

УДК 549.61:548.73.537.3

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$

© 2003 г. А. Г. Белоус*, О. И. Вьюнов*, Е. В. Пашкова*, О. З. Янчевский*,
А. И. Товстолыткин**, А. Н. Погорелый**

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, Киев

**Институт магнетизма Национальной академии наук Украины, Киев

Поступила в редакцию 03.04.2002 г.

Методами химического, рентгенофлуоресцентного и рентгеновского полнопрофильного анализа (Ритвельда) уточнены параметры кристаллической структуры твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ в зависимости от температуры спекания и содержания стронция (x). Установлено сосуществование двух фаз ромбоэдрически искаженного перовскита (пр. гр. $R\bar{3}c$ и $R3m$) одинакового химического состава, содержащих сверхстехиометрический кислород, и показано их влияние на электрические и магниторезистивные свойства керамики на основе манганитов лантана-стронция. Обсужден возможный характер разупорядочения.

ВВЕДЕНИЕ

Проявляемый в последнее время интерес к сложным оксидам на основе манганита лантана (LaMnO_3) со смешанной валентностью ионов марганца (Mn^{3+} , Mn^{4+}) [1–6] связан с открытием в них эффекта гигантского магнитосопротивления [5], который делает материалы на их основе весьма перспективными для создания нового класса запоминающих устройств [6]. Основное внимание направлено на исследование твердых растворов замещения $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{M}_x^{2+}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ (M^{2+} – Ca, Sr, Ba, Pb), в которых при $0 < x < 1$ наблюдается переход от антиферромагнитного к ферромагнитному упорядочению спинов, сопровождающийся изменением типа проводимости от полупроводникового к металлическому [6]. Их кристаллическая структура также претерпевает ряд морфотропных превращений (различного рода искажения структуры перовскита: моноклинные, ромбические, ромбоэдрические). По данным [7], в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ с увеличением содержания стронция (x) кристаллическая симметрия изменяется от орторомбической ($Pnma$) при $x = 0$ –0.175 до ромбоэдрической ($R\bar{3}c$) при $x > 0.175$. Эти результаты согласуются с исследованиями авторов [4, 8]. Однако в ряде работ, посвященных изучению структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$, это не подтверждается. Так, по результатам [9] манганиты лантана-стронция при $x = 0.1$ кристаллизуются в ромбоэдрической ($R\bar{3}c$), а по данным [10] при $x = 0.2$ – в моноклинной ($P2_1/c$) сингониях. Существенно различаются и параметры элементарной ячейки манганитов одного состава, например, для образ-

ца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, структура которого проиндифицирована в сингонии $R\bar{3}c$: $a = 5.56 \text{ \AA}$; $\alpha_p = 60.40^\circ$ [7]; $a = 7.759 \text{ \AA}$; $\alpha_p = 90.37^\circ$ [8].

Известно, что искажения структуры перовскита в LaMnO_3 и сложных оксидах на его основе определяются формальным зарядом марганца, который в свою очередь зависит от содержания кислорода [11]. Однако исследования кислородной нестехиометрии манганитов весьма ограничены [11–14].

Целью данной работы является уточнение структурных параметров, кислородной нестехиометрии (γ) и их влияния на электрофизические свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ в зависимости от содержания стронция и температуры спекания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы для исследования получали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали La_2O_3 , Mn_2O_3 (“ос.ч.”), SrCO_3 (“х.ч.”). Гомогенизирующий помол осуществляли в шаровой мельнице с бидистиллированной водой. Полученную шихту упаривали, дополнительно сушили при 370–390 К, пропускали через капроновое сито и проводили предварительный обжиг при $T_p = 1270$ –1320 К (2–16 ч). Синтезированный порошок прессовали в заготовки диаметром 12 и толщиной 3–4 мм, а затем спекали при температурах $T_{сп} = 1520$ (2 ч), 1570 (2–16 ч) и 1620 К (2 ч).

Исследовали керамические образцы, отвечающие формуле $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ при $x = 0.175$; 0.225 и 0.3 (кажущаяся плотность составляла 90–92%

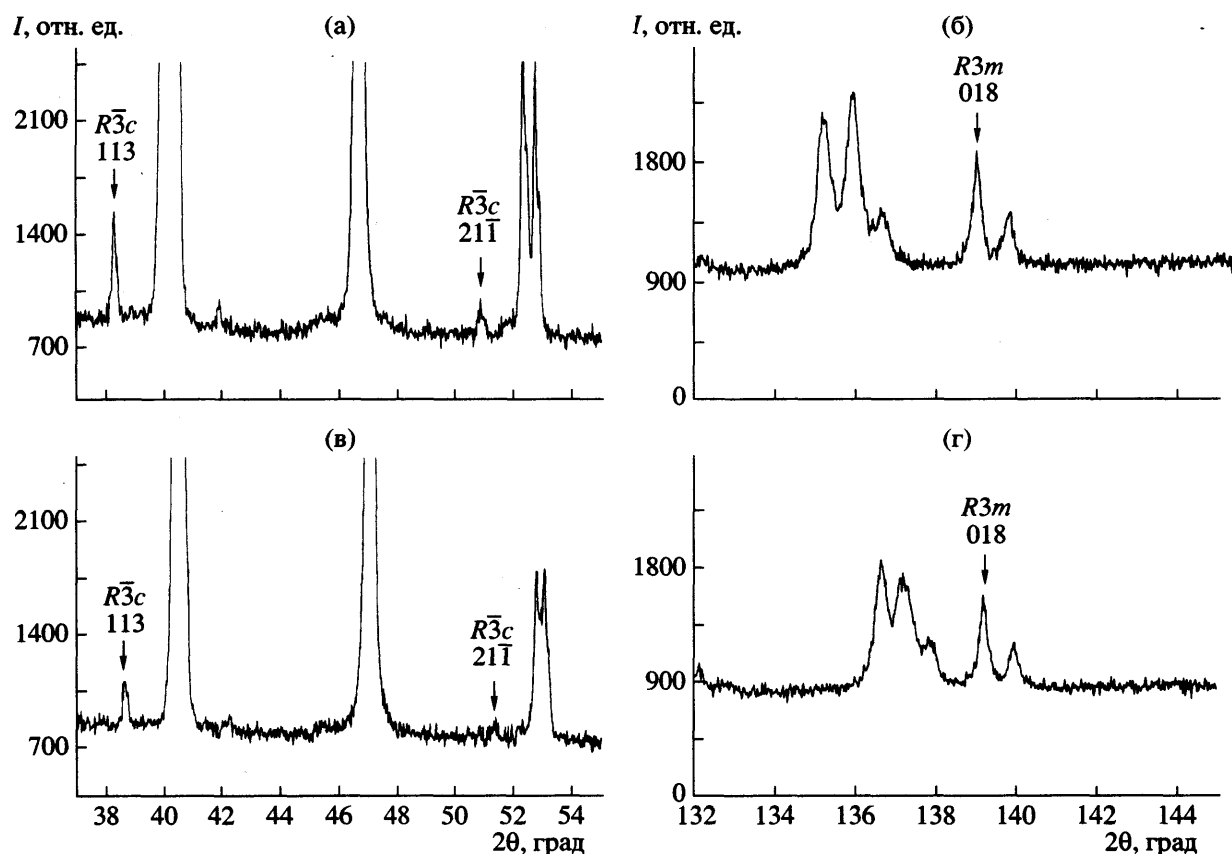


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм образцов $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ (а, б) и $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ (в, г) ($T_{\text{сп}} = 1570$ К, $\tau_{\text{сп}} = 2$ ч).

