

О.І. В'юнов, А.І. Товстолиткін, О.З. Янчевський

КОМПЕНСАЦІЯ ЗАРЯДУ ПРИ ЗАМІЩЕННЯХ МАНГАНУ В МАНГАНІТІ ЛАНТАНУ

Побудовано експериментальні залежності об'єму елементарної комірки твердих розчинів на основі манганіту лантану, в якому марганець заміщували *d*-металами (Cu, Fe, Cr, Ti), від вмісту домішки і теоретичні криві, обчислені для різних механізмів компенсації заряду, які можна припустити при заміщенні марганцю. На основі одержаних даних, а також кривих намагніченості насичення і спектрів феромагнітного резонансу зроблено висновки про найбільш вірогідні моделі компенсації заряду домішки.

Леговані манганіти з деформованою перовскітоподібною структурою, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A — лужний або лужно-земельний елемент) викликають значний інтерес завдяки високій чутливості їх електричних властивостей до магнітного поля (ефект колосального магнітоопору), яка робить цей клас матеріалів перспективними для використання в приладах магнітоелектроніки [1]. В більшості випадків суттєвих змін електричного опору можна досягти тільки в сильних полях або при низьких температурах, що суттєво обмежує область практичного використання. Нещодавно [2] було показано, що складні заміщення в катіонних підгратках $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ є ефективними для покращення магніторезистивних властивостей. Зусилля дослідників переважно були спрямовані на дослідження заміщень у підгратці лантану [1—3]. Проте більш значні модифікації взаємодій у ланцюзі $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ можна чекати для заміщень у підгратці марганцю. Заміщення марганцю як магнітними (Co, Ni, Fe ...), так і не магнітними (Ge, Al, Cu ...) елементами були досліджені раніше в роботах [4—6].

Показано, що магнітоопір можна значно збільшити при використанні домішок міді [7]. Заміщення марганцю міддю не тільки робить слабшим так званий подвійний обмін між йонами марганцю [2], але і сильно змінює всю систему конкуруючих взаємодій у манганітах. Аналізувати і передбачати властивості легованих міддю манганітів важко, тому що поки немає узгодження стосовно одного з ключових параметрів, а саме ступеня окиснення міді в цих сполуках. Дані про ступінь окиснення міді в таких матеріалах є суперечливими [8].

На сьогодні є дані про вплив заліза на властивості манганітів лантану-кальцію $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [9—12]. У $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ існують розмірно-розподілені кластери, які делокалізуються

при певному критичному значенні у [9, 10]. У твердому розчині $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_3$ знайдена конкуренція між феромагнітним і антиферомагнітним характерами взаємодій між кластерами, а також перехід у стан спінового скла [11]. Для одного й того ж складу $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ зниження T_C у порівнянні з нелегованим зразком складає від 10 K/% Fe [12] до 13 K/% Fe [13]; сама величина магнітоопору при легуванні залізом системи $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ змінюється мало.

У системах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ малі *x* дозволяють знизити T_C до рівня кімнатних температур, що є важливим для розробки практичних елементів магніторезистивних пристроїв [16]. Дослідження легованих титаном манганітів $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ показали, що збільшення вмісту титану приводить до значного зменшення спонтанної намагніченості та точки Кюрі [15—18]. Однак запропонована в цих роботах модель заміщення йонів Mn^{4+} йонами Ti^{4+} не знайшла експериментального підтвердження при дослідженні структурних аспектів легування $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ титаном [19], що вимагає додаткового розгляду різних моделей.

Метою даної роботи є систематичне дослідження структурних і магнітних властивостей твердих розчинів $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (M — Cu, Fe, Cr, Ti) і визначення моделі компенсації заряду *d*-металів у позиціях марганцю на основі аналізу взаємозв'язків між структурними, магнітними і резонансними властивостями твердих розчинів.

Зразки для досліджень були синтезовані методом твердофазних реакцій. Стехіометричні кількості реагентів змішували і гомогенізували з додаванням дистильованої води на вібротоліній з корундовими мелючими тілами протягом 6 год. Отриману шихту висушували при 380—400 K і пропускали через капронове сито. Після синте-

зу при 1170 К протягом 4 год проводили повторний гомогенізуючий помел, додавали водний розчин полівінілового спирту і пресували зразки діаметром 10 мм і товщиною 3 мм. Керамічні зразки спікали впродовж 2 год при температурах 1570—1620 К.

Вміст Mn^{3+} , Mn^{4+} у зразках визначали титруванням йоду розчином тіосульфату натрію. Йод витіснявся з розчину йодиду калію хлором, що виділявся при розчиненні зразка манганіту в соляній кислоті [20]. При аналізі кристалохімічних аспектів заміщення марганцю розрахунки проводили відповідно до методології, запропонованої в роботі [21]. При цьому використовували систему йонних радіусів Шеннона [22].

