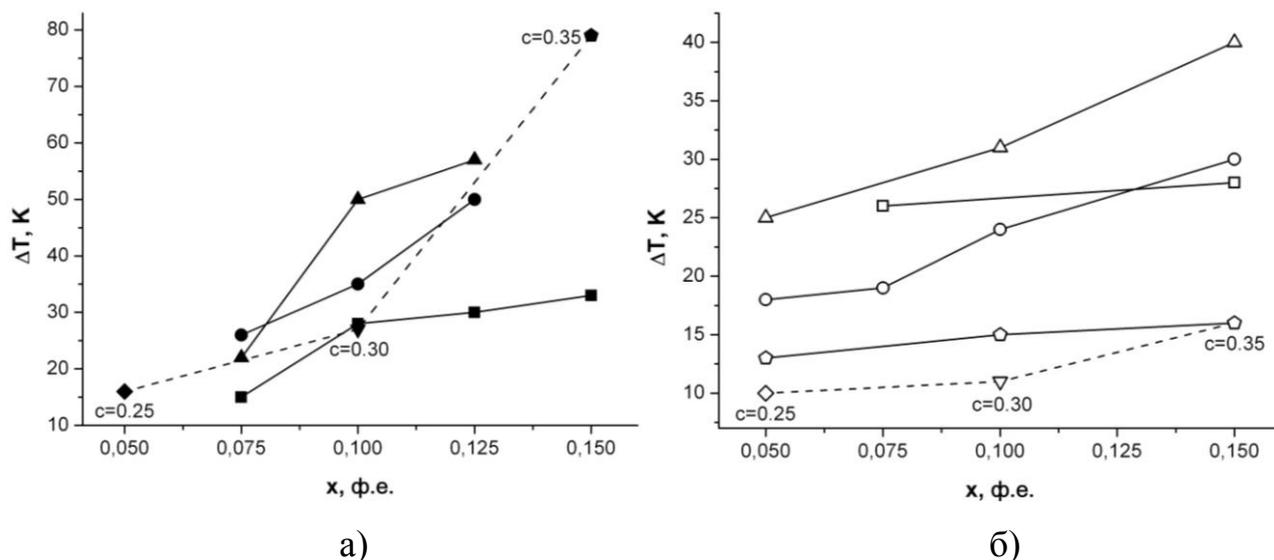


Рисунок 4.19 – Ширина температурного интервала магнитного превращения

манганитов $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+}_c\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}\text{Me}^{3+}_x\text{O}_{3+\gamma}$:

а – $\text{Me} = \text{Ga}$; б – $\text{Me} = (\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$;

■, □ – $c = 0.15$; ●, ○ – $c = 0.17$, ▲, △ – $c = 0.19$

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

Изложенные выше закономерности изменения точки Кюри и ширины интервала перехода «ферромагнетик-парамагнетик» иллюстрируются для ряда образцов температурными зависимостями магнитной проницаемости (Рис. 4.20, 4.21), по которым и определялись значения T_c , ΔT .

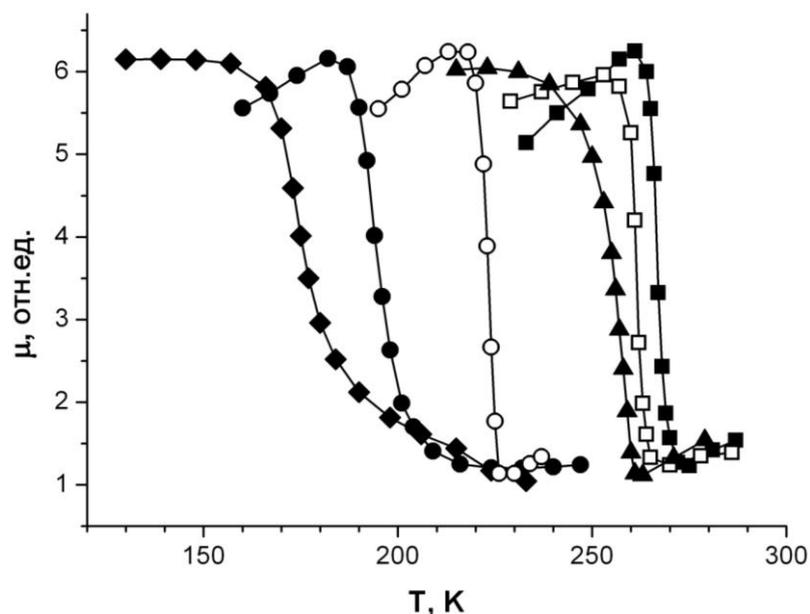


Рисунок 4.20 – Температурные зависимости магнитной проницаемости исходных (темные символы) и отожженных (светлые символы) образцов манганитов:

- , □ – $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.90}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3$; ▲ – $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{O}_3$;
- , ○ – $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Mn}_{0.90}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3$; ◆ – $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Mn}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{O}_3$

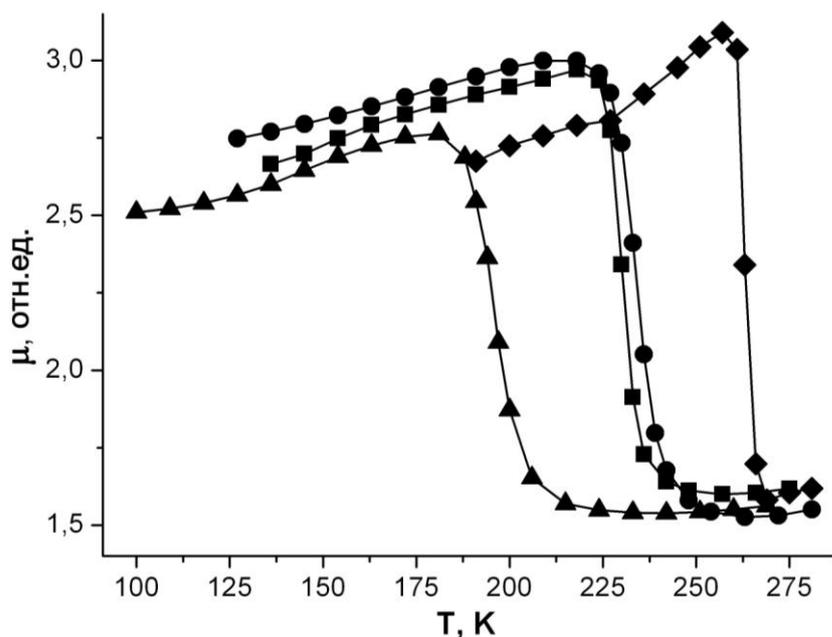


Рисунок 4.21 – Температурные зависимости магнитной проницаемости исходных образцов манганитов

- $\text{La}^{3+}_{1-c}\text{Sr}^{2+}_c\text{Mn}^{3+}_{1-x-c-2\gamma}\text{Mn}^{4+}_{c+2\gamma}(\text{Zn}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$: ■ – $c = 0.17, x = 0.05$;
- – $c = 0.19, x = 0.05$; ▲ – $c = 0.19, x = 0.10$; ◆ – $c = 0.25, x = 0.05$

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.

Интересно, однако, отметить, что четкая, определенная зависимость величины ΔT от ширины рентгеновских дифракционных линий (w) для всех изученных манганитов отсутствует, хотя для определенных групп составов просматривается их некоторая слабая корреляция, причем у (ZnGe)-манганитов ΔT в целом спадает с увеличением w , а у галлий-содержащих составов – повышается (Рис. 4.22).

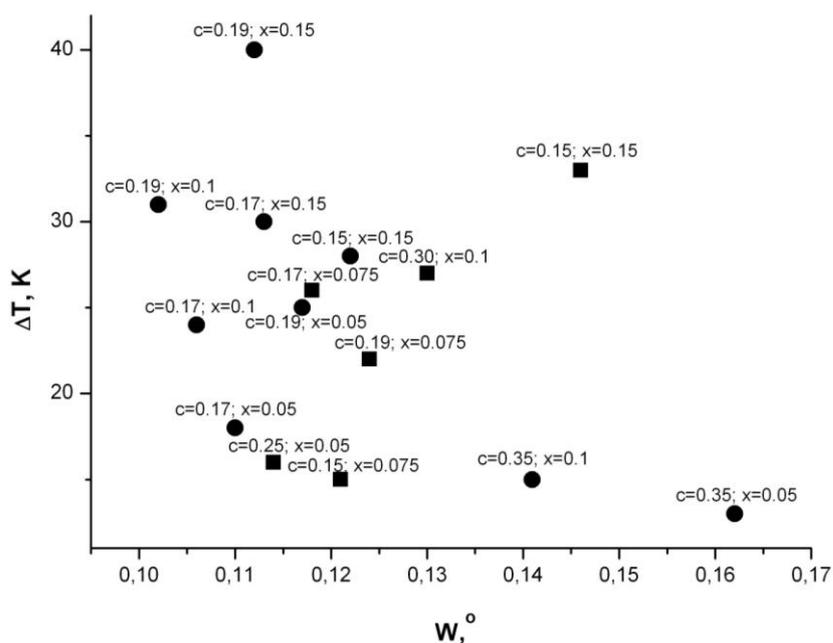
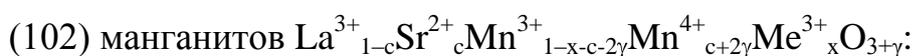


Рисунок 4.22 – Диаграмма корреляционной связи температурного интервала магнитного превращения с шириной рентгеновской дифракционной линии



■ – Me = Ga; ● – Me = (Zn_{0.5}Ge_{0.5})

4.3. Некоторые особенности магниторезистивного эффекта в изученных системах

Изучение особенностей магнитосопротивления (MR) манганитов показало, что, как обычно, модуль отрицательного MR возрастает с понижением температуры, что связывается с туннелированием спин-поляризованных носителей через границы зерен (и, возможно, неоднородностей) [1,2,4,16]. Во всех системах некоторые составы проявляют положительный эффект при достаточно высоких температурах.

В Zn-содержащей системе максимальное значение $|\text{MR}| = 65\%$ получено у образца состава $c = 0.19$, $x = 0.125$ с чисто полупроводниковой зависимостью $R(T)$ при температуре около 120 К (Рис. 4.23).