от теоретической). Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН 3М (CuK_α -излучение; 40 кВ, 18 мА). Для рентгенофазового анализа использовали базу данных JCPDS. Уточнение структурных параметров и количественный фазовый анализ проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием компьютерной программы FullProf. Съёмку дифрактограмм проводили в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}150^\circ$ в дискретном режиме с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и с экспозицией в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2θ) и NIST SRM1976 – Al_2O_3 (сертифицированный стандарт интенсивности [15]).

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили с помощью спектрометра VRA-30 (Carl Zeiss Jena), при этом погрешность определения содержания металлов не превышала 0.6 ат. %. Электросопротивление поликристаллических образцов измеряли четырехзондовым методом в интервале 77–370 К. Образцы для исследований вырезали в форме прямоугольных заготовок $2 \times 3 \times 10$ мм. Контакты наносили путем вжигания пасты, содержащей серебро. Магнитосопротивление MR измеряли в полях до 1200 кА/м и определяли как $MR = (R_0 - R_H)/R_0$, где R_0 – сопротивление в нуле-

вом, а R_H – в приложенном внешнем магнитном поле H .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические исследования показали, что образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ ($x = 0.175; 0.225$ и 0.3) с температурой спекания 1520, 1570 и 1620 К характеризуются ромбоэдрически искаженной структурой перовскита. Однако полученная дифрактограмма не может быть проиндексирована в одной пространственной группе. Так, рефлекс 018 при $2\theta \approx 139^\circ$ принадлежит пр. гр. $R3m$ [11] и отсутствует в пр. гр. $R\bar{3}c$ (рис. 1б, 1г). В то же время рефлексы 113 ($2\theta \approx 38.5^\circ$), 211 ($2\theta \approx 51.2^\circ$) и 215 ($2\theta \approx 62.2^\circ$) принадлежат пр. гр. $R\bar{3}c$ (рис. 1а, 1в). Все остальные дифракционные отражения являются общими для $R\bar{3}c$ и $R3m$. Чтобы уменьшить погрешность, обусловленную наложением основного набора дифракционных пиков фаз $R3m$ и $R\bar{3}c$, расчет степени заселенности позиций с использованием однофазного приближения проводили одновременно с уточнением параметров их структур (рис. 2). Количественное содержание

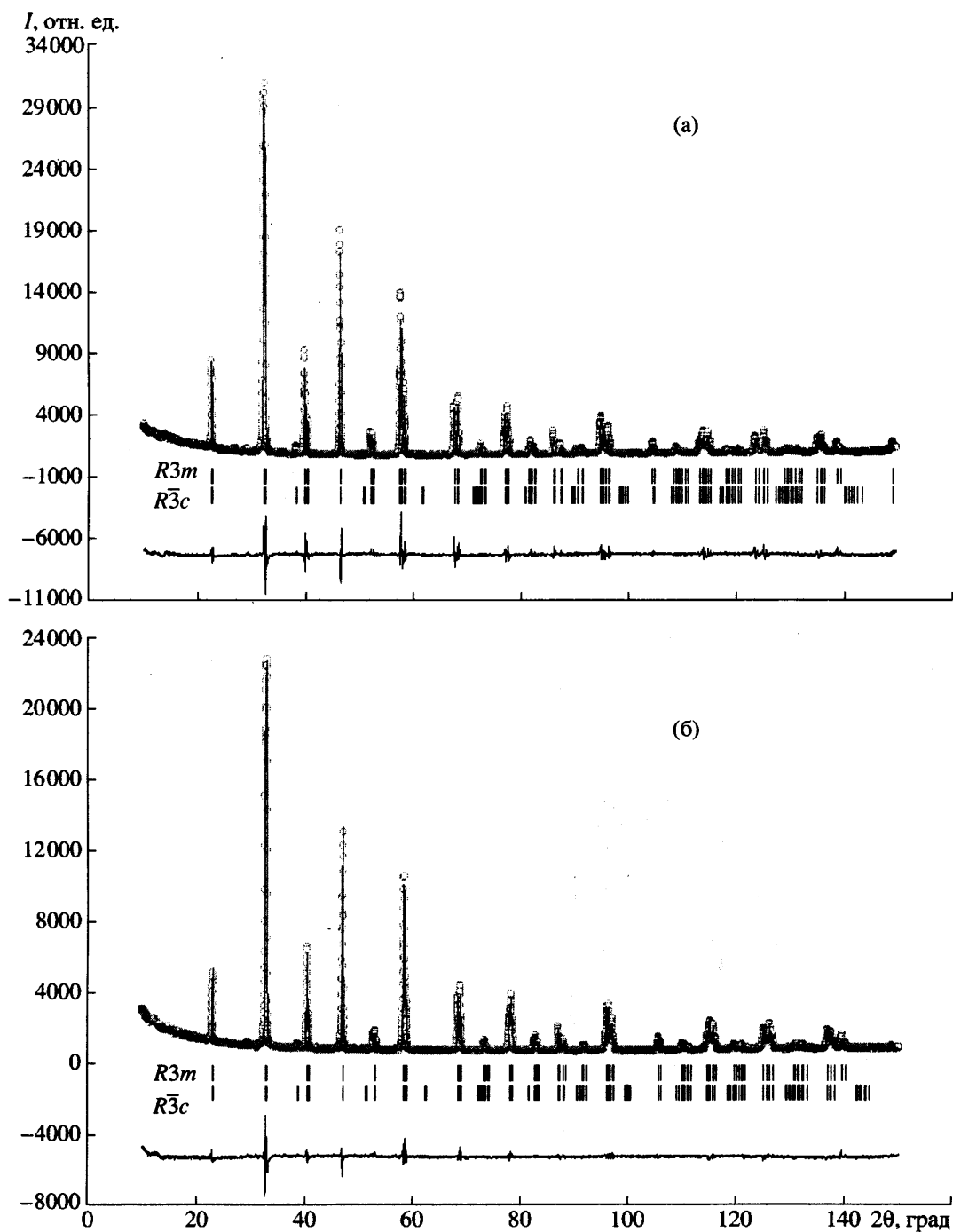


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и расчетные (линия) дифрактограммы образцов $(\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175})\text{MnO}_3 \pm \gamma$ (а) и $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3 \pm \gamma$ (б) (вертикальные линии непосредственно под дифрактограммами указывают на положение пиков фаз $R3m$ и $R\bar{3}c$).