Структурні параметри уточнювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда. Рентгенівські дослідження здійснювали на дифрактометрі

ДРОН-4-07 (CuK_{α} -випромінювання). Дифрактограми знімали в інтервалі кутів $2\theta = 10\text{--}150^{\circ}$ у дискретному режимі з кроком $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$ і експозицією 10 с. Як зовнішні стандарти використовували SiO_2 (стандарт 2 θ) і NIST SRM1979 – Al_2O_3 (сертифікований стандарт інтенсивності).

Електроопір керамічних зразків вимірювали чотиризондовим методом у температурному інтервалі 77—370 К. Зразки для досліджень вирізали у формі паралелепіпедів розміром 2×3×10 мм. Контакти наносили, випалюючи срібловмісну пасту. Магнітоопір MR вимірювали в магнітних полях до $H=1.2$ МА/м і визначали, використовуючи співвідношення $MR = (R_0 - R_H/R_0) \cdot 100\%$, де R_0 — електроопір при відсутності зовнішнього магнітного поля, R_H — у зовнішньому магнітному полі напруженістю H . Намагніченість вивчали на SQUID-магнітометрі Quantum Design

Моделі компенсації заряду в системі $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}M_xO_3$ (M — Cu, Fe, Cr, Ti)

Номер моделі	Метал				Модель вакансій		x_C	x_{min}	x_{max}
	Cu	Fe	Cr	Ti	катионних ($\delta > 0$)	аніонних ($\delta < 0$)			
1			+		$Mn^{3+} \rightarrow M^{6+} + 1/2(V_A + V_B)$				0.24
2			+		$Mn^{4+} \rightarrow M^{6+} + 1/3(V_A + V_B)$			0.24	
3			+		$Mn^{3+} \rightarrow M^{5+} + 1/3(V_A + V_B)$				0.24
4			+		$2Mn^{4+} \rightarrow 2M^{5+} + 1/3(V_A + V_B)$			0.24	
5			+	+	$2Mn^{3+} \rightarrow 2M^{4+} + 1/3(V_A + V_B)$				0.24
6			+		$3Mn^{4+} \rightarrow 2Mn^{3+} + M^{6+}$			0.07	
7			+		$2Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} + M^{5+}$			0.11	
8		+	+	+	$Mn^{4+} \rightarrow M^{4+}$			0.24	
9	+	+	+	+	$Mn^{3+} \rightarrow M^{3+}$				0.24
10	+	+	+		$2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + M^{2+}$				0.08
11	+				$3Mn^{3+} \rightarrow 2Mn^{4+} + M^{1+}$				0.048
12	+	+	+	+	$2Mn^{4+} \rightarrow 2M^{3+} - 1/3(V_A + V_B)$	$2Mn^{4+} \rightarrow 2M^{3+} + V_O^{\bullet\bullet}$	0.070	0.24	
13	+	+	+		$2Mn^{3+} \rightarrow 2M^{2+} - 1/3(V_A + V_B)$	$2Mn^{3+} \rightarrow 2M^{2+} + V_O^{\bullet\bullet}$	0.070		0.24
14	+				$Mn^{3+} \rightarrow M^{1+} - 1/3(V_A + V_B)$	$Mn^{3+} \rightarrow M^{1+} + V_O^{\bullet\bullet}$	0.035		0.24
15	+	+	+		$Mn^{4+} \rightarrow M^{2+} - 1/3(V_A + V_B)$	$Mn^{4+} \rightarrow M^{2+} + V_O^{\bullet\bullet}$	0.035	0.24	
16	+				$2Mn^{4+} \rightarrow 2M^{1+} - (V_A + V_B)$	$2Mn^{4+} \rightarrow 2M^{1+} + 3V_O^{\bullet\bullet}$	0.024	0.24	
17	+	+	+	+	$3/2O_2 \rightarrow ABO_3 + (V_A + V_B) + 6h^{\bullet}$				

П р и м і т к и. В моделях 1–5 зі зростанням вмісту титану величина δ збільшується, в моделях 6–11 не змінюється, а в моделях 12–16 зменшується, досягаючи нуля при x_C ; у моделі 17 розглядаються тільки власні дефекти по Шотки, добавка, що вводиться, явним чином в моделі не бере участь [27]; знаком “+” позначено моделі, що аналізувалися, а кольором — моделі, що реалізуються в досліджених системах; при розрахунках приймали, що в заміщених манганітах співвідношення $Mn_{HS}^{3+} : Mn_{LS}^{3+}$ зберігається; x_{min} і x_{max} відповідають концентраційним межам немагнітних домішок, що заміщують марганець, в яких існує однорідна феромагнітна фаза (ці величини визначені з умов $C_{Mn^{4+}}=0.18$ і $C_{Mn^{4+}}=0.50$ відповідно [26, 27]).

MPMS-5S. Феромагнітний резонанс вимірювали на зразках розміром 1×1×5 мм з використанням спектрометра RADIOPAN, який працював на частоті 9.2 ГГц, напрям магнітного поля при цьому співпадав з довгою стороною зразка.