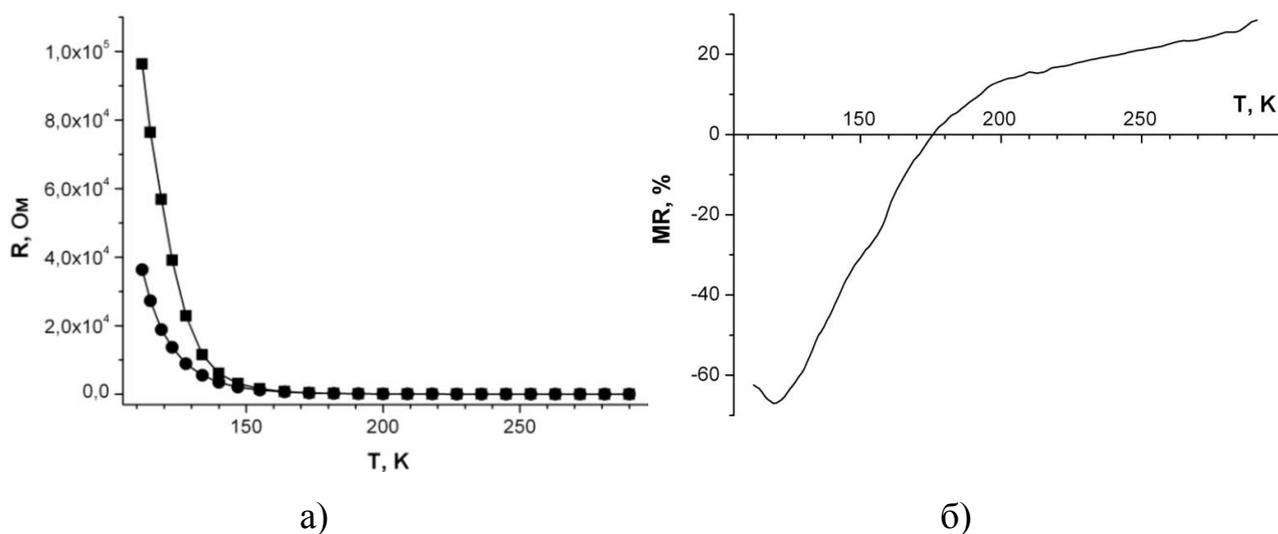
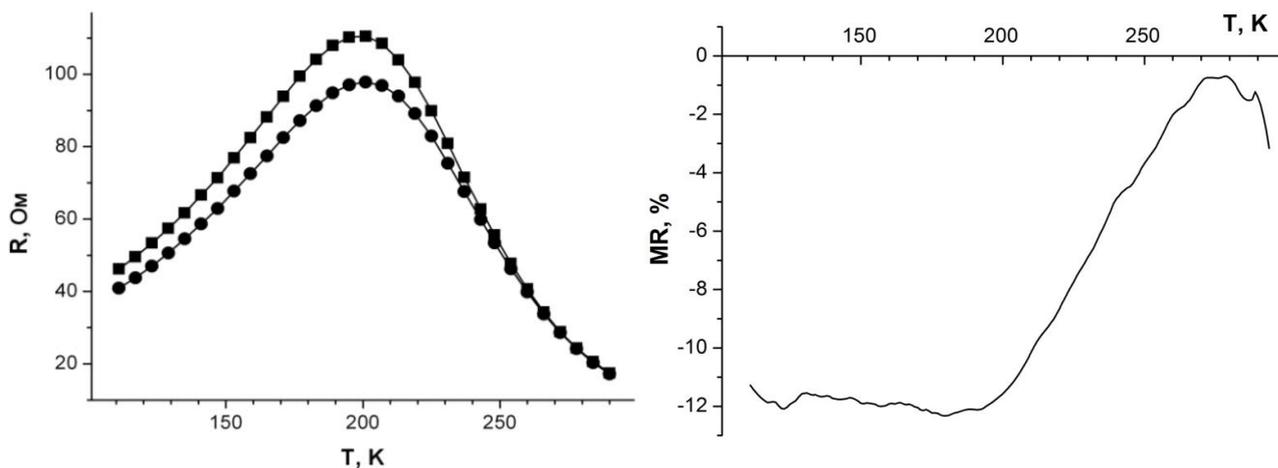


Рисунок 4.23 – Температурные зависимости сопротивления (а) в отсутствие магнитного поля (■) и в магнитном поле 9.2 кЭ (●) и магнитосопротивления (б) манганита $\text{La}_{0.935}\text{Sr}_{0.065}\text{Mn}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{O}_3$

В Ge-содержащей системе максимальное значение $|\text{MR}| \approx 12\%$ получено у отожженного образца с $c = 0.19$, $x = 0.125$ при температуре около 180 К вблизи точки перехода «металл-полупроводник» (Рис. 4.24).

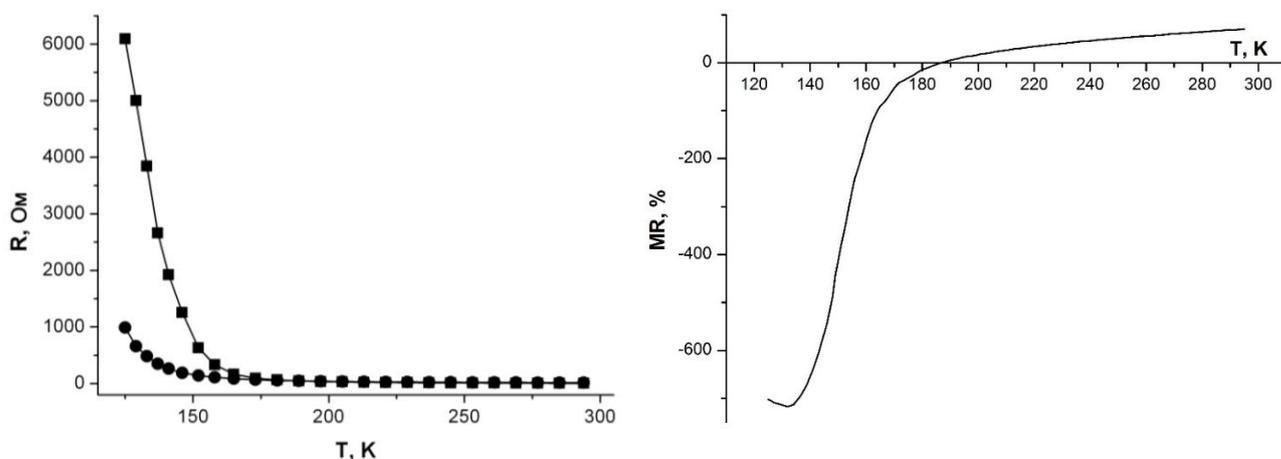


а)

б)

Рисунок 4.24 – Температурные зависимости сопротивления (а) в отсутствие магнитного поля (■) и в магнитном поле 9.2 кЭ (●) и магнитосопротивления (б) отожженного манганита $\text{La}_{0.685}\text{Sr}_{0.315}\text{Mn}_{0.875}\text{Ge}_{0.125}\text{O}_3$

В Ga-замещенной системе максимальное значение $|MR| = 733\%$ имеет манганит состава $c = 0.19$, $x = 0.075$ при 132 K (Рис. 4.25).



а)

б)

Рисунок 4.25 – Температурные зависимости сопротивления (а) в отсутствие магнитного поля (■) и в магнитном поле 9.2 кЭ (●) и магнитосопротивления (б) манганита $\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.925}\text{Ga}_{0.075}\text{O}_3$

Значительный интерес с точки зрения практических применений имеет образец (ZnGe)-манганита, температурная зависимость магнитосопротивления которого приведена на рисунке 4.26.

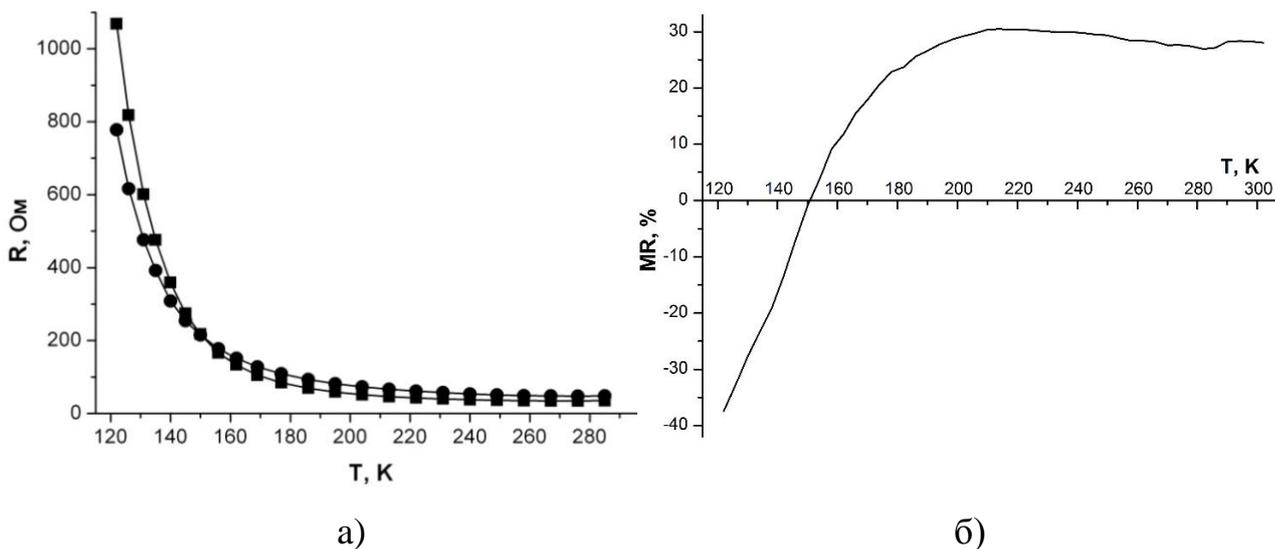


Рисунок 4.26 – Температурные зависимости сопротивления (а) в отсутствие магнитного поля (■) и в магнитном поле 9.2 кЭ (●) и магнитосопротивления (б) манганита $\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.850}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.150}\text{O}_3$

Этот манганит характеризуется положительным эффектом колоссального магнитосопротивления, средняя величина которого в диапазоне температур от 190 К до 300 К составляет 29% в сравнительно слабом магнитном поле. В указанном диапазоне температур значения магнитосопротивления изменяются незначительно (в пределах $\pm 5\%$). Это дает возможность расширить диапазон рабочих температур устройств на его основе данного манганита, исключив при этом необходимость термостабилизации чувствительных элементов, обеспечивает повышение надежности и достоверности измерений, а также облегчает организацию современных интерфейсов для передачи полученных данных [111].

На рисунке 4.27 приведены зависимости магнитосопротивления от температуры для ряда образцов Ga- и (ZnGe)-манганитов. Здесь тоже манганит $\text{La}_{0.650}\text{Sr}_{0.350}\text{Mn}_{0.850}\text{Ga}_{0.150}\text{O}_3$ обладает достаточно высоким

положительным магнитосопротивлением (около 20%) при комнатной температуре, а Zn-Ge составы характеризуются не очень резкой зависимостью $MR(T)$ в широком интервале температур при максимальной величине $|MR|$ около 90% или 40%.

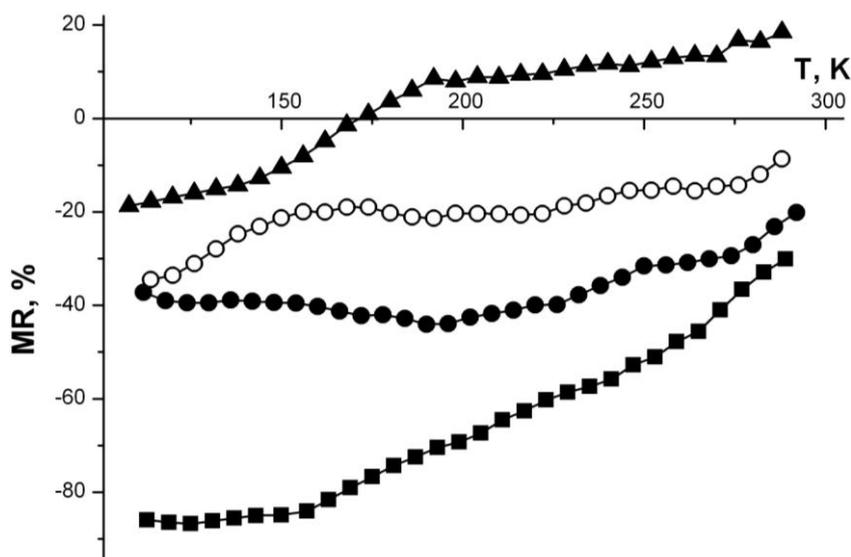
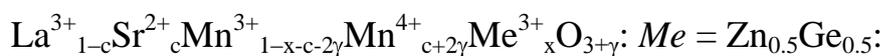


Рисунок 4.27 – Магнитосопротивление манганитов систем



■ – $c = 0.25, x = 0.05$ (исх.), ● – $c = 0.30, x = 0.10$ (исх.),

○ – $c = 0.30, x = 0.10$ (отож.); Me = Ga: ▲ – $c = 0.35, x = 0.15$ (исх.)

У образцов разных составов отжиг по-разному влияет на магнитосопротивление. В случае (ZnGe)-состава с $c = 0.30, x = 0.10$ после отжига $|MR|$ уменьшается во всем диапазоне температур (Рис. 4.27).

При конструировании датчиков и сенсоров на основе манганитов важен выбор материала наносимых контактов. С этой целью было изучено влияние материала контактов на температурную зависимость магнитосопротивления (Рис. 4.28).

При контактировании металла с манганитом происходит взаимодействие кислорода с металлом, в результате чего образуется оксидная пленка на поверхности металла, в области контакта возникают кислородные вакансии, а в объеме манганита снижается концентрация

катионных вакансий. Интенсивность окисления металлов пропорциональна энтальпии образования их оксидов. Наиболее высоким значением энтальпии обладает медь (-173.2 кДж/моль). Серебро (-31.1 кДж/моль) также подвержено окислению, но процесс окисления протекает медленнее [107]. Однако отличие влияния контактов на измеряемые свойства манганитов не столь велико, как можно было бы ожидать, исходя из этих данных.