фазы $R\bar{3}c$ в смеси, содержащей фазы $R\bar{3}c$ и $R3m$, определяли в соответствии с уравнением [16]

$$W = \frac{S_c Z_c M_c V_c / \tau_c}{S_c Z_c M_c V_c / \tau_c + S_m Z_m M_m V_m / \tau_m},$$

где S – шкальный фактор, Z – количество формульных единиц в элементарной ячейке, M – масса формульной единицы, V – объем элементарной ячейки, τ – коэффициент микроабсорбции частиц; индексы c и m относятся к фазам $R\bar{3}c$ и $R3m$

Таблица 1. Структурные параметры $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ в зависимости от температуры спекания ($\tau_{\text{сп}} = 2$ ч)

Пр. гр.	$R\bar{3}c$ (167)			$R3m$ (160)		
$T_{\text{сп}}, \text{K}$	1520	1570	1620	1520	1570	1620
$a, \text{\AA}$	5.529(1)	5.5325(7)	5.5370(8)	5.529(1)	5.5326(8)	5.5376(9)
$c, \text{\AA}$	13.373(1)	13.3711(5)	13.3743(6)	6.6849(7)	6.6862(3)	6.6872(3)
c/a	2.418	2.416	2.415	1.209	1.2085	1.2075
$V, \text{\AA}^3$	354.0(1)	354.95(7)	354.43(6)	176.95(6)	177.25(4)	177.48(4)
La(Sr): z	1/4	1/4	1/4	0.489(8)	0.49(1)	0.482(6)
O: x	0.543(2)	0.547(2)	0.554(3)	0.557(9)	0.546(9)	0.529(8)
y	0	0	0	0.11(1)	0.09(1)	0.06(1)
z	1/4	1/4	1/4	0.50(1)	0.50(1)	0.49(1)
μ_{La}	0.82(1)	0.84(2)	0.83(1)	0.82(1)	0.84(2)	0.83(1)
μ_{Sr}	0.17(1)	0.17(1)	0.17(1)	0.17(1)	0.17(1)	0.17(1)
μ_{Mn}	1	1	1	1	1	1
μ_{O}	3.021	3.041	3.068	3.021	3.041	3.068
$R_b, \%$	6.21	5.37	5.16	8.83	6.89	5.27
$R_f, \%$	4.60	4.00	4.72	4.44	3.63	3.52

Примечания. Позиция и координаты ионов в структуре $R\bar{3}c$: La(Sr) $6a$ (0 0 1/4); Mn $6b$ (0 0 0); O $18e$ (x 0 1/4); позиция и координаты ионов в структуре $R3m$: La(Sr) $3a$ (0 0 x); Mn $3a$ (0 0 x); O $9b$ (x $-x$ z); при расчетах задали $x_{\text{Mn}} = 0$; μ – заселенность позиций.

соответственно. Погрешность определения не превышала 1%. Кроме того, проводили оценку относительного содержания фаз с различной симметрией, используя соотношение интегральных интенсивностей рентгеновских пиков 113 фазы $R\bar{3}c$ (I_{113}) и 018 фазы $R3m$ (I_{018}), которые не перекрываются. Расчет параметров элементарных ячеек ромбоэдрически искаженных перовскитов ($R3m$ и $R\bar{3}c$) проводили в гексагональной установке.

Результаты расчетов структурных параметров фаз $R3m$ и $R\bar{3}c$ образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ в зависимости от температуры спекания представлены в табл. 1, 2, 3 соответственно для $x = 0.175, 0.225$ и 0.3 . При расчетах использовали изотропные тепловые параметры, усредненные по всем образцам: $B_{\text{La}} = 0.36 \text{ \AA}^2$; $B_{\text{Mn}} = 0.6 \text{ \AA}^2$; $B_{\text{O}} = 1.8 \text{ \AA}^2$. В табл. 4 приведен формульный состав образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ в зависимости от содержания стронция (x), температуры и времени спекания. Катионный состав определен методом химического ($\text{Mn}_{\text{общ}}$, Mn^{3+} , Mn^{4+}) [17] и рентгенофлуоресцентного (La, Sr, $\text{Mn}_{\text{общ}}$) анализов и соответствует заданному в пределах погрешностей указанных методов. Количество кислорода рассчитано с учетом этих результатов и условия электронейтральности. Полученные значения содержания марганца и кислорода использовали при уточнении заселенности позиций (табл. 1–3).

Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ (пр. гр. $R\bar{3}c$), спеченных при различных температурах, проиллюстрированы на рис. 3, а аналогичные зависимости формального заряда (ΦZ) марганца, кислородной нестехиометрии (γ), соотношений интегральных интенсивностей рентгеновских рефлексов фаз $R\bar{3}c$ и $R3m$ (I_{113}/I_{018}) и содержания фазы $R\bar{3}c$ – на рис. 4.

Формирование кристаллической структуры твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ происходит при одновременном проявлении двух компенсирующих друг друга размерных факторов: увеличения среднего радиуса ионов подрешетки А при замещении ионов лантана ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.32 \text{ \AA}$) на ионы стронция ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.44 \text{ \AA}$) и уменьшения среднего радиуса ионов подрешетки В вследствие замены части ионов Mn^{3+} в низкоспиновом ($r_{\text{LS}} = 0.58 \text{ \AA}$) и (или) высокоспиновом ($r_{\text{HS}} = 0.65 \text{ \AA}$) состоянии ионами Mn^{4+} ($r_{\text{к.ч.6}} = 0.54 \text{ \AA}$) [2, 4, 14, 18]. Уменьшение параметров a и c (рис. 3а) и объема элементарной ячейки искаженного перовскита (рис. 3б) с увеличением содержания стронция (x) обусловлено преобладанием второго фактора вследствие увеличения количества Mn^{4+} (табл. 4; рис. 4а) и сжатия октаэдров MnO_6 .

