

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ
И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
(La_{1/3}Sm_{2/3})_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ и (La_{1/3}Sm_{2/3})_{0.67}Sr_{0.30}Ba_{0.03}MnO₃**

В. В. Шиловских, А. В. Федорова

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
vova_bel@mail.ru*

Замещенные манганиты лантана со структурой перовскита активно изучаются на протяжении последних лет. Интерес к их изучению возник вследствие того, что структурные, магнитные и транспортные свойства этих оксидов, получаемых на основе LaMnO₃, очень различаются как по величинам, так и по характеру.

Суть явления колоссального магнитосопротивления заключается в резком падении величины электросопротивления материала на несколько порядков при наложении магнитного поля. Этот эффект интересен как с теоретической точки зрения, так как природа колоссального магнитосопротивления до сих пор до конца не выяснена, так и в плане практического применения этих оксидов в качестве высокочувствительных датчиков для устройств магнитной памяти и во многих других отраслях.

Наиболее перспективным представляется получение и изучение магнитных свойств сложных оксидов манганитов лантана, в которых часть атомов лантана замещается щелочноземельными металлами [Нагаев, 1996].

Магниторезистивные манганиты представляют собой сложные оксидные соединения, обладающие структурой перовскита. Структура идеального кубического перовскита представляет собой совокупность правильных октаэдров, соединенных вершинами.

Эта структура характерна для большого количества соединений с формулой ABO₃, где А – редкоземельные металлы, В – щелочноземельные металлы. Она встречается в тех случаях, когда размеры атома щелочноземельного металла позволяют ему разместиться в октаэдрах из атомов кислорода, а большой атом редкоземельного элемента по своим размерам близок к атомам кислорода.

Обычно колоссальное магнитосопротивление перовскитоподобных структур связывают с кристаллоструктурными параметрами, такими как средняя длина связи Mn-O и угол связи Mn-O-Mn. На них сильно сказывается применение внутреннего «химического давления» путем допирования. В свою очередь любые искажения решетки перовскита сказываются на перекрывании электронных облаков ионов марганца и кислорода, что изменяет связь между спинами атомов марганца и, как следствие, приводит к возникновению уникальных электронных кооперативных явлений. Эти теоретические гипотезы целиком подтверждаются прямой зависимостью между структурными параметрами и магниторезистивностью образцов.

Изменения состава материала в первую очередь влияют на кристаллическую решетку, вызывая разного рода искажения. Для перовскитоподобных структур характерны ромбическое и ромбоэдрическое искажения, связанные с размерами катионов и Ян-Теллеровским эффектом. То, что изменение состава вызывает объяснимые искажения, дает возможность управления их величинами посредством варьирования катионного состава. Кроме того, уникальные свойства часто связываются с наличием ионов марганца в различной степени окисления в соединении.

Чистые манганиты AMnO₃, где А – редкоземельный металл, содержат только ионы Mn(III) и являются диэлектриками. Введение щелочноземельных элементов в позиции трехвалентных атомов А приводит к появлению ионов Mn(IV), и как следствие, к изменению функциональных свойств соединения.

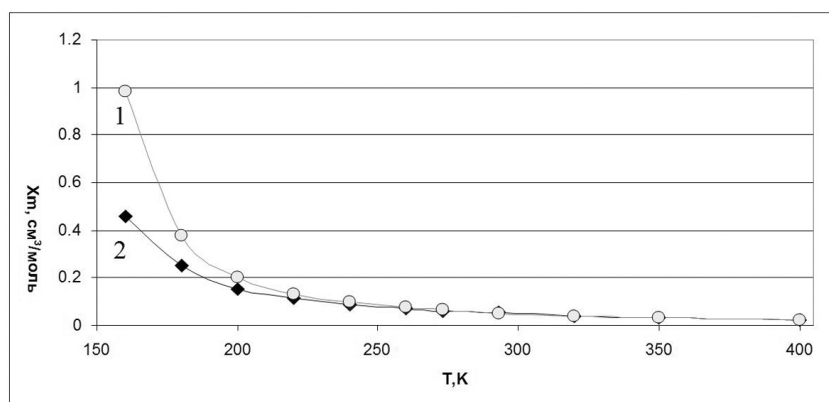


Рис. 1. Зависимость молярной магнитной восприимчивости (χ_m) от температуры для сложных оксидов $(La_{1/3}Sm_{2/3})_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (1) и $(La_{1/3}Sm_{2/3})_{0.67}Sr_{0.30}Ba_{0.03}MnO_3$ (2).