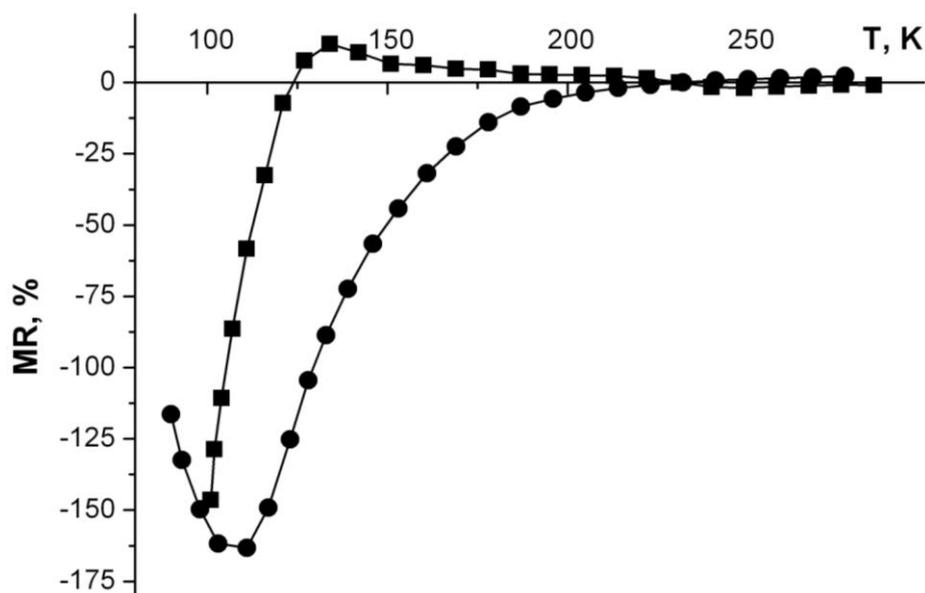


Рисунок 4.28 – Магнитосопротивление манганита состава

$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_3$ с использованием контактов из меди (■) и серебра (●)

С другой стороны, электрические свойства пограничного слоя полупроводника в контакте с металлом зависят как от знака носителей тока, так и от соотношения работы выхода электронов из полупроводника и металла [108]. Значения работы выхода меди и серебра составляют 4.4 и 4.3 эВ, соответственно [109], и различаются слабо, поэтому ожидать существенного влияния на контактные явления с этой точки зрения не приходится.

Еще одним фактором, влияющим на свойства манганитов, являются механические напряжения [110], которые могут возникать из-за различия коэффициентов термического расширения ($\alpha_{\text{ср}}$) манганита и металла в

интервале температур. Коэффициент расширения меди в интервале температур 100–300 К составляет $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ - $16.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а серебра – от $14.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $18.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. У манганитов La-Sr системы величина коэффициента расширения не превышает $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; например, состав $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ имеет $\alpha_{\text{cp}}=9.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а у манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ $\alpha_{\text{cp}}=9.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [78,79]. Возможно, этот эффект вносит некоторый вклад в контактные явления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Установлены зависимости структурных, магнитных и электрических характеристик синтезированных манганитов четырех новых систем от состава и условий окислительно-восстановительных термообработок. Манганиты с замещением марганца двух- или четырехвалентными ионами (Zn^{2+} или Ge^{4+}) рассмотрены как компоненты твердых растворов с замещением марганца комбинацией ($Zn^{2+}_{0.5}Ge^{4+}_{0.5}$). Свойства последних сопоставлены со свойствами Ga^{3+} -замещенных манганитов. Всего получено и исследовано более 100 партий манганитов, в том числе, исследованы манганиты с концентрацией кислорода, близкой к стехиометрическому значению ($\gamma = 0$).

Изучены фазовые переходы «орторомбическая-ромбоэдрическая структуры», «металл-полупроводник» и «ферромагнетик-парамагнетик» в зависимости от катионного состава и отклонения от стехиометрии по кислороду.

Установлены механизмы зарядовой компенсации и формирования свойств манганитов предложенных новых систем.

Показана возможность повышения точки Кюри, намагниченности, температуры перехода «металл-полупроводник» в системе (Zn,Ge)-составов при согласованном увеличении содержания стронция.

Получены манганиты с высоким магнитосопротивлением в сравнительно слабых полях, в том числе в области комнатных температур. Рассмотрены особенности применения манганитов в датчиках магнитного поля.

Выполнен анализ взаимосвязи структурных и электромагнитных характеристик манганитов с учетом роли кулоновского взаимодействия, стерических и размерных факторов, дефектов нестехиометрии, образования кластеров и магнитных неоднородностей.

В результате работы получены следующие 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 $La_{1-c}Sr_cMn_{1-x}(Zn_{0.5}Ge_{0.5})_xO_{3+\gamma} = \frac{1}{2}(La_{1-c+x}Sr_{c-x}Mn_{1-x}Zn_xO_{3+\gamma} + La_{1-c-x}Sr_{c+x}Mn_{1-x}Ge_xO_{3+\gamma})$ 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

*Статьи в 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. 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

7. 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.
8. 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.

Публикации в сборниках материалов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций:

1. **A.G. Badelin**, A.A. Shchepetkin, 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 // The 5th Joint European Magnetic Symposia. – Krakow, Poland, August 23-28, 2010: Program and Abstracts. – P. 146. – No.313.
2. **A.G. Badelin**, S.Kh. Estemirova, A.V. Evseeva, V.K. Karpasyuk, A.M. Smirnov. Comparative Study of Phase Transitions in Ga-, Zn-, Ni-, Ti-substituted La-Sr Manganites // The European Conference «Physics of Magnetism» 2011, June 27 – July 1, 2011. – Poznań, Poland. – P. 49.
3. E.P. Firsova, A.V. Evseeva, **A.G. Badelin**, A.M. Smirnov, V.K. Karpasyuk. Properties of manganites $\text{La}_{1-c+x}\text{Sr}_{c-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Me}^{2+}_x\text{O}_3$ depending on electron configuration of substituting divalent ions // The European Conference «Physics of Magnetism» 2011, June 27–July 1, 2011. – Poznań, Poland. – P. 53.
4. **A.G. Badelin**, V.K. Karpasyuk, A.M. Smirnov, S.Kh. Estemirova, A.A. Shchepetkin. Defect Structure and Nonlinear Electrical Properties of Manganites $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3+\gamma}$ // The European Conference Physics of

- Magnetism 2011 (PM'11), June 27–July 1, 2011. – Poznań, Poland. – P. 115.
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) // The 6th Joint European Magnetic Symposia. – Parma, Italy, September 9-14, 2012: Book of abstracts. – MO-167. – P. 97.
 6. А.М. Смирнов, **А.Г. Баделин**, В.К. Карпасюк. Закономерности формирования поверхностных состояний манганитов с замещением марганца цинком, галлием и титаном // XXI Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах»: Москва, 28 июня – 4 июля 2009. – Сб. трудов. – С. 475-477.
 7. **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 // «Новое в магнетизме и магнитных материалах»: Сб. трудов XXII Международной конференции, г. Астрахань, 17-21 сентября 2012 г. – Астрахань: Изд. дом «Астраханский университет», 2012. –С. 146-148.
 8. **A.G. Badelin**, I.M. Derzhavin, S.Kh. Estemirova, and V.K. Karpasyuk. Influence of Combined $\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ Substitution for Manganese on the Structure and Magnetic Properties of La-Sr manganites // The 5th Seeheim Conference on Magnetism, SCM2013. – Frankfurt, Germany, September 29 - October 3, 2013: Program and Abstracts. – P. 34.
 9. D.I. Merkulov, **A.G. Badelin**, S.Kh. Estemirova, V.K. Karpasyuk. Mechanisms of substituting quadrivalent ions influence on the properties of La-Sr manganites // The European Conference Physics of Magnetism 2014, June 23-27, 2014, Poznań, Poland: Abstracts. – P. 88.
 10. V.K. Karpasyuk, **A.G. Badelin**, D.I. Merkulov, S.Kh. Estemirova. Electromagnetic properties of La-Sr manganite depending on combined divalent-quadrivalent ions substitution for manganese // Moscow

International Symposium on Magnetism, 29 June-3 July, 2014, Moscow: Book of Abstracts. –P. 205.

11. V.K. Karpasyuk, **A.G. Badelin**, I.M. Derzhavin, D.I. Merkulov. Exceptional Role of Ge^{4+} in Combined Substitution for Manganese in Manganites // The 8th Joint European Magnetic Symposia. – Glasgow, UK, August 21-26, 2016: Abstract PS.3.065.
12. **А.Г. Баделин**, В.К. Карпасюк, З.Р. Мусаева, А.М. Смирнов. Технология, микроструктура и нелинейные вольт-амперные характеристики лантан-стронциевых манганитов с замещением марганца титаном, никелем и галлием // Труды 7-й международной Казахстанско-Российско-Японской научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов»: 3-4 июня 2009, Волгоград. – М.: МГИУ, 2009. – С. 572-581.
13. Д.И. Меркулов, **А.Г. Баделин**, И.М. Державин, В.К. Карпасюк. Магнитные характеристики манганитов с парным замещением марганца разновалентными d^{10} - и p^6 - ионами // XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: 15-22 ноября 2016, Екатеринбург. – ИФМ УрО РАН, 2016. – С. 68.
14. Д.И. Меркулов, **А.Г. Баделин**, И.М. Державин, В.К. Карпасюк, С.Х. Эстемирова. Структурные, магнитные и электронные превращения в лантан-стронциевых манганитах с комбинированным замещением марганца цинком и германием // XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: 15-22 ноября 2016, Екатеринбург. – ИФМ УрО РАН, 2016. – С. 95.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.B. Salamon, M. Jaime. The physics of manganites: Structure and transport // *Rev. Mod. Phys.* – 2001. – V.73. – No.3. – Pp. 583-628.
2. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation // *Physics reports.* – 2001. – V.344. – Pp. 1-153.
3. G.-L. Liu, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Interplay between charge, orbital and magnetic ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // *Phys.Rev. B.* – 2001. – V.64. – 144414 - Pp. 1 - 7.
4. Э.Л. Нагаев. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // *Успехи физических наук.* – 1996. – т. 166. – №8. – С. 833-858.
5. Ю.А. Изюмов, В.И. Анисимов. Электронная структура соединений с сильными корреляциями. – НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика, 2009. – 376 с.
6. А.Р. Булатов, Х.Г. Богданова, В.А. Голенищев-Кутузов, Л.В. Елохина, Э.А. Нейфельд, А.В. Королев. Решеточные, электрические и магнитные эффекты в манганитах лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,125; 0,15; 0,175$) // *ФТТ.* – 2010. – Т. 52. – Вып. 11. – С. 2238-2244.
7. J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, T. Hashimoto. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ // *Solid State Ionics.* – 2000. – V.129. – Pp. 163-177.
8. В.Ф. Балакирев, В.П. Бархатов, Ю.В. Голиков, С.Г. Майзель. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 398 с.
9. С.Х. Эстемирова, А.И. Малыгин, С.Г. Титова, В.Ф. Балакирев. Структурные и магнитные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\gamma}$ // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2007. – Т.71. – №2. – С.245-248.

10. С.Х. Эстемирова. Кислородная нестехиометрия, кристаллическая структура и валентные состояния ионов твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0.00\div 0.20$). Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. – Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2009. – 24 с.
11. Л.И. Королева, Д.М. Защирицкий, Т.М. Халаева, Л.И. Гурский, Н.А. Каланда, В.М. Трухан, Р. Шимчак, Б. Крзуманска. Влияние дефицита кислорода на магнитные, электрические, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – Вып. 12. – С. 2201–2205.
12. З.Р. Мусаева, А.Г. Баделин, А.М. Смирнов, В.К. Карпасюк, В.И. Пономарев, А.А. Щепеткин. Влияние содержания кислорода и дефектов нестехиометрии на фазовые превращения в манганитах системы $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Ti}_y\text{O}_{3+\gamma}$ // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т.74. – №10. – С. 1523-1525.
13. O.I. V'yunov, A.G. Belous, A.I. Tovstolytkin, O.Z. Yanchevskii. (LaSr)(Mn,Me)O₃ manganites doped with d metals: Study of charge compensation mechanisms by crystallographic and magnetic characterizations // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – V.27. – Pp. 3919-3922.
14. В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков. Нестехиометрия, дефектность структуры и свойства манганит-лантановых магниторезистивных материалов $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35. – № 12. – С. 1509-1516.
15. C. Zener. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure // Phys. Rev. – 1951. – Vol.82. – Pp. 403-405.
16. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрыбин. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // Обзоры актуальных проблем // УФН. – 2001. – Т. 171. – № 2. – С. 121–148.

17. Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. – М.: Металлургия, 1968. – 328 с.
18. N.V. Volkov. Spintronics: manganite-based magnetic tunnel structures // *Physics-Uspekhi*. – 2012. – V. 55. – No. 3. – Pp. 250–269.
19. I.A. Abdel-Latif. Rare Earth Manganites and their Applications // *Journal of Physics*. – 2012. – V. 1. – No. 3. – Pp. 15-31.
20. А.И. Абрамович, Л.И. Королева, А.В. Мичурин. Особенности магнитных, гальваномагнитных, упругих и магнитоупругих свойств манганитов $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // *ЖЭТФ*. – 2002. – Т. 122. – Вып. 5(11). – С. 1063 – 1073.
21. Н.А. Тулина. Колоссальное электросопротивление и электронная неустойчивость в структурах на основе сильнокоррелированных электронных систем // *УФН*. – 2007. – Т.177. – №11. – С. 1231-1239.
22. М.А. Belogolovskii. Interface resistive switching effects in bulk manganites // *Central European Journal of Physics*. – 2009. – V.7. – No.2. – Pp.304-309.
23. И.К. Камиров, К.М. Алиев, Х.О. Ибрагимов, Н.С. Абакарова. N-образная ВАХ и колебания тока в манганите $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // *Письма в ЖЭТФ*. – 2003. – Т.78. – Вып.8. – С.957-959.
24. V.K. Karpasyuk, A.G. Badelin, A.M. Smirnov, V.V. Sorokin, A. Evseeva, E. Doyutova, A.A. Shchepetkin. N-type current-voltage characteristics of manganites // *Journal of Physics: Conf. Ser.* – 2010. – V. 200. – 052026 (pp.4).
25. G. Varvaro, P. Graziosi, L. Del Bianco, A. Maria Testa, M. Calbucci, I. Bergenti, F. Liscio, S. Milita, V. Alek Dediu. Structural and magnetic properties of (ultra)thin LaSrMnO films // 20th International Conf. on Magnetism. – 2015, Barcelona: Book of Abstracts. – Mo.H-P94. – P.960.
26. G. Gomez Eslava, L. Ghivelder, G. Leyva, M. Quintero, F. Parisi. Correlating structural and magnetic properties in phase separated manganites // 20th International Conf. on Magnetism. – 2015, Barcelona: Book of Abstracts. – TH.C-P86 – P.1775.

27. R. Jacobs, J. Booske, and D. Morgan. Understanding and Controlling the Work Function of Perovskite Oxides Using Density Functional Theory // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – V.26. – No.20. DOI:10.1002/adfm.201600243.
28. Я.М. Муковский. Получение и свойства материалов с колоссальным магнетосопротивлением // *Росс. хим. ж.* – 2001. – Т.45. – №5-6. – С.32-41.
29. A.G. Belous, O.I. V'yunov, E.V. Pashkova, O.Z. Yanchevskii, A.I. Tovstolytkin, A.M. Pogorelyi. Effects of chemical composition and sintering temperature on the structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ solid solutions // *Inorganic Materials.* – 2003. – Vol. 39. – № 2. – P. 161–170.
30. С. Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. – М.: Мир, 1976. – Т.1. – 353 с.
31. Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. Введение в химию твердофазных материалов. – М.: Изд-во Моск. ун-та: Наука, 2006. – 400 с.
32. Ю.П. Воробьев, А.Н. Мень, В.Б. Фетисов. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. – М.: Наука, 1983. – 288 с.
33. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // *Phys.Rev. B.* – 1995. – V.51. – No.20. – Pp. 14103-14109.
34. В.Е. Найш. Модели кристаллических структур фаз допированных манганитов лантана // *Физика металлов и металловедение.* – 1998. Т.85. – №6. – С. 5-22.
35. J. Töpfer, J.B. Goodenough. Charge transport and magnetic properties in perovskites of the system La-Mn-O // *Solid State Ionics.* – 1997. – V.101-103. – Pp. 1215-1220.
36. С.М. Дунаевский. Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного легирования // *Физика твердого тела.* – 2004. – Т. 46. – Вып. 2. – С. 193–211.
37. M. Paraskevopolous, F. Mayr, C. Hartinger, A. Pimenov, J. Hemberger, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, A.M. Balbashov.

- The phase diagram and optical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x < 0.2$ // JMMM. – 2000. – V.211. – P.118.
38. В.С. Гавико, В.Е. Архипов, А.В. Королев, В.Е. Найш, Я.М. Муковский. Структурные и магнитные фазовые переходы в соединении $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ // Физика твердого тела. – 1999. – Т.41. – Вып.6. – С. 1064-1069.
39. А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, И.Р. Исмагилов, Р.И. Калимуллин, А.А. Потапов, А.В. Семенников, В.А. Уланов. Магнитоуправляемые структурные, ян-теллеровские, диэлектрические и транспортные эффекты в $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ // Известия РАН. Серия физическая. – 2015. – Т.79. – №6. – С.768-770.
40. А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.В. Семенников. Упорядоченные состояния ян-теллеровских искаженных октаэдров MnO_6 в слабодопированных лантан-стронциевых манганитах // Физика твердого тела. – 2015. – Т.57. – № 8. – С.1596-1601.
41. H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, and H. Yoshizawa. Ferromagnetism-induced reentrant structural transition and phase diagram of the lightly doped insulator $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $x < 0.17$ // Phys. Rev. B. – 1996. – V.53. – N.22. – Pp. 709-713.
42. А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. – М.: Физматлит, 2007. – 856 с.
43. А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. Химия твердого тела. – М.: Академия, 2006. – 304 с.
44. Р. Коллонг. Нестехиометрия. – М.: Мир, 1974. – 288 с.
45. S. Blundell. Magnetism in condensed matter. – Oxford: Oxford University Press, 2003. – 238 с.
46. Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 532 с.

47. L. Malavasi, C. Ritter, M.C. Mozzati, C. Tealdi, M.S. Islam, C.B. Azzoni, G. Flor. Effects of cation vacancy distribution in doped LaMnO_{3+d} perovskites // Front for the arXiv. – 30 Nov. 2007. – Cond-mat/0504334. – 27 pages. – <http://front.math.ucdavis.edu/0504.0334>.
48. L.E. Hueso, F. Rivadulla, R.D. Sanchez et al. Influence of grain size and oxygen stoichiometry on magnetic and transport properties of polycrystalline $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ perovskites // J. Magn. Mater. – 1998. – V.189. – Pp. 321-328.
49. С.В. Труханов. Особенности магнитного состояния в системе $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($0 \leq \gamma \leq 0,25$) // ЖЭТФ. – 2005. – Т.127. – Вып. 1. – С.107-119.
50. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов и др. Магнитные свойства анион-дефицитного манганита $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_{2,85}$ в условиях гидростатического давления // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т.83. – Вып. 1. – С. 36-40.
51. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов и др. Концентрационный структурный переход в системе $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_{3-\delta}$ // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т.84. – Вып.5. – С.310-314.
52. С.В. Труханов, М.В. Бушинский, И.О. Троянчук. Магнитное упорядочение в анион-дефицитных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ // ЖЭТФ. – 2004. – Т.126. – Вып. 4(10). – С. 874-886.
53. И.О. Троянчук, С.В. Труханов, Е.Ф. Шаповалова, В.А. Хомченко. Влияние вакансий кислорода на магнитное состояние $\text{La}_{0,50}\text{D}_{0,50}\text{MnO}_{3-\gamma}$ (D=Ca,Sr) манганитов // ЖЭТФ. – 2003. – Т.123. – Вып.6. – С. 1200-1211.
54. И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, А.Н. Чобот, Г. Шимчак. Переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное в системах LaMnO_{3+y} и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$ // ЖЭТФ. – 2002. – Т.122. – Вып. 2(8). – С. 347-355.

55. Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров. Проводимость, магнетосопротивление, теплоемкость, кислород-дефицитного $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0,16$) // ФТТ. – 2004. – Т.46. – Вып.11. – С.2018-2024.
56. А.К.М. Akther Hossain, L.F. Cohen, T. Kodenkandeth et al. Influence of oxygen vacancies on magnetoresistance properties of bulk $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_{3-\delta}$ // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – V.195. – Pp. 31-36.
57. Д.П. Козленко, С.В. Труханов, Е.В. Лукин и др. Влияние дефицита кислорода и высокого давления на магнитную и кристаллическую структуры манганитов $\text{La}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_{3-\delta}$ // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т.85. – Вып.2. – С.123-127.
58. R.A. De Souza, M.S. Islam, E. Ivers-Tiffée. Formation and migration of cation defects in the perovskite oxide LaMnO_3 // J. Mater. Chem. – 1999. – V.9 – Pp. 1621-1627.
59. A.M.De Leon-Guevara, P. Berthet, J. Berthon et al. Influence of controlled oxygen vacancies on the magnetotransport and magnetostructural phenomena in $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_{3-\delta}$ single crystals // Phys. Rev. B. – 1997. – V.56. – No.10. – Pp. 6031-6035.
60. С. Тикадзуми. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. – М.: Мир, 1983. – 304 с.
61. Э.А. Завадский, В.И. Вальков. Магнитные фазовые переходы. – Киев: Наукова думка, 1980. – 196 с.
62. О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус, А.И. Товстолыткин, В.П. Кравчик. Синтез и свойства манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ // ФТТ. – 2006. – Т.48. – Вып.4. – С. 667-673.
63. Л.И. Королева, Д.М. Заширинский, Т.М. Хапаева, Л.И. Гурский, Н.А. Каланда, В.М. Трухан, Р. Шимчак, Б. Крзуманска. Магнитные, электрические, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства манганитов $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_{3-\gamma}$ // Физика твердого тела. – 2010. – Т.52. – Вып.1. – С.92-96.

64. С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Н. Лошкарева, Н.И. Солин. Фазовое расслоение спин-системы в кристалле манганита $\text{La}(0,93)\text{Sr}(0,07)\text{MnO}(3)$ // ФТТ. – 2003. – Т.45. – Вып. 12. – С.2192 – 2197.
65. E. Dagotto. Open questions in CMR manganites, relevance of clustered states and analogies with other compounds including the cuprates // *New Journal of Physics*. – 2005. – V.7. – 67. Pp.1-28. DOI:10.1088/1367-2630/7/1/067.
66. З.Р. Мусаева, Н.А. Выборнов, В.К. Карпасюк, А.М. Смирнов, Л.С. Успенская, С.Х. Язенков. Структурная самоорганизация, доменная структура и магнитные характеристики манганитов системы La-Sr-Mn-Ti-Ni-O // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2007. – №7 – С. 66-71.
67. 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. – No 2. – Pp.248-250.
68. T. Saitoh, A.E. Vocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, M. Takano, *Phys. Rev. B*. – 1995. – 51. – P.13942.
69. W. Pickett, D. Singh, *Europhys. Lett.* – 1995. – 32. – P.759.
70. В.М. Зайнуллина, М.А. Коротин, В.Л. Кожевников. Генезис электронного спектра и магнитных свойств высокотемпературной фазы нестехиометрического феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$) // *Письма в ЖЭТФ*. – 2016. – Т.104. – Вып. 4. – С.270-276.
71. Е.В. Орленко, Б.Г. Матисов. Суперобменное спаривание и магнитное упорядочение в медно-оксидных ВТСП-материалах // ФТТ. – 1999. – Т.141. – Вып.12. – С.2127-2131.
72. А.В. Фетисов. Закономерности взаимодействия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ с компонентами газовой фазы: O_2 , H_2O . Автореферат дисс. ... доктора хим. наук. – Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2006. – 35 с.