На основании анализа изменения среднего ионного радиуса катионов, занимающих позиции А и В в перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}^{3+}\text{Mn}_y^{4+}\text{O}_{3\pm\gamma}$, в зави-

Таблица 2. Структурные параметры $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ в зависимости от температуры спекания ($\tau_{\text{сп}} = 2$ ч)

Пр. гр.	$R\bar{3}c$ (167)			$R3m$ (160)		
$T_{\text{сп}}, \text{K}$	1520	1570	1620	1520	1570	1620
$a, \text{\AA}$	5.5205(7)	5.5209(7)	5.5237(5)	5.5220(8)	5.5205(8)	5.5229(6)
$c, \text{\AA}$	13.3725(6)	13.3664(6)	13.3672(4)	6.6862(3)	6.6829(3)	6.6843(3)
c/a	2.422	2.421	2.420	1.211	1.210	1.210
$V, \text{\AA}^3$	352.94(7)	352.81(7)	353.13(5)	176.53(4)	176.38(4)	176.54(3)
$\text{La}(\text{Sr}): z$	1/4	1/4	1/4	0.496(8)	0.494(9)	0.497(8)
$\text{O}: x$	0.543(3)	0.538(3)	0.540(2)	0.555(8)	0.549(7)	0.554(7)
y	0	0	0	0.11(1)	0.098(9)	0.11(1)
z	1/4	1/4	1/4	0.49(1)	0.50(1)	0.49(1)
μ_{La}	0.76(1)	0.77(2)	0.76(2)	0.76(1)	0.77(2)	0.76(2)
μ_{Sr}	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)
μ_{Mn}	1	1	1	1	1	1
μ_{O}	3.047	3.060	3.059	3.047	3.060	3.059
$R_b, \%$	4.61	8.87	5.03	4.87	9.62	5.42
$R_f, \%$	5.05	7.60	5.25	3.70	4.86	3.25

Таблица 3. Структурные параметры $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ в зависимости от температуры спекания ($\tau_{\text{сп}} = 2$ ч)

Пр. гр.	$R\bar{3}c$ (167)			$R3m$ (160)		
$T_{\text{сп}}, \text{K}$	1520	1570	1620	1520	1570	1620
$a, \text{\AA}$	5.4943(7)	5.4953(8)	5.4925(7)	5.4941(8)	5.485(2)	5.486(2)
$c, \text{\AA}$	13.3420(5)	13.3422(7)	13.3343(6)	6.6711(3)	6.6700(9)	6.6698(9)
c/a	2.428	2.428	2.428	1.216	1.216	1.216
$V, \text{\AA}^3$	348.80(6)	348.92(8)	348.35(6)	174.39(4)	173.96(8)	174.02(8)
$\text{La}(\text{Sr}): z$	1/4	1/4	1/4	0.498(8)	0.497(8)	0.499(8)
$\text{O}: x$	0.538(8)	0.538(6)	0.539(9)	0.553(8)	0.55(1)	0.549(9)
y	0	0	0	0.106(6)	0.10(1)	0.098(9)
z	1/4	1/4	1/4	0.49(1)	0.48(2)	0.492(9)
μ_{La}	0.69(1)	0.70(1)	0.70(1)	0.69(1)	0.70(1)	0.71(1)
μ_{Sr}	0.30(1)	0.30(1)	0.30(1)	0.30(1)	0.30(1)	0.30(1)
μ_{Mn}	1	1	1	1	1	1
μ_{O}	3.054	3.054	3.054	3.054	3.054	3.054
$R_b, \%$	2.91	2.42	2.84	8.90	5.78	4.23
$R_f, \%$	3.17	2.81	3.05	6.21	3.44	3.40

симости от x , y и спинового состояния ионов Mn^{3+} (табл. 5) можно предположить, что большая часть катионов Mn^{3+} ($\geq 60\%$) находится в высокоспиновом состоянии $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$, что согласуется с теоретическими расчетами, приведенными в [18, 19]. Это следует из того, что уменьшение на 1.5% объема элементарной ячейки в интервале изменений x от 0.175 до 0.30 (рис. 3б), когда средний радиус ионов подрешетки А увеличивается на

1.12% (табл. 5), может быть реализовано при значительном уменьшении среднего радиуса ионов подрешетки В. Это может произойти, если ионы Mn^{3+} в структуре манганитов лантана находятся преимущественно в высокоспиновом состоянии, поскольку $\bar{r}_{\text{B}}$ при замещении $(\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+})_{1-y}\text{Mn}_y^{4+}$ уменьшается на 3.4%, а при замещении $(\text{Mn}_{\text{LS}}^{3+})_{1-y}\text{Mn}_y^{4+}$ – на 1.6% (см. табл. 5).

Таблица 4. Состав твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ в зависимости от содержания Sr, температуры и времени спекания

x	$\tau_{\text{сп}}, \text{ч}$	Состав		
		1520 К	1570 К	1620 К
0.175	2	$\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{Mn}_{0.783}^{3+}\text{Mn}_{0.217}^{4+}\text{O}_{3.021}$	$\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{Mn}_{0.741}^{3+}\text{Mn}_{0.259}^{4+}\text{O}_{3.041}$	$\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{Mn}_{0.689}^{3+}\text{Mn}_{0.311}^{4+}\text{O}_{3.068}$
	16	—	$\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{Mn}_{0.733}^{3+}\text{Mn}_{0.267}^{4+}\text{O}_{3.046}$	—
0.225	2	$\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{Mn}_{0.681}^{3+}\text{Mn}_{0.319}^{4+}\text{O}_{3.047}$	$\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{Mn}_{0.655}^{3+}\text{Mn}_{0.345}^{4+}\text{O}_{3.060}$	$\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{Mn}_{0.656}^{3+}\text{Mn}_{0.344}^{4+}\text{O}_{3.059}$
0.30	2	$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.591}^{3+}\text{Mn}_{0.408}^{4+}\text{O}_{3.054}$	$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.592}^{3+}\text{Mn}_{0.408}^{4+}\text{O}_{3.054}$	$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.591}^{3+}\text{Mn}_{0.409}^{4+}\text{O}_{3.054}$
	16	—	$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.583}^{3+}\text{Mn}_{0.417}^{4+}\text{O}_{3.058}$	—

Как следует из табл. 4, все исследуемые манганиты содержат сверхстехиометрический кислород. Концентрационная зависимость кислородной нестехиометрии γ в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ с увеличением x монотонно возрастает, проходит через максимум и монотонно убывает при $T_{\text{сп}} = 1520, 1570, 1620 \text{ К}$ соответственно (рис. 4б, кривые 1, 2, 3). Указанные зависимости согласуются с концентрационными зависимостями формального заряда марганца (рис. 4а). С увеличением x количество Mn^{4+} и, следовательно, $\Phi\text{З}_{\text{Mn}}$ увеличивается во всем исследованном диапазоне температур спекания. Существенный рост содержания Mn^{4+} с ростом температуры наблюдается для составов с $x = 0.175$. Для $x = 0.225$ равновесие между ионами $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$ достигается при 1570 К, а для $x = 0.3$ — при $T_{\text{сп}} \leq 1520 \text{ К}$. Поэтому величина изменения $\Phi\text{З}_{\text{Mn}}$ в зависимости от x уменьшается в ряду температур 1520–1570–1620 К, что сказывается на соответствующих зависимостях γ – x (рис. 4б). Увеличение времени спекания от 2 до 16 ч образцов $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ и $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ способствует увеличению γ на 11–12% (табл. 4).