Після спікання при 1300 °С в атмосфері повітря керамічні зразки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}\{\text{Fe},\text{Cr},\text{Ti}\}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ мали структуру перовскиту з просторовою групою $R\bar{3}c$. Хімічний аналіз показав, що при $x=0$ киснева нестехіометрія $\delta_0=0.035$, а доля Mn^{4+} у загальному вмісті Mn складає 0.38. Параметри кристалічної структури керамічних зразків, одержані методом рентгенівського повнопрофільного аналізу Рітвельда, порівнювали з розрахунковими значеннями в припущенні різних моделей компенсації заряду домішок (таблиця). За даними ЯМР-спектроскопії [23] марганець у манганітах знаходиться в стані Mn^{3+} і Mn^{4+} . Mn^{2+} може з'являтися тільки якщо є велика кількість вакансій у підгратці лантану [24]. Тому в даній роботі ми припускали, що марганець знаходиться тільки в ступені окиснення 3+ і 4+, тоді як мідь може бути в різному стані (1+, 2+, 3+). При розрахунках використовували встановлений в роботі [21] взаємозв'язок вільного об'єму елементарної комірки $V_{f,s}$ з фактором толерантності t перовскиту $\text{A}_{1-a}\text{A}'_a\text{B}_{1-b}\text{B}'_b\text{O}_{3\pm\delta}$:

$$V_{f,s} = (V_{u,s} - V_{occ}) / V_{u,s} = (1.20 \pm 0.09) - (0.95 \pm 0.09)t,$$

де V_{occ} — зайнятий об'єм елементарної комірки, який рівний сумі об'ємів йонів і вакансій, розрахованих виходячи з йонних радіусів. При цьому враховували, що в твердому розчині $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ йони Mn^{3+} співіснують у високоспіновому (HS) і низькоспіновому (LS) стані, причому $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+} : \text{Mn}_{\text{LS}}^{3+} \sim 3:1$ [25]. Радіус катіонних вакансій у надстехіометричній області по кисню визначали за формулами [21]:

$$r_{V,A} \approx r_A \cdot \sqrt[3]{V_{f,s}}; \quad r_{V,B} \approx r_B \cdot \sqrt[3]{V_{f,s}}.$$

На рис. 1 показана експериментальна залежність об'єму елементарної комірки і міжатомних відстаней Mn–O матеріалів системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ від вмісту міді, а також розрахункова залежність у припущенні різних моделей компенсації заряду при заміщенні марганцю міддю (таблиця). Як видно з рис. 1, експериментальну залежність можна описати в припущенні моделі компенсації заряду міді в підгратці марганцю у вигляді $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$.

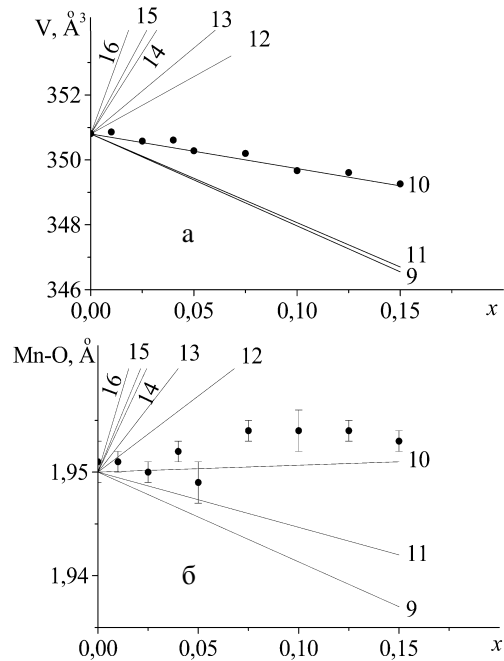


Рис. 1. Експериментальна залежність об'єму елементарної комірки (а) і міжатомних відстаней Mn–O (б) зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ від вмісту міді (крапки) і теоретичні криві, розраховані в припущенні різних механізмів компенсації заряду при заміщенні марганцю міддю (номера відповідають наведеним у таблиці).

На рис. 2, а показана концентраційна залежність намагніченості насичення M_s , виміряна при 10 К у магнітному полі 4 МА/м. Добре видно, що характер залежності $M_s(x)$ сильно змінюється поблизу $x = 0.07$: для малих x (≤ 0.07) намагніченість насичення дещо зменшується, а в області $x = 0.07$ зменшується набагато сильніше з ростом x , причому залежність майже лінійна. На цьому ж рисунку нанесена розрахункова залежність $M_s(x)$ для моделі компенсації заряду міді в підгратці марганцю у вигляді $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$. Бачимо, що для $x \leq 0.07$ експериментально отримані дані достатньо близькі до розрахункових, а для $x > 0.07$ експериментальна і розрахункова залежності істотно розрізняються.

