

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 вібротолі 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 межах 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 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\{\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ti}\}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ 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 $A_{1-a}A'_aB_{1-b}B'_b\text{O}_{3\pm\delta}$:

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

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 $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$.

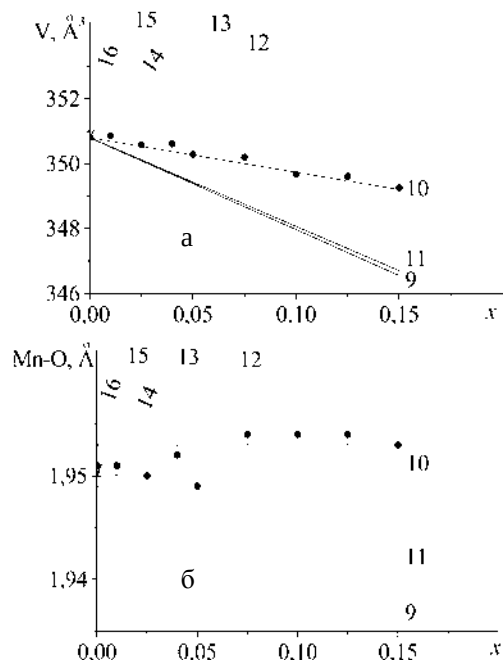


Рис. 1. Експериментальна залежність об'єму елементарної комірки (а) і міжатомних відстаней Mn–O (б) зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ від вмісту міді (крапки) і теоретичні криві, розраховані в припущенні різних механізмів компенсації заряду при заміщенні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

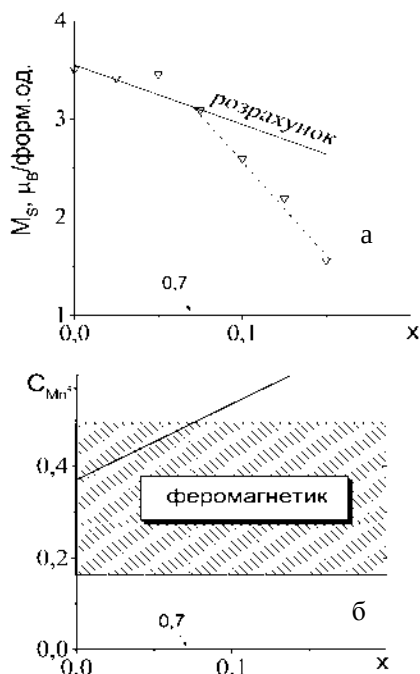


Рис. 2. *a* — Експериментальна (трикутники) і розрахункова (безперервна лінія) залежності намагніченості насичення матеріалів системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при 10 К у магнітному полі 1.2 МА/м; *б* — частка Mn^{4+} у матеріалах системи $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ 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, *а* показана еволюція спектрів ФМР при зміні вмісту міді. Для зразків з $x=0$ і 0.025 резонансні спектри представляють собою одиночну лінію з параметрами, що відповідають феромагнітному стану манганітів 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-

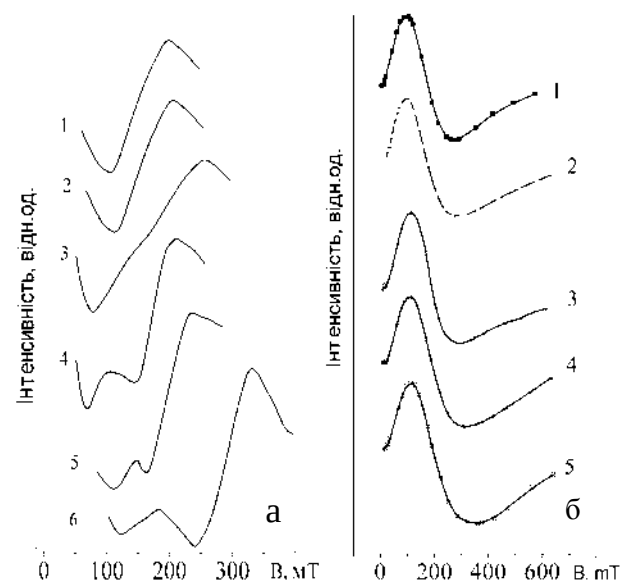


Рис. 3. Спектри феромагнітного резонансу зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ (*а*) і $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (*б*) з різним вмістом домішки: $x = 0$ (1), 0.025 (2), 0.050 (3), 0.075 (4), 0.100 (5), 0.150 (6) (*а*);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