73. M.F. Bulatov, Yu.N. Parkhomenko. Conduction mechanisms of magnetic semiconductors with a garnet structure in relation to variable-valence impurity concentration // *Semiconductors*. – 2006. – V. 40. Pp. 169-171.
74. В.Р. Галахов, М.К. Фалуб, К. Кюппер, М. Нойманн. Рентгеновская спектроскопия манганитов лантана: природа допирующих дырок, корреляционные эффекты, орбитальное упорядочение // *Журнал структурной химии*. – 2008. – Т. 49. – Приложение. – Р. 58-S62.
75. М.Ю. Каган, К.И. Кугель. Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах // *Успехи физических наук*. – 2001. – Т.171. – №6. – С.577-596.
76. J.B. Goodenough. Localized-itinerant electronic transition in oxides and sulfides // *J. of Alloys and Compounds*. – 1997. – V.262-263. – Pp.1-9.
77. R. Senis, Ll. Balcells, V. Laukhin, B. Marti´nez, J. Fontcuberta, L. Pinsard, A. Revcolevschi, Positive magnetoresistance in low-doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.14$) perovskites // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V.87. – No.9. – Pp.5609 –5611.
78. А.Н. Демина. Фазовая индивидуальность, структура, термические и электрические свойства легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{M}=\text{Ti,Fe,Ni}$): Автореферат дисс. ... кандидата химических наук. – Екатеринбург: УрГУ, 2006. – 26 с.
79. А.Н. Петров, А.Н. Демина, К.П. Половникова, А.К. Демин, Е.А. Филонова. Структурные, термические и электрические свойства $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ // *Неорганические материалы*. – 2006. – Т.42. – №4. – С.472-476.
80. Qu Zhe, Pi Li, Fan Ji-Yu, Tan Shun, Zhang Bei, Zhang Meng and Zhang Yu-Heng. Electric and magnetic behaviour in double doped $\text{La}_{2/3+4x/3}\text{Sr}_{1/3-4x/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ // *Chinese Phys.* – 2007. – V.16. – Pp.258-265.
81. D. Pokorny. Tunelove javy medzi krystalickymi zrnami manganatov. – Brno: Masarykova Univerzita, 2007. – 45 p.

82. I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, H. Szymczak, K. Bärner, A. Maignan. Magnetic interaction in Mg, Ti, Nb doped manganites // *Eur. Phys. J. B.* 28 (2002) 75-80.
83. M.F. Liu, Z.Z. Du, Y.L. Xie, X. Li, Z.B. Yan, and J.-M. Liu, Unusual ferromagnetism enhancement in ferromagnetically optimal manganite $\text{La}_{0.7-y}\text{Ca}_{0.3+y}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y < 0.3$): the role of Mn-Ru t_{2g} super-exchange, *Scientific Reports* 5 (2015) 9922:1-9. DOI:10.1038/srep09922.
84. E.J. Guo, L. Wang, Z.P. Wu, L. Wang, H.B. Lu, K.J. Jin, and J. Gao, Magnetic field mediated low-temperature resistivity upturn in electron-doped $\text{La}_{1-x}\text{Hf}_x\text{MnO}_3$ manganite oxides // *Journal of Applied Physics* 112 (2012) 123710:1–123710:7. DOI:10.1063/1.4770320.
85. Tan Guo Tai, Chen Zheng Hao and Zhang Xiao Zhong. Anomalous magnetotransport in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_3$ // *Science in China Series G: Physics, Mechanics & Astronomy (Sci China Ser G-Phys Mech Astron)*, 2009, vol. 52, no. 7, pp. 987-992.
86. E. Sotirova, X.L. Wang, J. Horvat, T. Silver, K. Konstantinov and H.K. Liu. Study of structure, transport, paramagnetic and ferromagnetic properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ perovskite manganite // *Supercond. Sci. Technol.* – 2002. – V.15. – 346–350 PII: S0953-2048(02)27960-9.
87. E.V. Sotirova-Haralambeva, X.L. Wang, K.H. Liu, T. Silver, K. Konstantinov, J. Horvat. Zinc doping effects on the structure, transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ manganite oxide // *Science and Technology of Advanced Materials.* – 2003. – V.4. – Pp. 149–152.
88. Р.М. Еремина, К.Р. Шарипов, Л.В. Мингалиева, А.Г. Баделин. Суперпарамагнитные свойства манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075, 0.095, 0.115$) // *Письма в ЖЭТФ.* – 2013. – Т.98. – Вып. 12. – С. 952-956.
89. A. Dubroka, J. Humlicek, M.V. Abrashev, Z.V. Popovic. F. Sapina, A. Cantarero. Raman and infrared studies of $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Cr}$,

- Co, Cu, Zn, Sc, or Ga): Oxygen disorder and local vibrational modes // Phys.Rev.B. – 2006. – V.73 (22). – 224401-1 – 224401-10.
90. J. Blasco, J. Garcia, J.M. de Teresa, M.R. Ibarra, J. Perez, P.A. Algarabel, C. Marquina, C. Ritter. Structural, magnetic, and transport properties of the giant magnetoresistive perovskites $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ // Phys. Rev.B. – 1997. – V.55. No.14. – P. 8905.
 91. T.S. Orlova, J.Y. Laval, Ph. Monod, P. Bassoul, J.G. Noudem, E.V. Orlenko. Influence of Mn-site doping on charge and orbital ordering in $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ manganites (M=Ni, Ga) // Phys. Rev. B. - 2009. – V.79. – P.134407 (8pp).
 92. J.-S. Zhou, H.Q. Yin and J.B. Goodenough. Vibronic superexchange in single-crystal $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$. // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol.63. – P.184423 (5p.).
 93. J. Farrell, G.A. Gehring. Interplay between magnetism and lattice distortions in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$. // New Journal of Physics. – 2004. – Vol.6. – P.168 (12p.).
 94. A.M. Ahmed, V. Morchshakov, K. Bärner, C.P. Yang, P. Terzieff, H. Schicketanz, T. Gron, J.R. Sun, G.H. Rao. Recurrent behaviour of magnetization and resistivity in Ge-substituted $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ // Physica Status Solidi (A). – 2003. – V. 200. – Issue 2. – Pp.407-414.
 95. A.M. Ahmed, A. Kattwinkel, N. Hamad, K. Barner, J.R. Sun, G.H. Rao, H. Schicketanz, P. Terzieff, I.V. Medvedeva. Evidence for magnetic clustering around Ge-sites in fixed valence doped manganites $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ge}_y\text{O}_3$ // JMMM 242-245, Part II, 719-721 (2002).
 96. V.K. Karpasyuk, A.G. Badelin, S.Kh. Estemirova, D.I. Merkulov. Effect of Mg Substitution on Structural and Magnetic Characteristics of Manganites in $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{x-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ System // Естественные науки. – 2014. – Вып. 4 (49). – С.121–126.
 97. A.G. Badelin, D.I. Merkulov, I.M. Derzhavin, S.Kh. Estemirova, and V.K. Karpasyuk. Manganites with paired divalent-quadrivalent substituents

- in the systems $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2+x}\text{Mn}_{1-x}(\text{Me}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$ (Me=Ni, Mg) // Сб. трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума "Новые материалы и технологии", 21–25 сентября 2015 г., Казань, Россия. – Под общ. ред. акад. РАН К.А. Солнцева. В 2-х томах. – М.: Интерконтакт Наука, 2015. – Т.2. – С.853-855.
98. R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* – 1976. – A32. – Pp. 751-767.
99. Л.М. Летюк, А.М. Балбашов, Д.Г. Крутогин. Технология производства материалов магнитоэлектроники. – М.: Металлургия, 1994. – 415 с.
100. Г.С. Ходаков. Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. – 308 с.
101. Э.А. Бабич, Л.М. Летюк, В.А. Нифонтов. Технология производства ферритовых изделий. - М.: Высш. Школа, 1978. – 224 с.
102. Я.Е. Гегузин. Физика спекания. – М.: Наука, 1967. – 360 с.
103. Л.П. Павлов. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. – М.: Высшая школа, 1987. – 239 с.
104. P. Poix. Relation entre les parametres cristallins et les distances anion-cation des composes a structure perovskites // *Bull. Soc. Franc. Ceram.* – 1966. – №72. – Pp. 3–10.
105. П. Пуа. Соотношение между расстояниями анион-катион и параметрами решетки // В кн.: Химия твердого тела. – М.: Металлургия, 1972. – С.49–74.
106. Я.А. Кеслер. Межатомные расстояния в оксидах, сульфидах и селенидах с плотнейшей упаковкой // *Неорганические материалы.* – 1993. – Т. 29. – № 2. – С. 165–172.
107. Физико-химические свойства окислов. Справочник // Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472с.
108. А.Ф. Иоффе. Физика полупроводников. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1957. – 492с.

109. Физические величины: Справочник // Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232с.
110. Mitsuru Itoh, Kojiro Nishi, Jian Ding Yu, and Yoshiyuki Inaguma. Annealing and pressure effects on structural and ferromagnetic transitions of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ single crystals // Phys. Rev. – 1997. – В 55. – No.21. – Pp.14408-14412.
111. В.К. Карпасюк, А.М. Смирнов, А.Г. Баделин. Особенности построения датчиков магнитного поля на основе эффекта колоссального магнитосопротивления // Прикаспийский журнал. –2015. – Вып. 4(32). – С.291-297.

ПРИЛОЖЕНИЕ

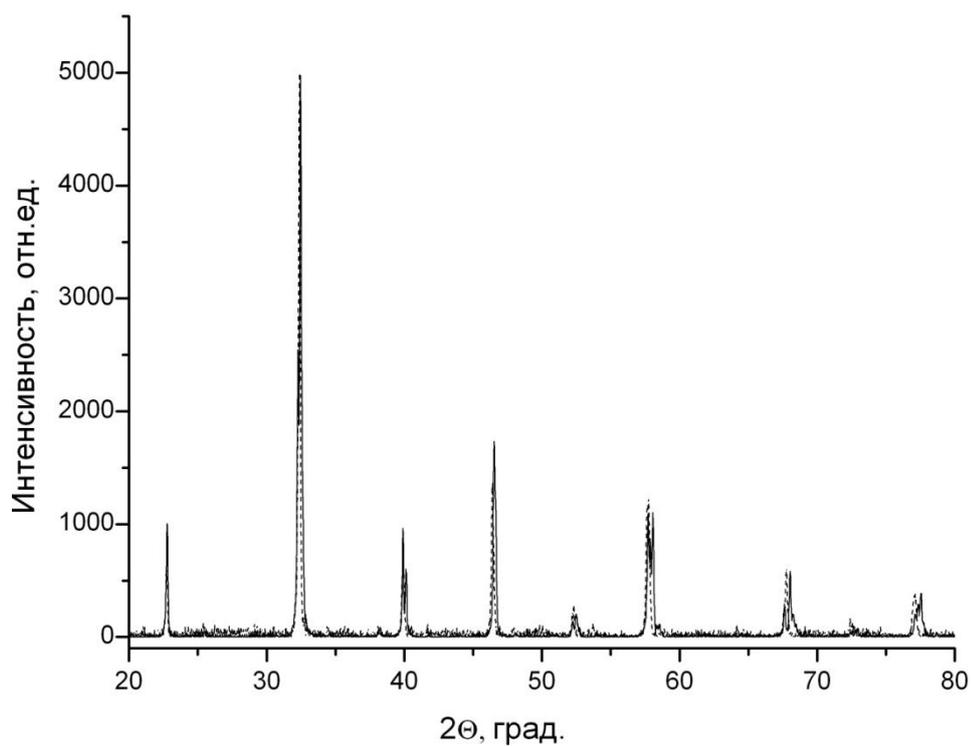


Рисунок П1 – Дифрактограммы исходного (—) и восстановленного (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{1-c+x}\text{Sr}_{c-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ при $c = 0.15$, $x = 0.075$