Как следует из рис. 3б, с ростом x соотношение $c/2a$ увеличивается, т.е. уменьшается степень ромбоэдрического искажения структуры перовскита (для куба в гексагональной установке $c/2a = \sqrt{3}/2 \approx 1.2247$). Корреляция зависимостей $c/2a$ – x (рис. 3б) и $\Phi\text{З}_{\text{Mn}}$ – x (рис. 4а) демонстрирует влияние ян-теллеровских ионов Mn^{3+} на степень искажения в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}^{3+}\text{Mn}_y^{4+}\text{O}_{3\pm\gamma}$. По мере увеличения $\Phi\text{З}_{\text{Mn}}$ (Mn^{4+}) с ростом x уменьшается содержание Mn^{3+} , что вызывает уменьшение искажений.

Из анализа табл. 1–3 следует, что фаза $R\bar{3}c$ обладает сверхструктурой по отношению к $R3m$: $a_{R\bar{3}c} = a_{R3m}$; $c_{R\bar{3}c} = c_{R3m}$; а по химическому составу фазы не отличаются (табл. 1–3). С увеличением температуры спекания образцов соотношение

интенсивностей рефлексов $I_{113}^{R\bar{3}c}/I_{018}^{R3m}$ уменьшается (рис. 4в). Уменьшение указанного соотношения в пределах 0.7–0.25 соответствует уменьше-

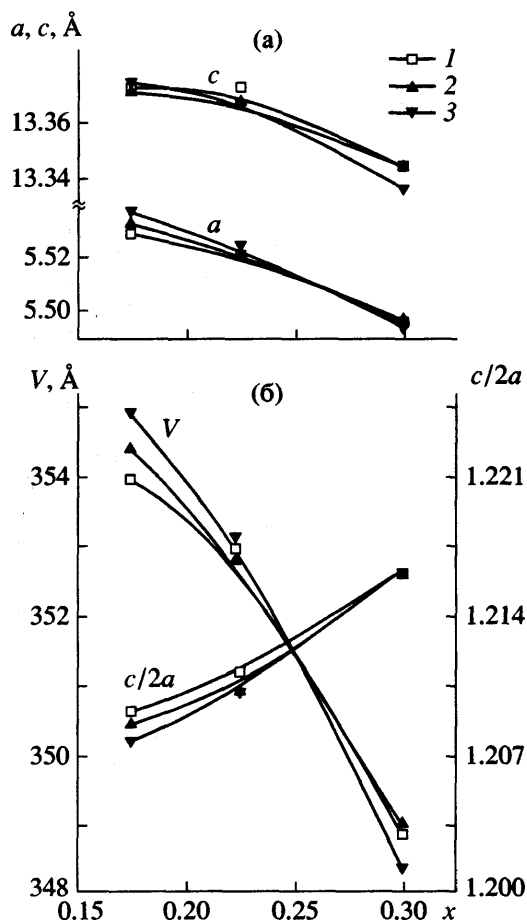


Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки a и c (а), объема элементарной ячейки V и соотношения $c/2a$ (б) образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ (пр. гр. $R\bar{3}c$), спеканных при $T_{\text{сп}} = 1520$ (1), 1570 (2) и 1620 К (3), от содержания стронция.

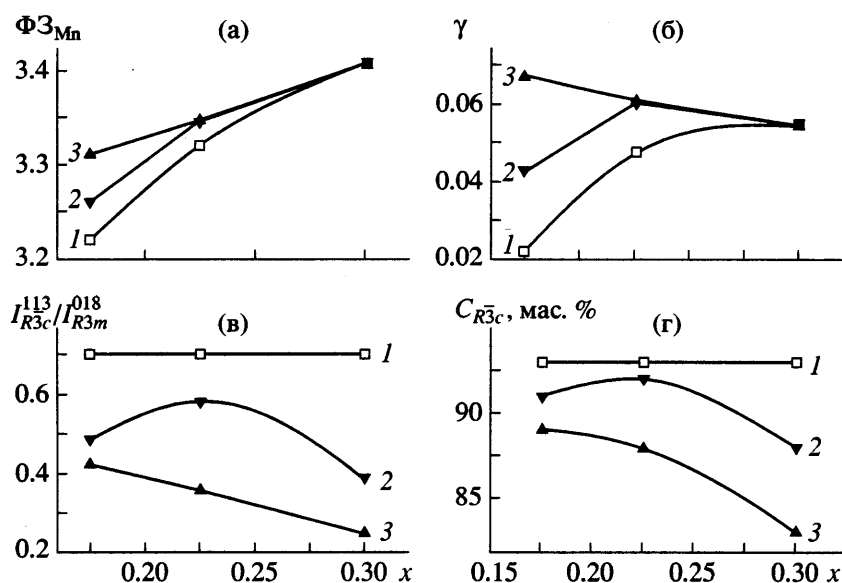


Рис. 4. Зависимости формального заряда марганца (а), кислородной нестехиометрии (б), соотношения интенсивностей неперекрывающихся пиков фаз $R\bar{3}c$ и $R3m$ (в) и содержания фазы $R\bar{3}c$ (г) образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ спеченных при $T_{\text{сп}} = 1520$ (1), 1570 (2) и 1620 К (3), от содержания стронция.

нию содержания фазы $R\bar{3}c$ от 93 до 86 мас. % (рис. 4г). Увеличение длительности термообработки (особенно предварительного обжига) способствует значительному снижению отношения $I_{113}^{R\bar{3}c}/I_{018}^{R3m}$, т.е. количества фазы $R\bar{3}c$ (табл. 6). Очевидно, что при длительных выдержках (10–16 ч) при $T_{\text{сп}} \geq 1320$ К или при $T_{\text{сп}} \geq 1520$ К (выдержка 2 ч) проходит процесс разупорядочения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}^{3+}\text{Mn}_y^{4+}\text{O}_{3\pm\gamma}$ со структурой $R\bar{3}c$. Из сопоставления результатов, приведенных на рис. 4в и 4г, видно, что оценить степень разупорядочения манганитов можно по соотношению неперекрывающихся рефлексов, не прибегая к трудоемкому количественному фазовому анализу методом Ритвельда.