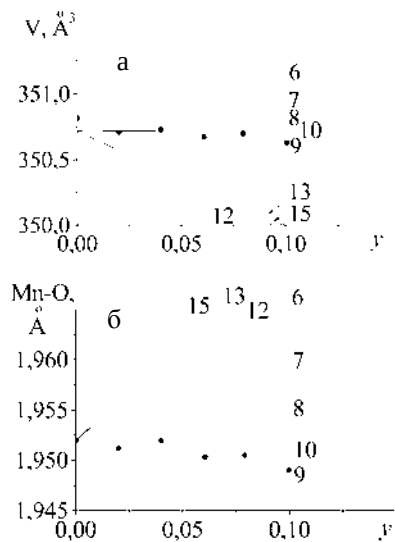


Рис. 4. Експериментальна залежність об'єму елементарної комірки (а) і міжатомних відстаней Мп–О (б) зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ від вмісту хрому (крапки) і теоретичні криві, розраховані в припущенні різних моделей компенсації заряду при заміщенні марганцю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

ність об'єму елементарної комірки та міжатомні відстані Мп–О 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

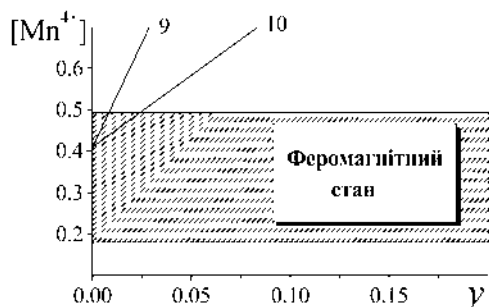


Рис. 5. Частка Mn^{4+} у зразках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$, де 9, 10 — лінії, що відповідають моделі компенсації заряду, описаній рівняннями 9 і 10 у таблиці відповідно, в залежності від вмісту хрому.

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

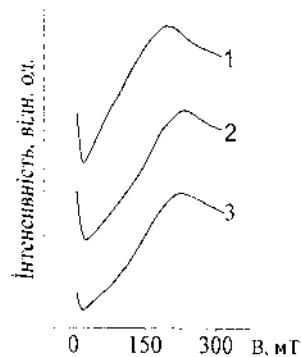


Рис. 6. Спектри феромагнітного резонансу зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ з різним вмістом хрому: $y = 0.00$ (1); 0.04 (2); 0.08 (3). $T = 77$ К.

модель (9). Найбільш вірогідною причиною участі йонів хрому в магнітній взаємодії в ланцюгах Мп–О–Сг 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

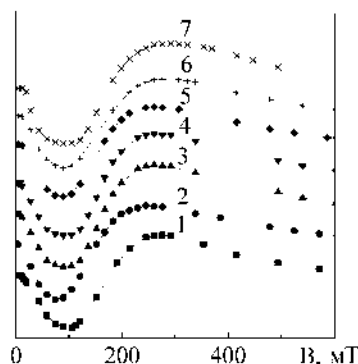


Рис. 7. Спектри феромагнітного резонансу при 77 К зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$: $x = 0$ (1); 0.02 (2); 0.04 (3); 0.06 (4); 0.08 (5); 0.10 (6); 0.15 (7).

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 підґратці 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 $\delta=0$.