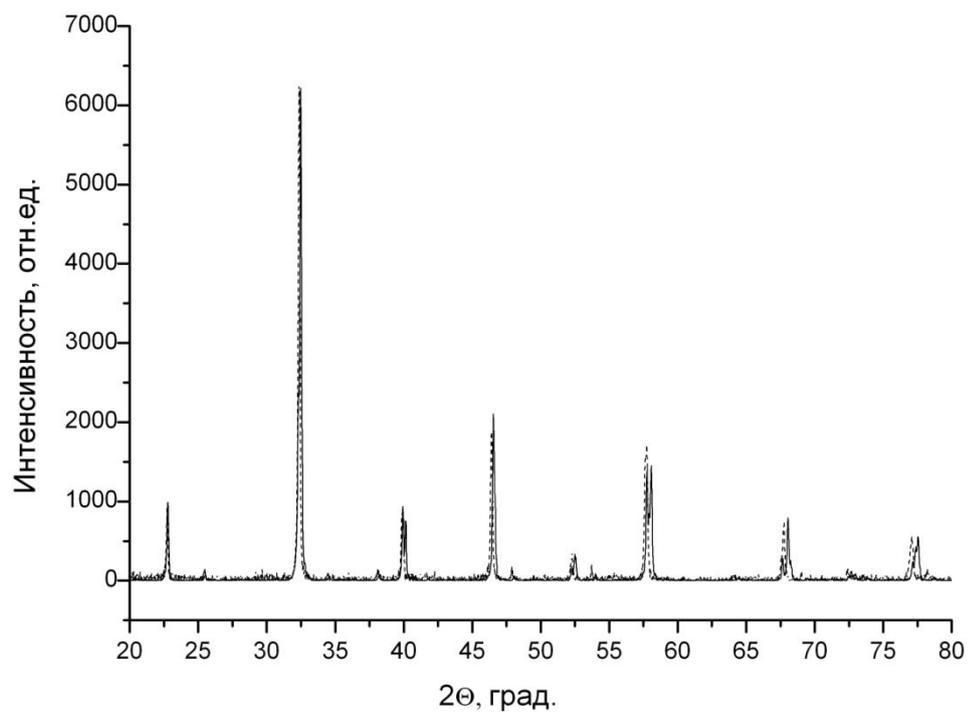


Рисунок П2 – Дифрактограммы исходного (—) и восстановленного (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{1-c+x}\text{Sr}_{c-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ при $c = 0.15$, $x = 0.100$

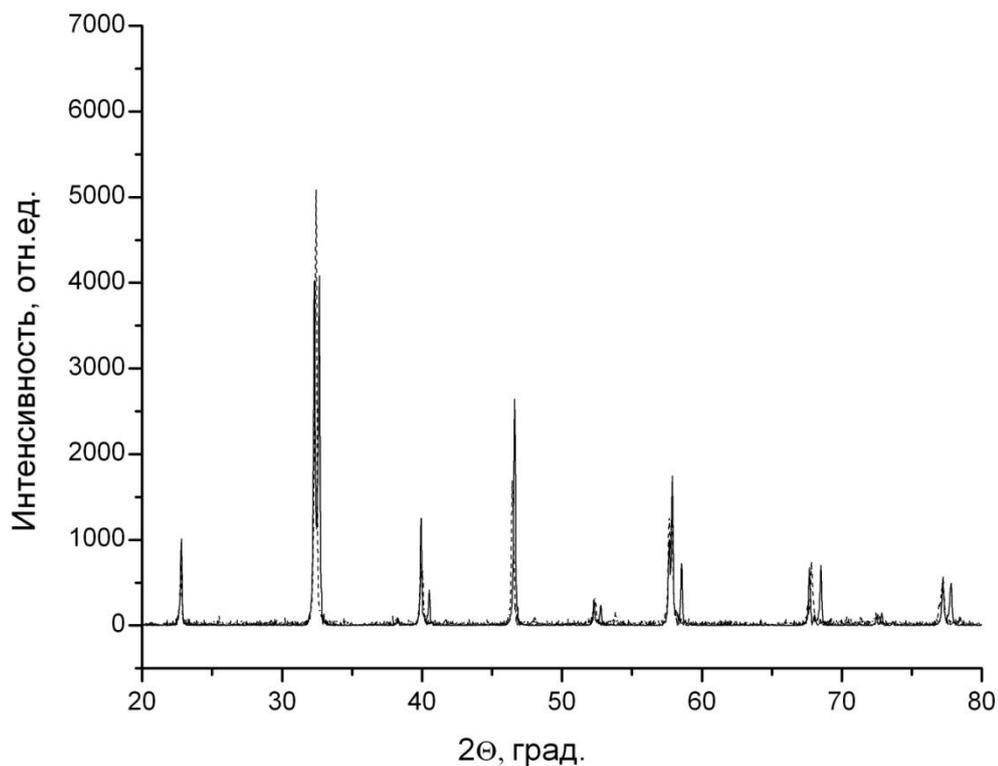


Рисунок ПЗ – Дифрактограммы исходного (—) и восстановленного (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{1-c+x}\text{Sr}_{c-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ при $c = 0.17$, $x = 0.075$

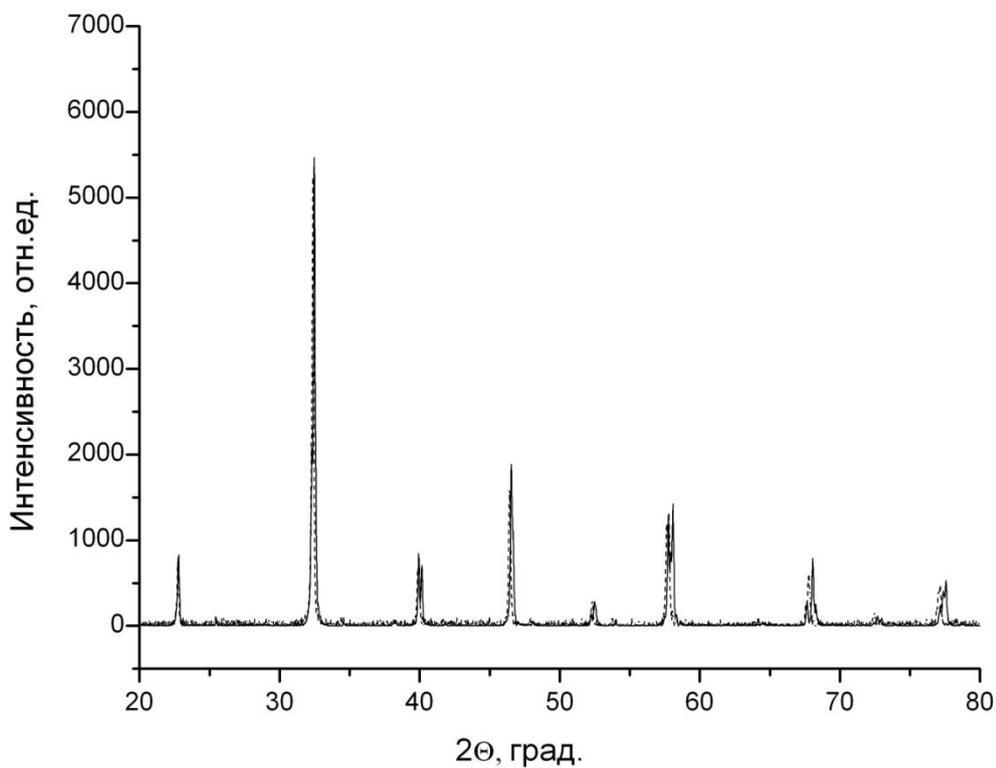


Рисунок П4 – Дифрактограммы исходного (—) и восстановленного (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{1-c+x}\text{Sr}_{c-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ при $c = 0.17$, $x = 0.100$

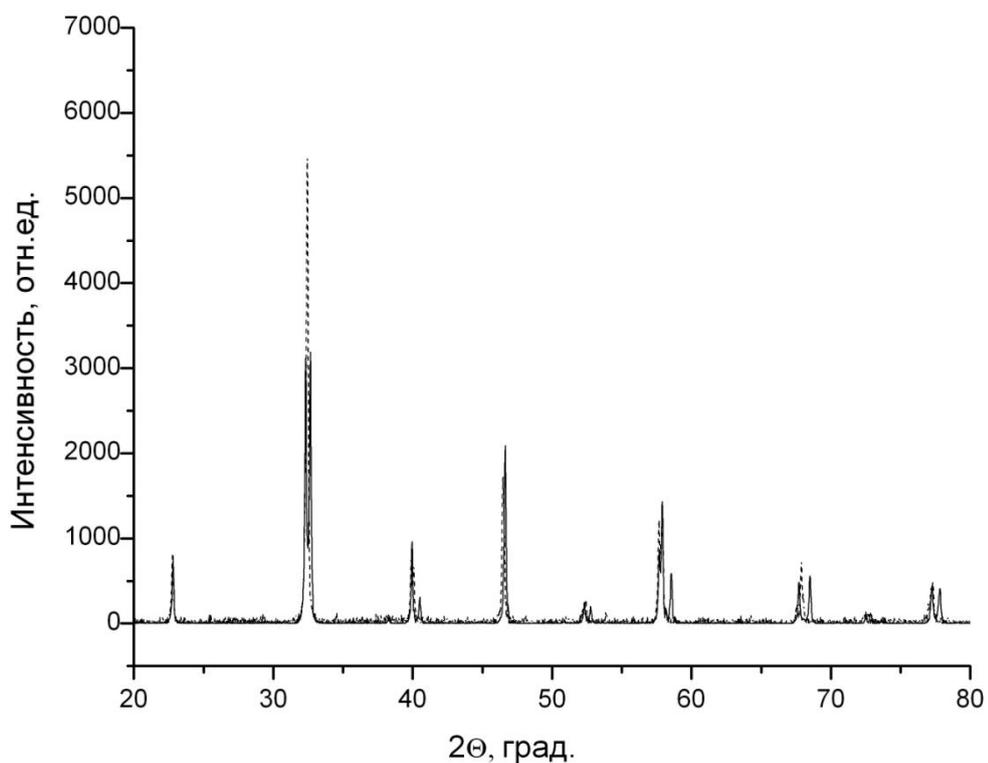


Рисунок П5 – Дифрактограммы исходного (—) и восстановленного (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{1-c+x}\text{Sr}_{c-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ при $c = 0.19$, $x = 0.075$

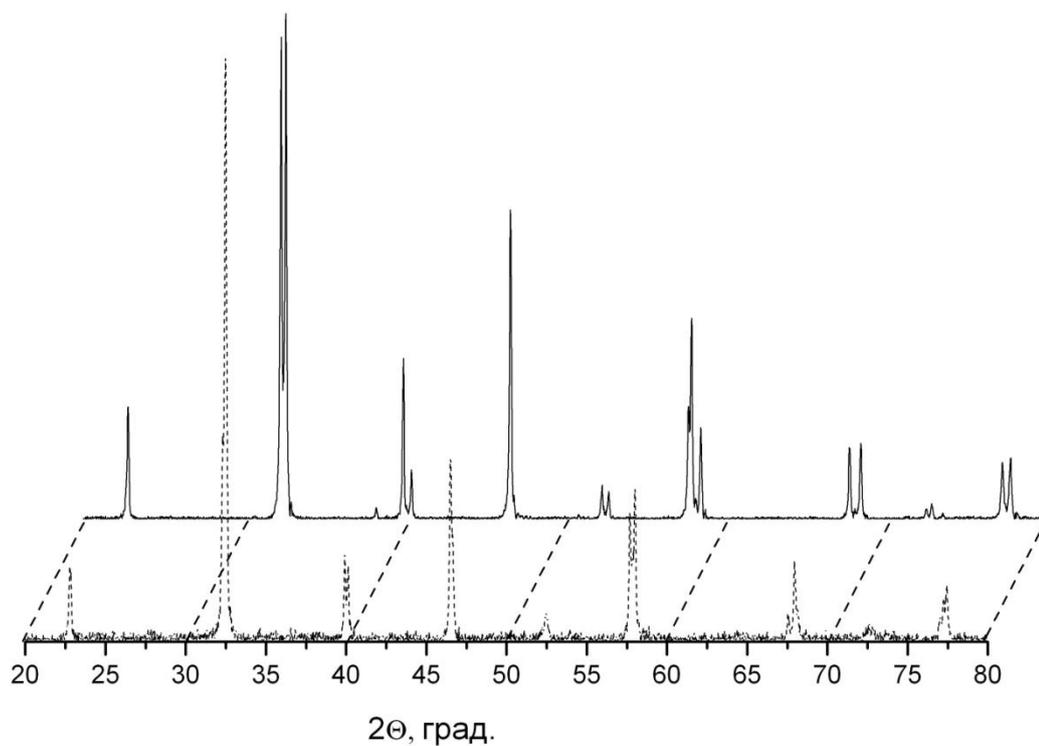


Рисунок П6 – Дифрактограммы исходного (—) и восстановленного (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $c = 0.15$, $x = 0.025$