Наблюдаемая корреляция зависимостей γ - x (рис. 4б), $I_{113}^{R\bar{3}c}/I_{018}^{R3m}$ - x (рис. 4в) и $C_{R\bar{3}c}$ - x (рис. 4г) для образцов с $T_{\text{сп}} = 1570$ К и 1620 К (кривые 2 и 3) указывает на то, что процесс разупорядочения структуры $R\bar{3}c$ связан с кислородным разупорядочением. Отсутствие такой корреляции при температуре спекания 1520 К, вероятно, можно объяснить установлением при этих условиях равновесия между фазами $R\bar{3}c$ и $R3m$.

В [13, 20–22] показано, что в перовскитоподобных манганитах $\text{LnMnO}_{3\pm\gamma}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\gamma}$ избыток кислорода относительно стехиометрического состава реализуется пу-

Таблица 5. Влияние химического состава и спинового состояния Mn^{3+} на средние радиусы ионов в позициях А ($\bar{r}_A$) и В ($\bar{r}_B$) перовскитов $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Mn}_{1-y}^{3+}\text{Mn}_y^{4+})\text{O}_3$ и их изменение (Δ) в интервале $x = 0.175$ – 0.3 ($T_{\text{сп}} = 1520$ К)

Состав	$\bar{r}_A, \text{\AA}$	$\Delta_A, \%$	$\bar{r}_B, \text{\AA}$	$\Delta_B, \%$	$\bar{r}_B, \text{\AA}$	$\Delta_B, \%$
	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$		$(\text{Mn}_{LS}^{3+})_{1-y}\text{Mn}_y^{4+}$		$(\text{Mn}_{HS}^{3+})_{1-y}\text{Mn}_y^{4+}$	
$(\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175})(\text{Mn}_{0.783}^{3+}\text{Mn}_{0.217}^{4+})\text{O}_{3.021}$	1.341	–	0.571	–	0.625	–
$(\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225})(\text{Mn}_{0.681}^{3+}\text{Mn}_{0.319}^{4+})\text{O}_{3.047}$	1.347	+0.5	0.566	–0.9	0.614	–1.8
$(\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30})(\text{Mn}_{0.591}^{3+}\text{Mn}_{0.408}^{4+})\text{O}_{3.054}$	1.356	+1.1	0.562	–1.6	0.604	–3.4

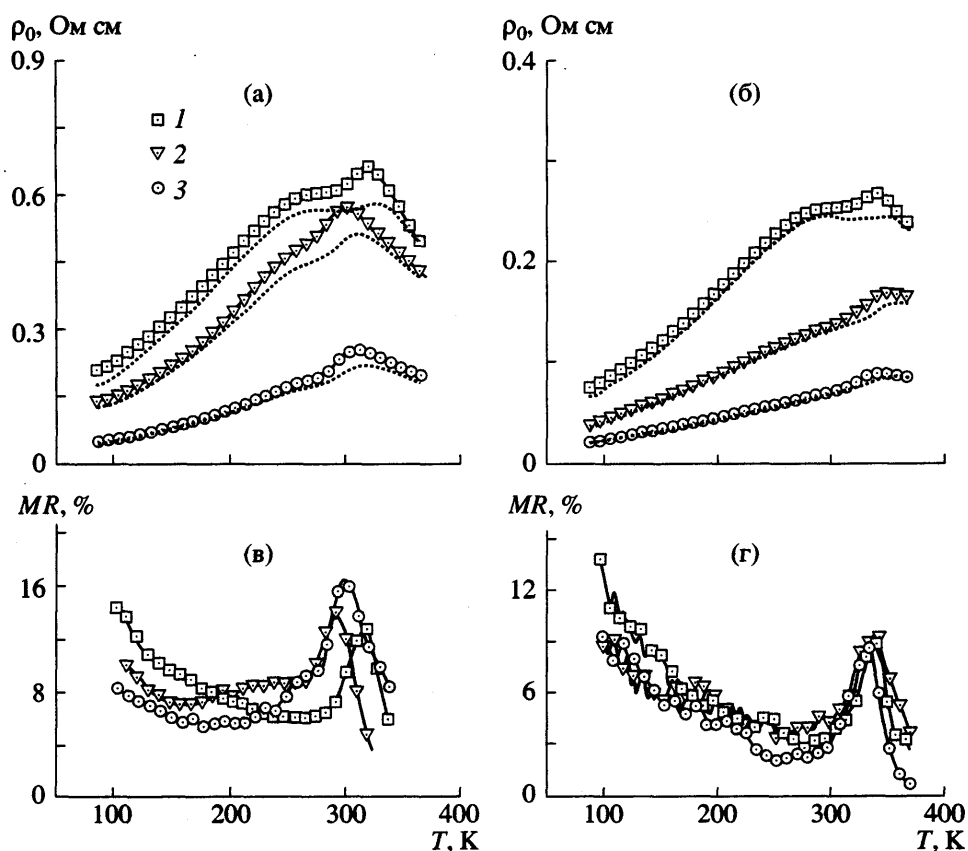
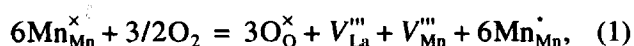
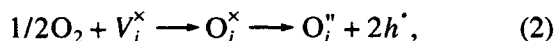


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления (а, б) и магнитосопротивления (в, г) образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\gamma}$ с $x = 0.175$ (а, в), 0.225 (б, г), полученных при $T_{\text{сп}} = 1520$ (1), 1570 (2), 1620 К (3) (продолжительность спекания 2 ч) (штриховыми линиями показано электрическое сопротивление, измеренное в магнитном поле $H = 1200$ кА/м).

тем вакансионного разупорядочения в подрешетке металлов согласно модели



где $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}$ – ион Mn^{3+} в регулярной позиции, $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\cdot}$ – ион Mn^{4+} , а $V_{\text{La}}^{\text{'''}}$ и $V_{\text{Mn}}^{\text{'''}}$ – трехкратно ионизированные вакансии лантана и марганца соответственно. Вероятно, такой механизм разупорядочения доминирует в манганитах с дефицитом катионов. Учитывая же результаты определения катионного состава образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ (табл. 4), мы склонны считать, что сверхстехиометрический кислород в манганитах располагается, в основном, в междоузлиях согласно модели



где $V_i^{\times}$ и $\text{O}_i^{\times}$ – свободное и занятое междоузлие, $\text{O}_i^{\text{''}}$ – ион кислорода, $h^{\cdot}$ – дырка.