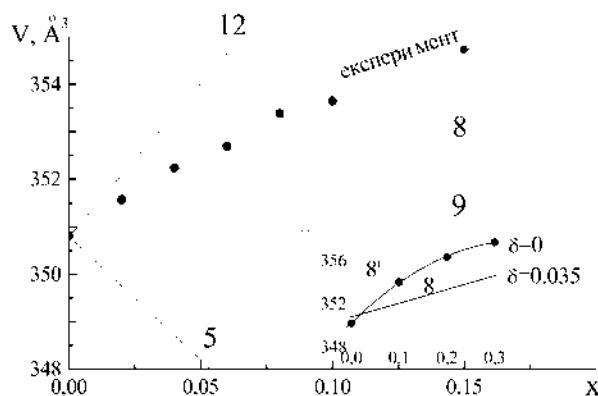


Рис. 8. Залежність об'єму елементарної комірки зразків $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ від вмісту титану x , визначена експериментально (точки), і криві, розраховані в припущенні різних моделей компенсації заряду при заміщенні йонів марганцю йонами титану (номери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

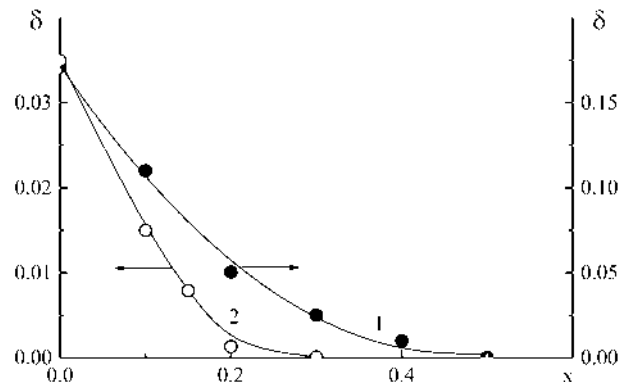


Рис. 9. Залежність коефіцієнта нестехіометрії по кисню від ступеня заміщення лантану стронцієм у системі $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ за даними гравіметричних досліджень [31] (1) та від ступеня заміщення марганцю титаном у системі $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$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

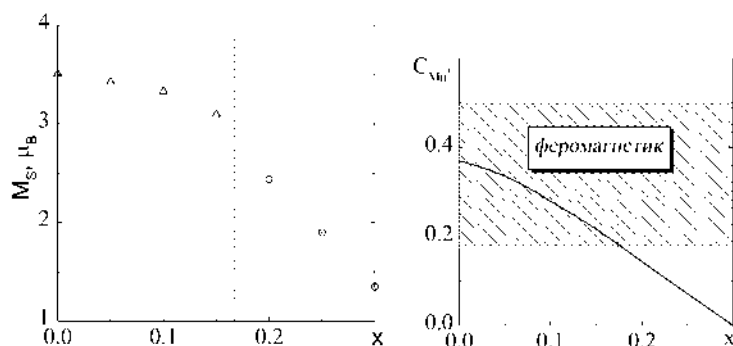


Рис. 10. *a* — Експериментальна (трикутники – дана робота, круги – [26]) і розрахункова (безперервна лінія) залежності намагніченості насичення в магнітному полі 1.2 МА/м; *b* — частка Mn^{4+} у матеріалах системи $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO_{3\pm\delta}$ і область існування ферромагнітної фази.

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.

1. Helmolt R., Wecker J., Samwer K. et al. // J. Appl. Phys. -1994. -**76**, № 10. -P. 6925—6928.
2. Haghiri-Gosnet A.-M., Renard J.-P. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2003. -**36**. -R127—R150.
3. Pierre J., Nossov A., Vassiliev V., Ustinov V. // Phys. Lett. A. -1998. -**250**. -P. 435—438.
4. Rubinstein M., Gillespie D.J., Snyder E.J., Tritt M.T. // Phys. Rev. B. -1997. -**56**, № 9. -P. 5412—5423.
5. Sun J.R., Rao G.H., Shen B.G., Wong H.K. // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**. -P. 2998.
6. Turilli G., Licci F. // Phys. Rev. B. -1996. -**54**, № 18. -P. 13052—13057.
7. 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