Для пояснення вказаних закономірностей нами був проведений аналіз залежності частки Mn^{4+} у загальній кількості марганцю $C_{\text{Mn}^{4+}}$ від концентрації міді. При $x=0$ частку Mn^{4+} визначали за даними хімічного аналізу [20], а при $x > 0$ розраховували, виходячи з модельного рівняння $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$ (рис. 2, б). Відомо [26, 27], що в стронційвмісних манганітах однорідна феромаг-

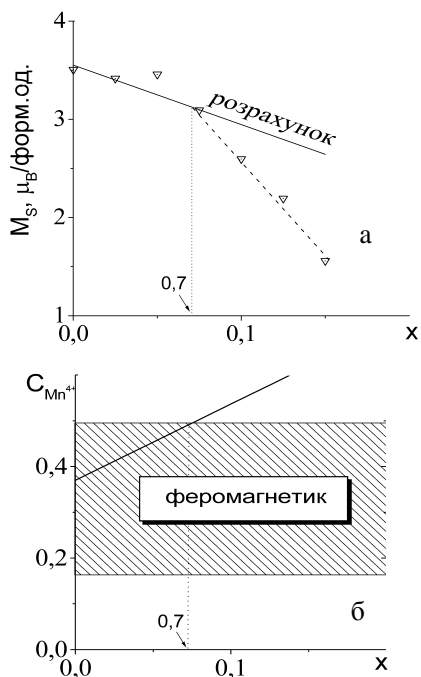


Рис. 2. *a* — Експериментальна (трикутники) і розрахункова (безперервна лінія) залежності намагніченості насичення матеріалів системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при 10 К у магнітному полі 1.2 МА/м; *б* — частка Mn^{4+} у матеріалах системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ і область існування феромагнітної фази.

нітна фаза існує, якщо $C_{\text{Mn}^{4+}}$ знаходиться в межах від 0.18 до 0.50 (заштрихована область на рис. 2, *б*). За межами вказаного діапазону переважає тенденція до антиферомагнітного впорядкування, що приводить до появи антиферомагнетизму або складніших видів магнітного впорядкування [26]. З рис. 2, *б* випливає, що при $x > 0.07$ магнітна фаза розпадається на дві, одна з яких має малу намагніченість і не насичується в магнітному полі 4000 кА/м. Для перевірки такої гіпотези нами були проведені дослідження спектрів феромагнітного резонансу зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$.

На рис. 3, *a* показана еволюція спектрів ФМР при зміні вмісту міді. Для зразків з $x=0$ і 0.025 резонансні спектри представляють собою одну лінію з параметрами, що відповідають феромагнітному стану марганців і добре узгоджуються з даними інших робіт для зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (резонансне поле $B_r \cong 220$ мТ, ширина лінії $w \cong 105$ мТ) [28, 29]. У зразку з $x=0.050$ лінія дещо розширена, що свідчить про появу магнітної не-

однорідності. Головною особливістю магнітного резонансу зразків з $x > 0.070$ є наявність двох ліній поглинання, що відповідають двом різним магнітним фазам. Ці дані добре узгоджуються з припущенням, що до $x \sim 0.07$ може спостерігатися однорідна феромагнітна фаза, тоді як при $x > 0.07$ повинен відбуватися розпад на дві магнітні фази. Отримані дані підтверджують, що модель компенсації заряду міді в підгратці марганцю в системі $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ описується рівнянням $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$, згідно з яким мідь знаходиться в ступені окиснення 2+.

Характерною особливістю системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ є те, що йони Fe^{3+} подібно йонам Mn^{3+} можуть бути як у високоспіновому, так і низькоспіновому стані. Експериментальна залежність для параметрів елементарної комірки була успішно описана тільки для моделі $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (9) у припущенні, що співвідношення між йонами у високоспіновому і низькоспіновому станах для заліза є таким же, як і для марганцю ($\text{Fe}_{\text{HS}}^{3+} : \text{Fe}_{\text{LS}}^{3+} \sim 3:1$). Зі збільшенням вмісту заліза форма спектрів ФМР не змінюється у широкому концентраційному діапазоні (рис. 3, *б*), який відповідає концентраційній межі домішки для моделі 10 (див. таблицю).