Анализ результатов изучения кислородной нестехиометрии в $\text{LnMnO}_{3\pm\gamma}$ показывает, что именно природа 3d-металла определяет кислородную

нестехиометрию. Склонность ионов марганца к образованию повышенных по сравнению с номинальной (3+) в $\text{LnMnO}_{3\pm\gamma}$ степеней окисления на воздухе приводит к появлению сверхстехиометрического кислорода $\text{LnMn}_{1-2\gamma}\text{Mn}_{2\gamma}^{4+}\text{O}_{3+\gamma}$ [14]. Поэтому собственное электронное разупорядочение в подрешетке марганца типа $2\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times} = \text{Mn}_{\text{Mn}}^{\cdot} + \text{Mn}_{\text{Mn}}^{\text{''}}$, где $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\cdot}$ – Mn^{2+} , $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\text{''}}$ – Mn^{4+} , здесь можно не учитывать. Логично предположить, что фаза $R\bar{3}c$ отличается от $R3m$ упорядочением кислородных дефектов и (или) катионов марганца, находящихся в различных валентных и спиновых состояниях, в чередующихся плоскостях 001, что приводит к удвоению параметра c (табл. 1–3). С увеличением температуры или времени спекания образцов этот порядок нарушается, что приводит к снижению количества фазы $R\bar{3}c$ и, следовательно, к изменению их магнитных и электрических свойств. Это подтверждают результаты, приведенные на рис. 5, 6.

На рис. 5 представлена температурная зависимость удельного электро- (ρ_0) и магнитосопротив-

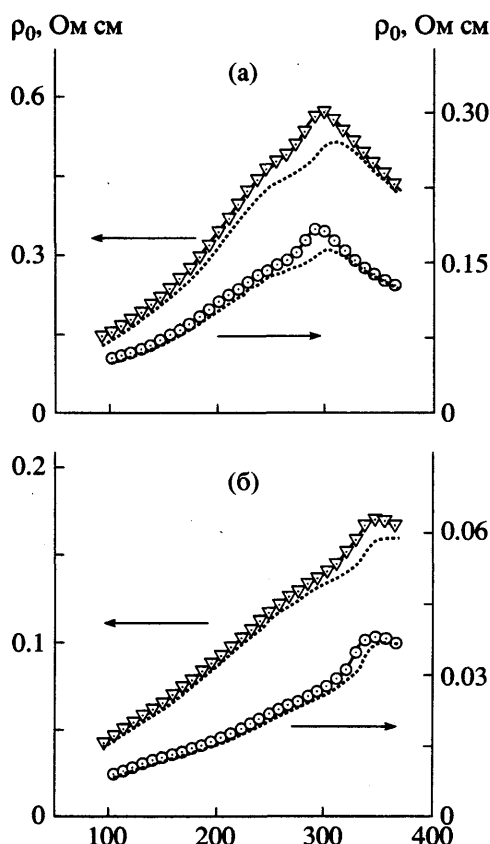


Рис. 6. Температурные зависимости удельного электросопротивления (ρ_0) образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ с $x = 0.175$ (а) и 0.225 (б), полученных при $T_{\text{сп}} = 1570$ К и $\tau_{\text{сп}} = 2$ (1), 16 ч (2).

тивления (MR) образцов $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_{3+\gamma}$ и $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_{3+\gamma}$ спеченных при различных температурах (время спекания 2 ч), а на рис. 6 – температурная зависимость удельного электросопротивления от времени спекания ($T_{\text{сп}} = 1570$ К). Характер кривых $\rho_0(T)$, полученных нами, близок

Таблица 6. Влияние продолжительностей предварительной термообработки и спекания образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ на соотношение интенсивностей рефлексов $I_{113}^{R3c}/I_{018}^{R3m}$ ($T_{\text{п}} = 1320$ К, $T_{\text{сп}} = 1570$ К)

Состав	$\tau_{\text{п}}, \text{ч}$	$\tau_{\text{сп}}, \text{ч}$	$I_{113}^{R3c}/I_{018}^{R3m}$
$\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$	2	2	0.497
	2	16	0.242
	2	2	0.383
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$	2	16	0.208
	16	2	0.078

к таковому в монокристаллических образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ [7, 23]: с повышением температуры электрическое сопротивление растет, достигает максимума в точке перехода ферромагнетик–парамагнетик (точке Кюри), после чего уменьшается с дальнейшим ростом температуры. Как видно из рис. 5а, 5б, повышение температуры спекания приводит к уменьшению ρ_0 , а также к смещению температуры $T_{\text{макс}}$, при которой достигается максимум ρ_0 . По данным [23, 24], причиной снижения ρ_0 с ростом температуры спекания является увеличение размера зерен и, следовательно, уменьшение вклада в ρ_0 межзеренных границ, где наблюдается структурная и магнитная разупорядоченность. Согласно результатам наших исследований, повышение температуры спекания образцов приводит к изменению соотношения $\text{Mn}^{4+} : \text{Mn}^{3+}$, параметра кислородной нестехиометрии γ и к разупорядочению основной фазы $R\bar{3}c$ (рис. 4). Учитывая то, что положение точки Кюри сильно зависит от содержания Mn^{4+} и тесно связано с температурой $T_{\text{макс}}$, сдвиг последней для образцов $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_{3+\gamma}$ с различной температурой спекания объясняется изменением соотношения $\text{Mn}^{4+} : \text{Mn}^{3+}$ (рис. 4а).

Характер кривых $MR-T$ типичен для манганитовых поликристаллов [23–25]. Вблизи точки Кюри (T_C) кривая $MR-T$ имеет пик, обусловленный ферромагнитным преобразованием. Низкотемпературный вклад, вызванный спин-поляризованным туннелированием через межзеренные границы или спин-зависимым рассеянием носителей заряда в межзеренной области, растет с увеличением температуры спекания, т.е. с уменьшением доли межзеренной области в общем объеме. Аналогичный вид имеют кривые $MR-T$ и ρ_0-T в манганитах с повышенным содержанием стронция $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3+\gamma}$. Следует отметить, что в образцах с $x = 0.225$ и 0.3 $T_{\text{макс}}$ меньше зависит от $T_{\text{сп}}$, что согласуется с более слабой зависимостью γ от $T_{\text{сп}}$ по сравнению с образцом с $x = 0.175$ (рис. 4б). Увеличение продолжительности спекания практически не влияет на характер кривых $\rho-T$, хотя абсолютное значение электросопротивления уменьшается в несколько раз (рис. 6). Незначительное изменение кислородной нестехиометрии γ с увеличением продолжительности спекания образцов (табл. 4) и значительное (в ≈ 2 раза) уменьшение

отношения интенсивностей $I_{113}^{R3c}/I_{018}^{R3m}$ (табл. 6), которое хорошо коррелирует с результатами рис. 6, указывает на весьма сильную зависимость электросопротивления от степени упорядочения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$.