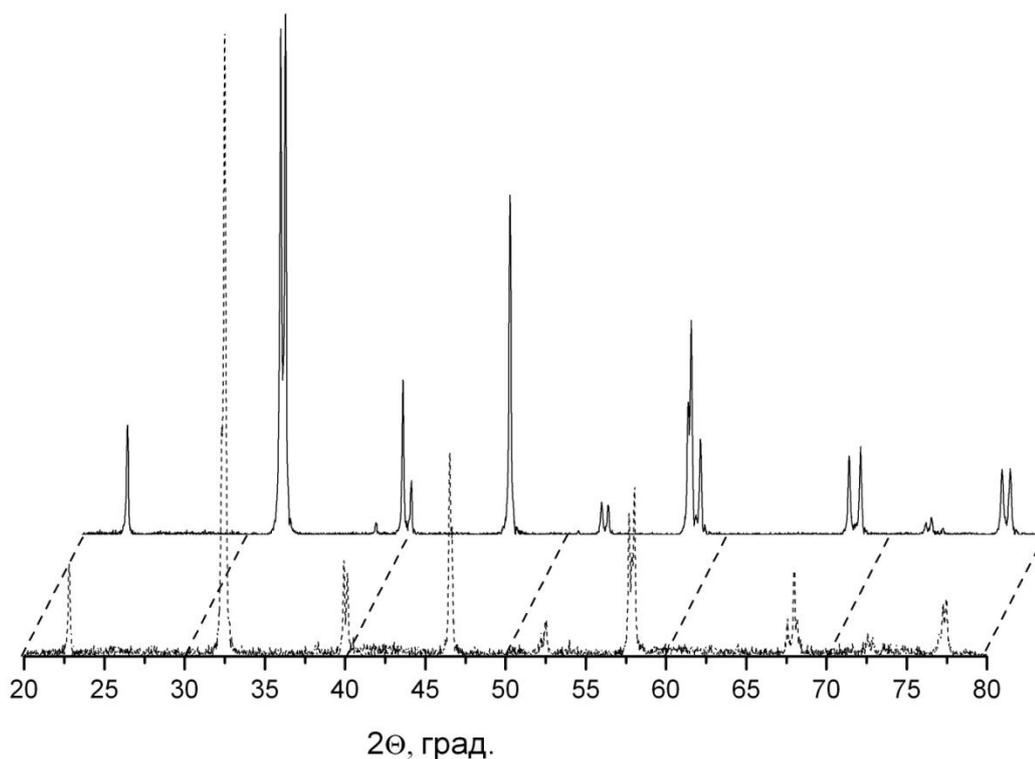


Рисунок П7 – Дифрактограммы исходного (—) и восстановленного (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $c = 0.15$, $x = 0.050$

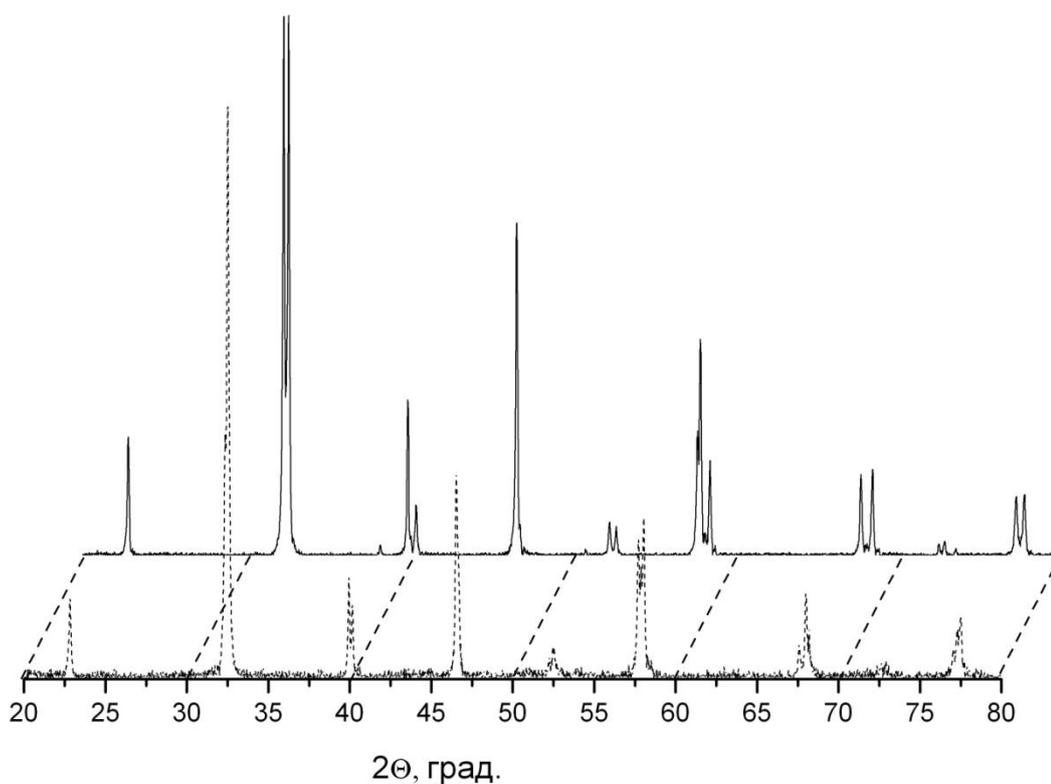


Рисунок П8 – Дифрактограммы исходного (—) и восстановленного (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $c = 0.15$, $x = 0.100$

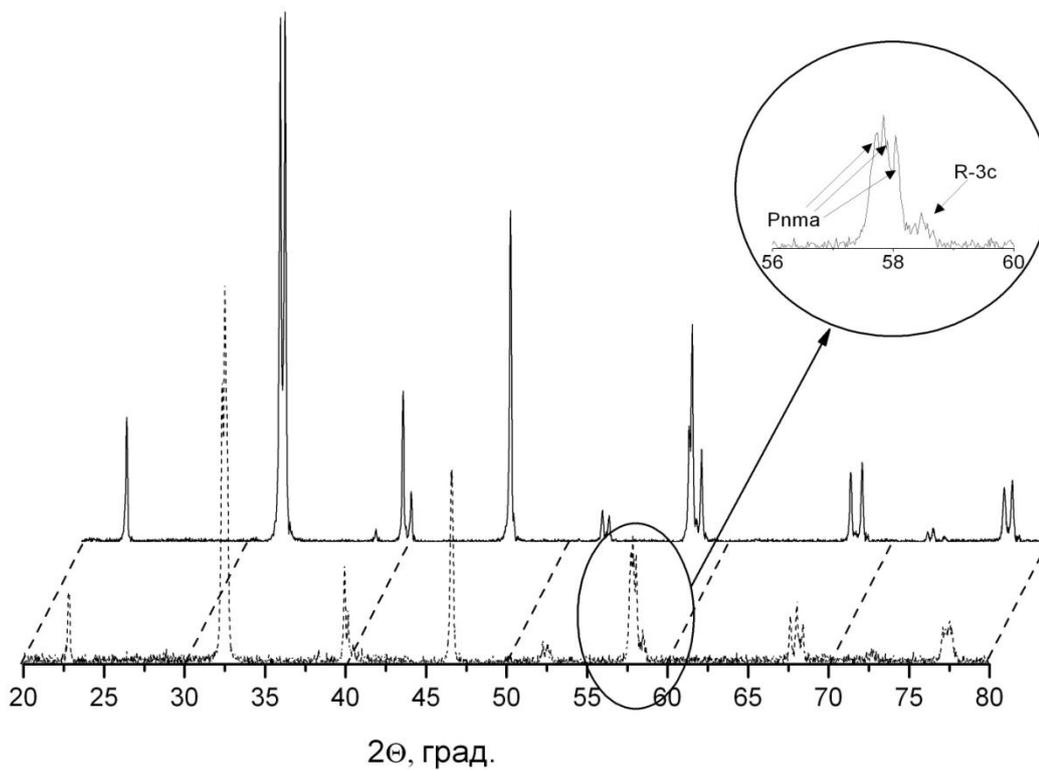


Рисунок П9 – Дифрактограммы исходного (—) и восстановленного (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $c = 0.15$, $x = 0.125$

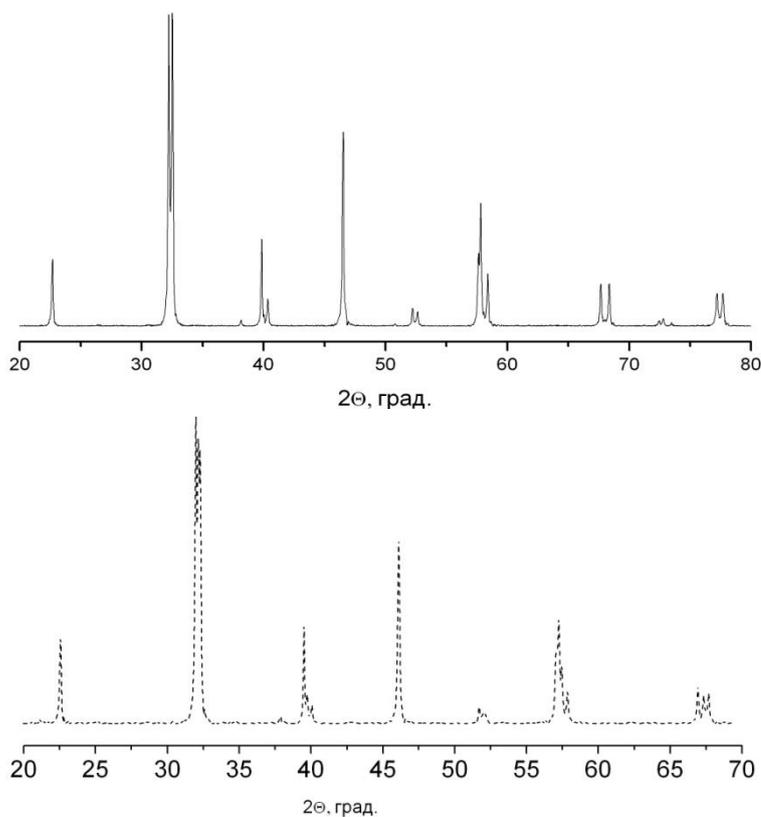


Рисунок П10 – Дифрактограммы исходного (—) и восстановленного (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $c = 0.15$, $x = 0.150$