На рис. 4 показані експериментальна залеж-

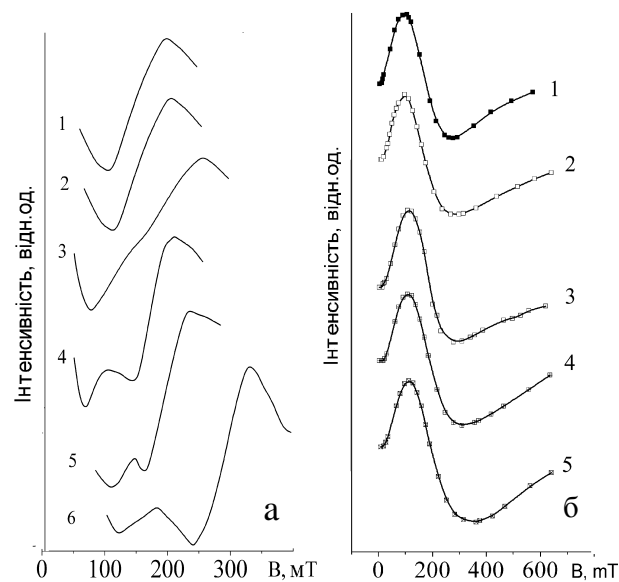


Рис. 3. Спектри феромагнітного резонансу зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ (*a*) і $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (*б*) з різним вмістом домішки: $x = 0$ (1), 0.025 (2), 0.050 (3), 0.075 (4), 0.100 (5), 0.150 (6) (*a*); $x = 0$ (1), 0.02 (2), 0.06 (3), 0.08 (4), 0.10 (5) (*б*). $T = 77$ К.

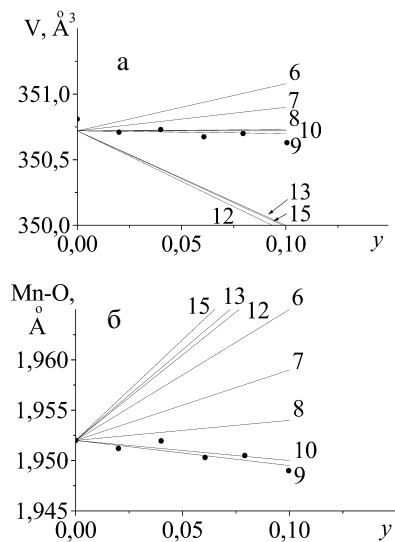


Рис. 4. Експериментальна залежність об'єму елементарної комірки (а) і міжатомних відстаней Mn–O (б) зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ від вмісту хрому (крапки) і теоретичні криві, розраховані в припущенні різних моделей компенсації заряду при заміщенні марганцю хромом.

ність об'єму елементарної комірки та міжатомні відстані Mn–O системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ від вмісту хрому y і теоретичні криві, розраховані виходячи з припущення різних моделей компенсації заряду при заміщенні марганцю хромом. З рис. 4 видно, що експериментальні криві добре співпадають з теоретичними залежностями, яким відповідають наступні моделі компенсації заряду: $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ (9) і $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cr}^{2+}$ (10). Щоб зробити вибір на користь тієї або іншої моделі компенсації заряду, необхідно розглянути результати магнітних досліджень. На рис. 5

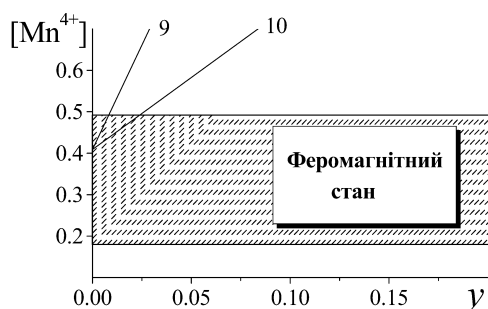


Рис. 5. Частка Mn^{4+} у зразках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$, де 9, 10 — лінії, що відповідають моделі компенсації заряду, описаній рівняннями 9 і 10 у таблиці відповідно, в залежності від вмісту хрому.

представлено розрахований вміст Mn^{4+} у залежності від вмісту хрому в системі $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ з урахуванням моделей (9) і (10). У розрахунках ми виходили з припущення, що йон хрому не бере участі в подвійному обміні. В цьому випадку для обох моделей при $y \geq 0,03$ повинна зникнути спонтанна намагніченість, оскільки остання зберігається при $\text{Mn}^{4+} \leq 0,5$. Проте подальші дослідження показали, що у всьому досліджуваному діапазоні ($0 \leq y \leq 0,10$) у твердих розчинах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ зберігається феромагнетизм. Це підтверджується і практично незмінною формою спектру ФМР (рис. 6). Оскільки хром у манганітах бере участь у подвійному обміні, то, згідно з даними роботи [30], він може мати тільки ступінь окиснення +3, тобто реалізується

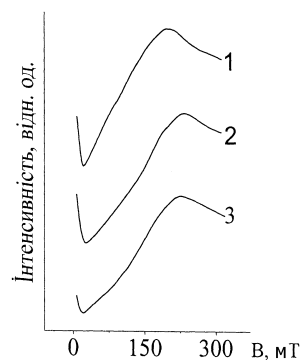


Рис. 6. Спектри феромагнітного резонансу зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ з різним вмістом хрому: $y = 0,00$ (1); $0,04$ (2); $0,08$ (3). $T = 77$ К.

моделю (9). Найбільш вірогідною причиною участі йонів хрому в магнітній взаємодії в ланцюгах Mn–O–Cr може бути ідентичність електронних конфігурацій ($t_{2g}^3 e_g^0$) йонів Mn^{4+} і Cr^{3+} . Отже, згідно з нашими даними, саме реалізацією моделі (9) можна пояснити весь комплекс структурних і магнітно-резонансних властивостей системи LSMCr.