Характерной особенностью кривых $\rho_0(T)$, изображенных на рис. 5, является появление дополнительного (низкотемпературного) пика в образ-

цах, спеченных при 1520 К. Возникновение такого пика при низких $T_{\text{сн}}$ может быть вызвано уменьшением размера зерна и соответствующим увеличением доли межзеренной области в объеме образцов [23–25]. Наличие значительного количества межзеренных границ, для которых характерна структурная и магнитная неупорядоченность, затрудняет формирование ферромагнитного состояния при охлаждении образца ниже точки Кюри. В этом случае при достижении $T_{\text{с}}$ только часть объема образца переходит в ферромагнитное состояние, а часть его остается парамагнитным. При дальнейшем снижении температуры количество парамагнитной фазы уменьшается, тем не менее его электросопротивление продолжает расти, результатом чего может быть формирование ниже $T_{\text{с}}$ дополнительного пика на зависимости ρ_0-T [25].

Следует отметить, что наблюдаемое в манганитах лантана и в сложных манганитах на их основе двухфазное магнитное состояние в литературе не связывается с их кристаллографическим состоянием, так как различий в структуре при разделении фаз не обнаружено [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе уточнены структурные параметры твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, заселенность позиций) в зависимости от температуры спекания и количества стронция. Установлено существование в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ двух фаз ромбоэдрически искаженного перовскита (пр. гр. $R\bar{3}c$ и $R3m$) одинакового химического состава. Исследованные твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ содержат сверхстехиометрический кислород, количество которого зависит от режимов термообработки и x . Показано, что для $x = 0.225$ равновесие между ионами $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$ при термообработке на воздухе достигается при 1570 К, а для $x = 0.3$ — при $T \leq 1520$ К. Отмечена связь количественного соотношения фаз $R\bar{3}c$ и $R3m$ с кислородной нестехиометрией, электрическими и магниторезистивными свойствами образцов. Обсужден возможный характер разупорядочения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Babushkina N.A., Belova L.M. Giant Magnetoresistive Thin Film of $(\text{La}, \text{Pr})_{0.7}(\text{Ca}, \text{Sr})_{0.3}\text{MnO}_3$ Prepared by Aerosol // J. Mater. Chem. 1997. V. 5. № 7. P. 747–752.
2. Nowotny J., Rekas M. Defect Chemistry of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 1. P. 67–80.
3. Majewski P., Eppel L., Aldinger F. Phase Diagram Studies in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--CaO--Mn}_2\text{O}_3$ System at 1200°C in Air // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 6. P. 1513–1517.
4. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Voronin V.I. Phase Equilibria in the La--Sr--Mn--O System // J. Solid State Chem. 1997. V. 134. P. 38–44.
5. Jin S., McCormack M., Tiefel T.H., Ramesh R. Colossal Magnetoresistance in La--Ca--Mn--O Ferromagnetic Thin Films // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 10. P. 6929–6933.
6. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. № 8. С. 833–858.
7. Urushibara A., Moritomo Y., Arima T. et al. Insulator–Metal Transition and Giant Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 20. P. 14103–14109.
8. Yamada Y., Hino O., Nohdo S. et al. Polaron Ordering in Low-Doping $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 5. P. 904–907.
9. Mitchell J.F., Argurion D.N., Potter C.D. et al. Structural Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: Relationship to Magnetic and Transport Properties // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 9. P. 6172–6183.
10. Hashimoto T., Ishizawa N., Mizutani N., Kato M. Crystal Growth and Characterization of $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) // J. Cryst. Growth. 1987. V. 84. № 2. P. 207–211.
11. Митин А.В., Кузьмичева Г.М., Новикова С.И. Сложные оксиды на основе марганца со структурой перовскита и производной от нее // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 1953–1959.
12. Пашенко В.П., Харуев С.И., Черенков О.П. и др. Нестехиометрия, дефектность структуры и свойства манганит-лантановых магниторезистивных материалов $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\gamma}$ // Неорганический матер. 1999. Т. 35. № 12. С. 1509–1516.
13. Филонова Е.А. Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз, образующихся в системах $\text{LaMnO}_{3+\delta}\text{--LaCoO}_{3-\delta}\text{--MCoO}_2\text{--MMnO}_3$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 1998. 20 с.
14. Черепанов В.А. Фазовые равновесия и реальная структура сложных оксидов в системах $\text{Ln}(\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd})\text{--Me}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{--T}(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})\text{--O}$: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург, 2001. 47 с.
15. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-ray Powder Diffraction. Gaithersburg: National Institute of Standards & Technology, 1991. P. 1–4.
16. R.J. Hill, Howard C.J. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method // J. Appl. Crystallogr. 1987. V. 20. P. 467–476.
17. Методика определения марганца двуокиси для химических источников тока // ТУ ГОСТ 25823–83.
18. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. V. 25. P. 925–946.
19. Hiroyuki Kamata, Yuki Yonemura, Yurichiro Mizusaki et al. High Temperature Electrical Properties of the Perovskite-Type Oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 56. № 7. P. 943–950.

20. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation–Reduction Behavior of Undoped and Sr-doped LaMnO_3 : Nonstoichiometry and Defect Model for $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ // J. Solid State Chem. 1989. V. 83. P. 52–60.
21. Van Roosmalen J.A.M., Cordfunke E.H.P. The Defect Chemistry of $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. P. 109–112.
22. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Petrov A.N., Voronin V.I. Oxygen Nonstoichiometry and Crystal and Defect Structure of $\text{PrMnO}_{3+\chi}$ and $\text{NdMnO}_{3+\chi}$ // J. Solid State Chem. 1995. V. 118. P. 53–61.
23. Hwang H.Y., Cheong S.-W., Ong N.P., Batlogg B. Spin-Polarized Intergrain Tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 10. P. 2041–2044.
24. Gross R., Alff L., Büchner B. et al. Physics of Grain Boundaries in the Colossal Magnetoresistance Manganites // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 211. № 1–3. P. 150–159.
25. Товстолыткин А.И., Погорелый А.Н., Черепов С.В. и др. Влияние микроструктуры на электрические и магниторезистивные свойства поликристаллов $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_{3-\delta}$ // Металлофизика и новейшие технологии. 2000. Т. 22. № 11. С. 23–31.