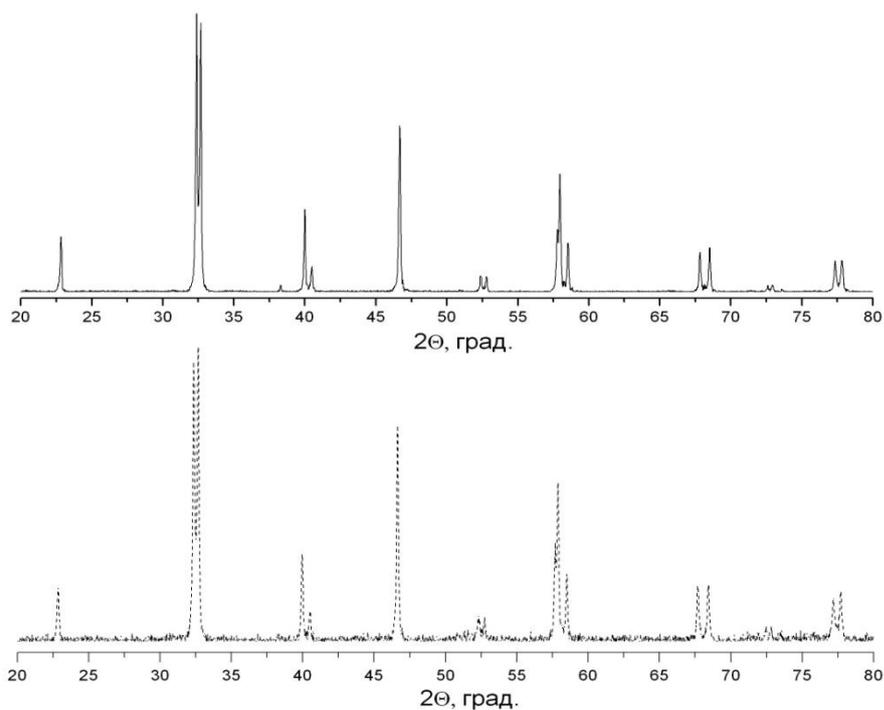


Рисунок П11 – Диффрактограммы исходного (—) и восстановленного (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $c = 0.17$, $x = 0.050$

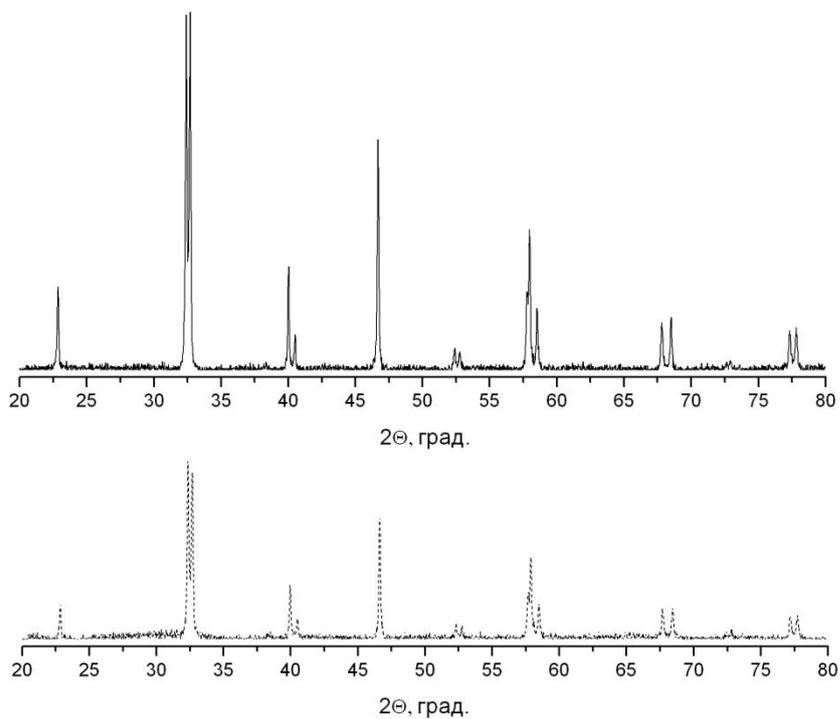


Рисунок П12 – Диффрактограммы исходного (—) и восстановленного (- - -) образцов манганита состава $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $c = 0.17$, $x = 0.100$

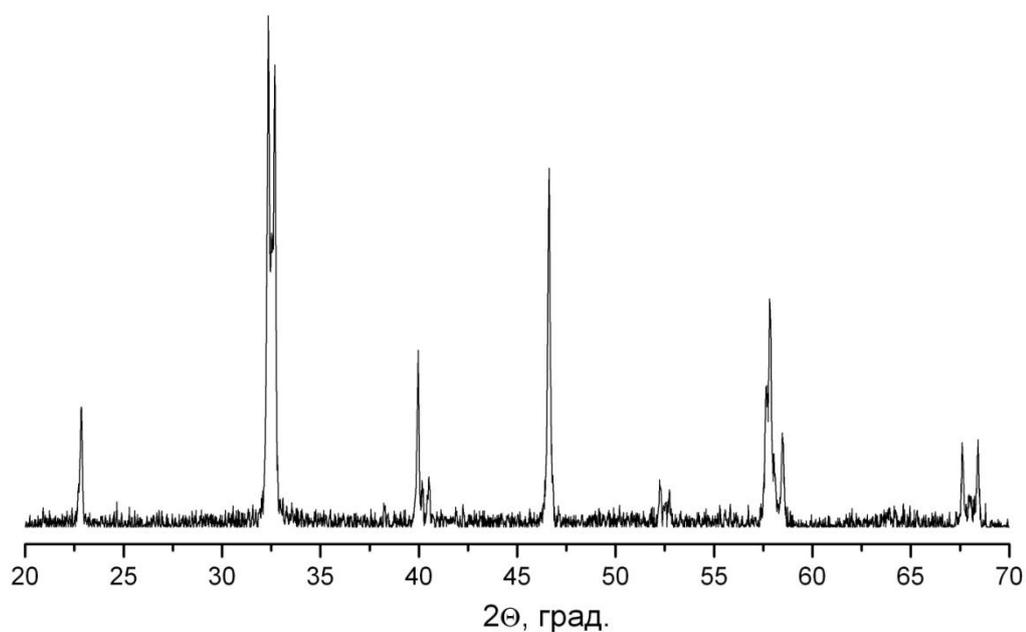


Рисунок П13 – Дифрактограмма исходного образца манганита состава $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x\text{O}_3$ при $c = 0.15$, $x = 0.075$

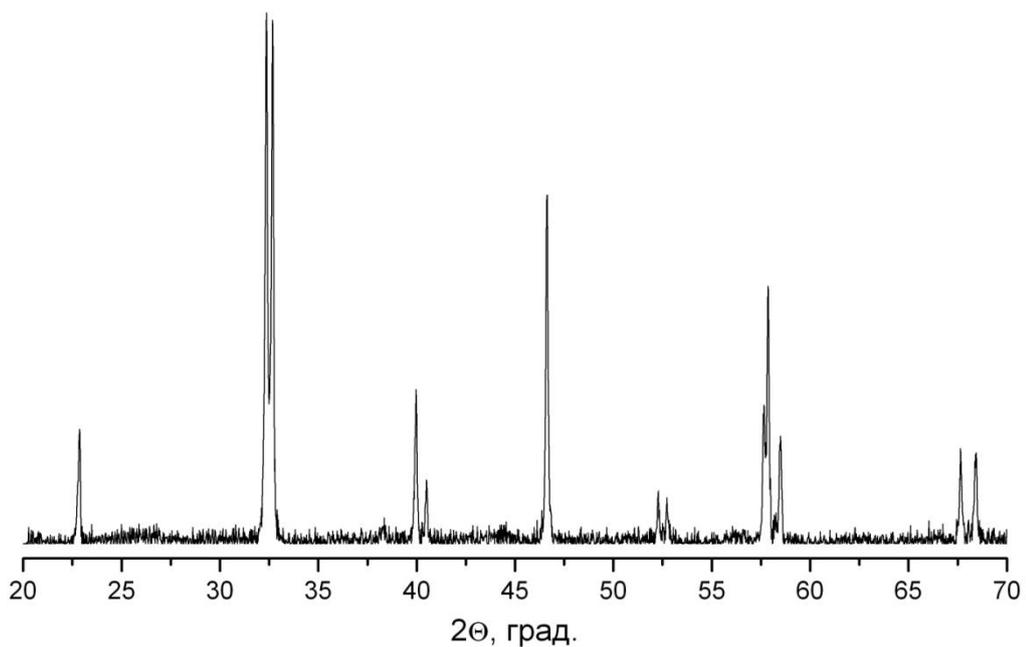


Рисунок П14 – Дифрактограмма исходного образца манганита состава $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x\text{O}_3$ при $c = 0.17$, $x = 0.075$

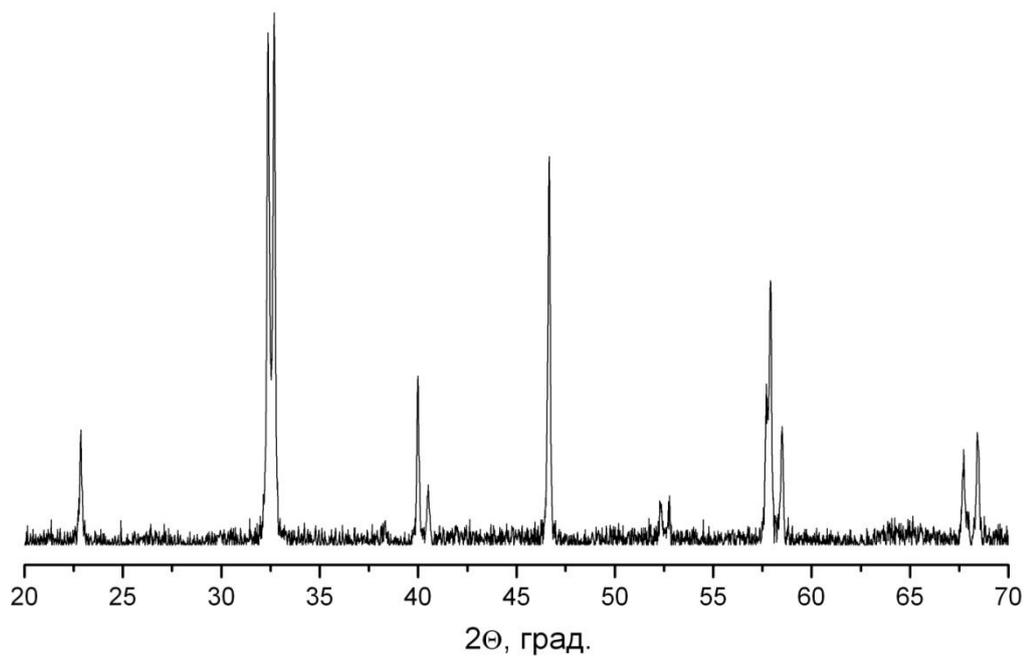


Рисунок П15 – Дифрактограмма исходного образца манганита состава $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x\text{O}_3$ при $c = 0.19$, $x = 0.075$

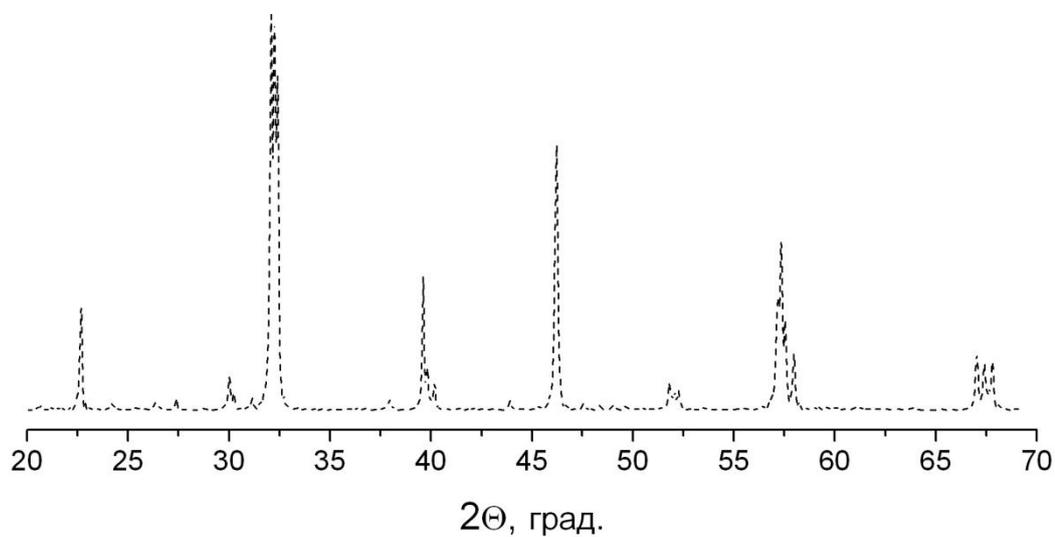


Рисунок П16 – Дифрактограмма восстановленного образца манганита состава $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x\text{O}_3$ при $c = 0.15$, $x = 0.150$