На рис. 7 показані спектри феромагнітного резонансу зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, які досліджені при 77 К. Хід отриманих спектрів характерний для феромагнітної фази замінних манганітів (резонансне поле $B_r \approx 220$ мТ, ширина лінії $w \approx 0,5$ мТ) [29]. Видно, що зі збільшенням x до 0,15 низькотемпературний магнітний стан практично не змінюється. Ми проводили порівняння експериментальних даних, що були отримані методом повнопрофільного аналізу, з розрахованими для різних моделей компенсації заряду титану, який

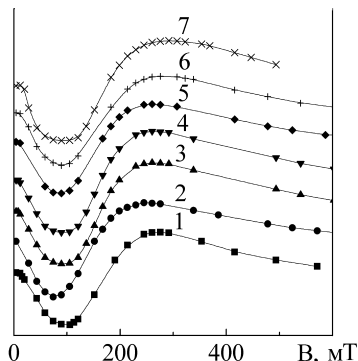


Рис. 7. Спектри феромагнітного резонансу при 77 К зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$: $x = 0$ (1); 0.02 (2); 0.04 (3); 0.06 (4); 0.08 (5); 0.10 (6); 0.15 (7).

заміщував марганець.

На рис. 8 показана експериментальна залежність об'єму елементарної комірки матеріалів системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ від вмісту титану, а також розрахункова залежність у припущенні різних моделей компенсації заряду при заміщенні марганцю титаном (таблиця). Як видно з рис. 8, експериментальні залежності не можна описати в припущенні моделі компенсації заряду титану в підгратці марганцю, у тому числі моделі $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, передбачуваних в роботах [17, 19]. В той же час при $x=0.17$ залежність $V(x)$ іде паралельно прямій, розрахованій згідно з моделлю (8): $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ (рис. 8, врізка). Крім того, розрахунки показують, що при $x=0.17$ залежність $V(x)$ добре описується вказаною моделлю в припущенні $\delta=0$.

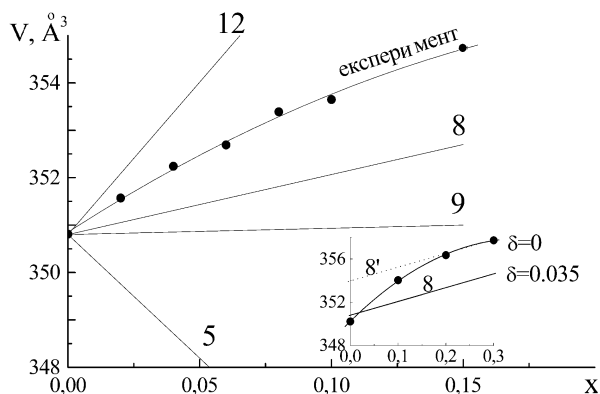


Рис. 8. Залежність об'єму елементарної комірки зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ від вмісту титану x , визначена експериментально (точки), і криві, розраховані в припущенні різних моделей компенсації заряду при заміщенні йонів марганцю йонами титану (номери відповідають таблиці). На врізці представлені дані роботи [19].

Тому можна зробити висновок, що при $x=0.17$ реалізується модель $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, в інтервалі заміщень марганцю титаном $0 \leq x \leq 0.17$ додатково відбувається зменшення величини кисневої нестехіометрії δ . Зменшення δ можливо в результаті протікання процесу (12) (див. таблицю). Проте процес (12) передбачає зміну моделі компенсації заряду і, відповідно, зміну характеру залежності $V(x)$ при $x=0.07$, що не підтверджується експериментально. Тому автори вважають, що при заміщенні марганцю титаном в інтервалі $0 \leq x \leq 0.17$ в системі $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ відбувається зміна кількості власних дефектів, аналогічна зміні, що спостерігається в системі $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ при заміщенні лантану стронцієм [31] (рис. 9). Цей процес описується моделлю (17), в якій беруть участь дефекти по Шоттки [32].

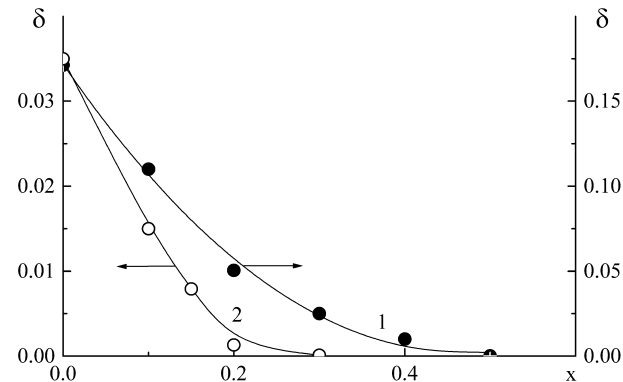


Рис. 9. Залежність коефіцієнта нестехіометрії по кисню від ступеня заміщення лантану стронцієм у системі $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ за даними гравіметричних досліджень [31] (1) та від ступеня заміщення марганцю титаном у системі $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ за даними структурних досліджень даної роботи (2).