Как влияют эти два параметра на свойства соединений? Ответ на этот вопрос еще окончательно не определен. В настоящее время поведение замещенных манганитов описывается с помощью теории двойного обмена. Согласно этой модели, в структуре перовскита появляется предельно координированная электронная система Mn-O-Mn, где через кислородный мостик электроны могут переходить с одного иона марганца на другой. В случае, когда ионы марганца находятся в одной степени окисления, взаимодействие носит антиферромагнитный характер, а при комбинации разновалентных ионов марганца взаимодействие ферромагнитно.

В литературе освещено множество работ, в которых осуществляются попытки оптимизировать функциональные характеристики манганитов путем замещения редкоземельных элементов на щелочноземельные, а также варьирования их количественного соотношения. Однако вопрос о том, какие элементы могут быть выбраны в качестве допирующих для получения заданных свойств, до сих пор остается открытым. Сравнение свойств манганитов лантана $La_{0.67}A_{0.33}MnO_3$ (где A – Ca, Sr, Ba) [Чежина, Кузьмич, 2002] показало, что магнитные характеристики меняются в зависимости от допирующего элемента. С другой стороны, введение в позиции атомов лантана атомов других трехвалентных элементов, например иттрия [Чежина, Федорова, 2007], приводит к наилучшим величинам магнитных свойств.

Принимая во внимание сказанное выше, цель работы состояла в разработке метода синтеза сложных оксидов манганитов лантана, допированных самарием, и содержащих барий и стронций, а также их исследование методами рентгенофазового анализа и магнитной восприимчивости. Синтез манганитов лантана состава $(La_{1/3}Sm_{2/3})_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ и $(La_{1/3}Sm_{2/3})_{0.67}Sr_{0.30}Ba_{0.03}MnO_3$ осуществлялся с помощью золь-гельного метода, в основу которого положен принцип получения цитратного геля с этиленгликолем. Стехиометрические количества реагентов растворяли в растворе азотной кислоты и нагревали на песчаной бане. В полученный раствор добавляли рассчитанные количества этиленгликоля и лимонной кислоты. После получения геля проводили термическое разложение металлоорганических соединений путем медленного нагрева до 800 °С. Полученные порошки прессовали в таблетки с помощью пресс-форм из органического стекла и прокаливали 13 часов при температуре 1450 °С.

Полученные оксиды были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском спектрометре ДРОН-3 с использованием излучения $Ni_{K\alpha}$. Отсутствие посторонних пиков на рентгенограммах свидетельствует о получении однофазных образцов со структурой перовскита.

Измерение магнитной восприимчивости осуществлялось по методу Фарадея на установке, имеющейся в лаборатории магнетохимии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

По результатам этих измерений построены температурные зависимости обратной величины молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_m$). Анализ этих зависимостей показывает, что они имеют одинаковый вид, и не подчиняются закону Кюри-Вейсса:

$$\chi = C/(T-\theta)$$

где T – абсолютная температура, C – константа Кюри, θ – константа Вейсса.

Ход зависимости $1/\chi_m - T$ обсуждаемых сложных оксидов характерен для ферромагнитных материалов. Полученные сложные оксиды являются сильномагнитными материалами и обнаруживают фазовый переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное при температурах, близких к температурам Кюри.

Эффект замещения стронций-барий на магнитные (то есть на электронно-транспортные) свойства исследуемых оксидов хорошо виден на графике зависимости молярной магнитной восприимчивости от температуры. Магнитная восприимчивость падает с повышением количества бария. Это можно объяснить с позиций ионных радиусов бария (0.138 нм) и стронция (0.120 нм). Большой по размеру ион бария приводит к уменьшению угла связи Mn-O-Mn, в результате чего электронное ферромагнитное взаимодействие ослабевает.

Падение восприимчивости с температурой можно отнести к колебательному движению ионов в узлах решетки, это движение расширяет кристаллическую решетку, разрушает сложную связь Mn-Mn через ион кислорода.

Литература

Нагаев Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнетосопротивлением. // УФН-1996. Т. 166.

Чежина Н. В., Кузьмич М. В. Магнитное разбавление в системе $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3\text{-LaAlO}_3$ // Журнал общей химии. 2002. Т. 72. № 5. С. 871.

Чежина Н. В., Федорова А. В. Влияние природы допирующего элемента на магнитные свойства манганитов лантана $x(\text{La}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3\text{-(1-x)}\text{La}_{1-y}\text{Y}_y\text{AlO}_3$ // Журнал общей химии. 2007. Т. 77. Вып. 5. С. 705–709.