Розглянемо, як при реалізації такої моделі компенсації заряду будуть змінюватися магнітні властивості. На рис. 10, а показана концентраційна залежність намагніченості насичення M_s при 10 К у магнітному полі 1.2 МА/м. Характер залежності $M_s(x)$ змінюється поблизу $x=0.17$: при менших x намагніченість насичення зменшується слабо, що узгоджується зі слабою зміною спектрів ФМР, а при великих зменшується набагато сильніше зі зростанням x , причому залежність майже лінійна. На цьому ж рисунку нанесена розрахована залежність $M_s(x)$ для даної моделі компенсації заряду титану в підгратці марганцю. Зміни залежності намагніченості насичення

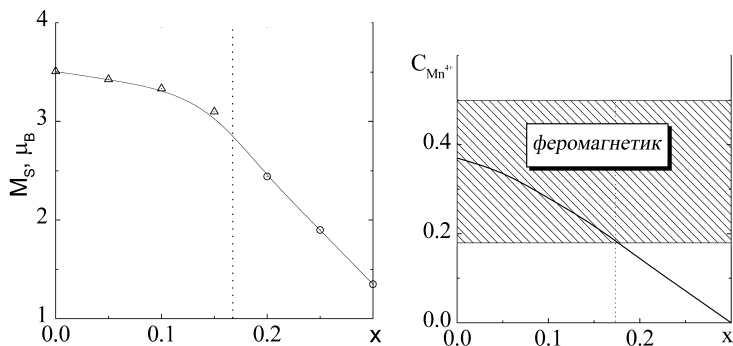


Рис. 10. *a* — Експериментальна (трикутники – дана робота, круги – [26]) і розрахункова (безперервна лінія) залежності намагніченості насичення в магнітному полі 1.2 МА/м; *b* — частка Mn^{4+} у матеріалах системи $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO_{3\pm\delta}$ і область існування ферромагнітної фази.

ня, що спостерігалися, пояснюються тим, що при малих x протікають два конкуруючі процеси: збільшення M_s через зменшення величини δ (тобто збільшення вмісту магнітних йонів марганцю в елементарній комірці) і зменшення M_s через заміщення магнітного Mn^{4+} немагнітним Ti^{4+} . При великих x переважає останній процес і намагніченість насичення швидко зменшується.

Нами був проведений аналіз залежності частки Mn^{4+} у загальній кількості марганцю $C_{Mn^{4+}}$ від концентрації титану. Як видно з рис. 10, у випадки реалізації модельних рівнянь (8) і (17) ферромагнітна фаза повинна залишатися стабільною до $x \sim 0.17$, що узгоджується з даними ферромагнітного резонансу. При цьому зі збільшенням концентрації титану слід чекати тільки відносно слабкої зміни точки Кюрі за рахунок зменшення кількості магнітоактивних йонів у найближчому оточенні йонів марганцю, що узгоджується з експериментальними даними. Слід також зазначити, що у випадку реалізації запропонованої моделі компенсації заряду титану стає зрозумілим поведінка структурних і магнітних параметрів, описана в роботі [19]. У цій роботі було показано, що манганіти $(La,Sr)Mn_{1-x}Ti_xO_{3\pm\delta}$ є ферромагнітними, а намагніченість насичення залишається досить високою ($\sim 2 \mu B$ на атом марганцю), аж до $x=0.3$.

На основі аналізу залежності об'єму елементарної комірки, міжйонних відстаней $Mn-O$, кривих намагніченості насичення і спектрів ферромагнітного резонансу систем $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}M_xO_{3\pm\delta}$ (де M — Cu, Fe, Cr, Ti) від x було встановлено, що марганець заміщується міддю згідно з

моделлю $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Cu^{2+}$, де мідь знаходиться у валентному стані $2+$. Компенсація заряду при заміщенні марганцю залізом у системі $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_{3\pm\delta}$ може бути описана моделлю $Mn^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$. В той же час заміщення марганцю хромом у системі $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cr_xO_{3\pm\delta}$ можна описати моделлю $Mn^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$, проте також можлива модель $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Cr^{2+}$, якщо припустити, що хром приймає участь у подвійному обміні. Заміщення марганцю титаном у системі $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO_{3\pm\delta}$ описується моделлю $Mn^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$ з одночасним зменшенням кисневої нестехіометрії δ при збільшенні x .

РЕЗЮМЕ. Построены экспериментальные зависимости объема элементарной ячейки твердых растворов на основе манганита лантана, в котором марганец замещали *d*-металлами (Cu, Fe, Cr, Ti), от содержания примеси и теоретические кривые, вычисленные для разных моделей компенсации заряда, которые можно допустить при замещении марганца. На основе полученных данных, а также кривых намагнитченности насыщения и спектров ферромагнитного резонанса сделаны выводы о наиболее достоверных моделях компенсации заряда примеси.

SUMMARY. Experimental dependences of unit cell volume of solid solutions based on lanthanum manganite, in which *d*-metals (Cu, Fe, Cr, Ti) substituted for manganese, on dopants content have been graphed, and compared with calculated curves for different models of charge compensation of manganese-substituted dopants. Such comparison, as well as saturation magnetization curves and ferromagnetic resonance spectra allows the most reliable models of charge compensation of introduced dopants to be determined.

- Helmolt R., Wecker J., Samwer K. et al. // J. Appl. Phys. -1994. -**76**, № 10. -P. 6925—6928.
- Haghi-Gosnet A.-M., Renard J.-P. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2003. -**36**. -R127—R150.
- Pierre J., Nossov A., Vassiliev V., Ustinov V. // Phys. Lett. A. -1998. -**250**. -P. 435—438.
- Rubinstein M., Gillespie D.J., Snyder E.J., Tritt M.T. // Phys. Rev. B. -1997. -**56**, № 9. -P. 5412—5423.
- Sun J.R., Rao G.H., Shen B.G., Wong H.K. // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**. -P. 2998.
- Turilli G., Licci F. // Phys. Rev. B. -1996. -**54**, № 18. -P. 13052—13057.
- Hebert S., Maignan A., Martin C., Raveau B. // Sol. St. Comm. -2002. -**121**. -P. 229—234.

8. Tikhonova I.R. Thes. for the degree of kand. chem. sciences. -Yekaterinburg, 1999.
9. Ogale S.B., Sheekala R., Bathe Ravi et al. // Phys. Rev. B. -1998. -**57**. -P. 7841.
10. Pissas M., Kallias G., Devlin E. et al. // J. Appl. Phys. -1997. -**81**. -P. 5770.
11. Jian-Wang Cai, Cong Wang, Bao-Shen et al. // Appl. Phys. Lett. -1997. -**71**, № 12. -P. 1727.
12. Righi L., Gorria P., Insausti M. et al. // J. Appl. Phys. -1997. -**81**. -P. 5767.
13. Ghosh K., Ogale S.B., Ramesh R. et al. // Phys. Rev. B. -1999. -**59**, № 1. -P. 533.
14. Kallel N., Dhahri J., Zemni S. et al. // Phys. Stat. Sol. -2001. -**184**. -P. 319—325.
15. Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Szymczak H. et al. // Eur. Phys. J. -2002. -**B28**. -P. 75.
16. Hu J., Qin H., Chen J., Wang Z. // Mat. Sci. Eng. -2002. -**B90**. -P. 146.
17. Sahana M., Dorr K., Doerr M. et al. // J. Magn. and Magn. Mater. -2002. -**213**, № 3. -P. 253.
18. Hideki Taguchi, Masanori Sonoda, Mahiko Nagao, Hiroyasu Kido // J. Sol. St. Chem. -1996. -**126**, № 2. -P. 235.
19. Kallel N., Dezanneau G., Dhahn J. et al. // J. Mag. Mater. -2003. -**261**. -P. 56.
20. Боровских Л.В., Мазо Г.А., Иванов В.М. // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. -1999. -**40**, № 6. -С. 373.
21. Ullmann H., Trofimenko N. // J. Alloys and Compounds. -2001. -**316**. -P. 153.
22. Shannon R.D. // Acta Cryst. -1976. -**A32**. -P. 751.
23. Abou-Ras D., Boujelben W., Cheikh-Rouhou A. et al. // J. Magn. and Magn. Mater. -2001. -**233**. -P. 147—154.
24. Dagotto E., Motta T., Moreo A. // Phys. Rep. -2001. -**344**. -P. 1—153.
25. Kamata H., Yonemura Y., Mizusaki J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. -1995. -**56**, № 7. -P. 943.
26. Urushibara A., Moritomo Y., Arima T. et al. // Phys. Rev. B. -1995. -**51**, № 20. -P. 14103—14109.
27. Akimoto T., Maruyama Y., Moritomo Y., Nakamura A. // Ibid. -1998. -**57**, № 10. -P. 5594—5597.
28. Budak S., Ozdemir M., Aktas B. // Physica B. -2003. -**339**. -P. 45—50.
29. Rivadulla F., Hueso L.E., Jardon C. et al. // J. Magn. and Magn. Mater. -1999. -**196-197**. -P. 470—472.
30. Gross R., Aleff L., Bucher B. et al. // J. Magn. and Magn. Mater. -2000. -**211**, № 1-3. -P. 150—159.
31. Mizusaki J., Mori N., Takai H. et al. // Solid State Ionics. -2000. -**129**. -P. 163.
32. Nowotny J., Rekas M. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -**81**. -P. 67.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Інститут магнетизму НАН України, Київ

Надійшла 06.10.2008