

## Золь-гель синтез и свойства легированных оловом манганитов лантана

А.И. Товстолюткин, Т.И. Полек

*Институт магнетизма НАН Украины, пр. Вернадского, 36-б, г. Киев, 03142, Украина*

E-mail: atov@imag.kiev.ua

О.И. Вьюнов, С.А. Солопан, А.Г. Белоус

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины*

*пр. Палладина, 32/34, г. Киев, 03680, Украина*

А.Ф. Лозенко, П.А. Троценко

*Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина*

Статья поступила в редакцию 16 февраля 2010 г., после переработки 19 июля 2010 г.

Исследованы кристаллографические, магнитные, электрические и магниторезистивные свойства образцов  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ , синтезированных золь-гель методом. Показано, что введение больших по размеру ионов олова в подрешетку марганца приводит к значительной деформации кристаллической решетки и усиливает структурную и магнитную неоднородность образцов. Обнаружено, что увеличение содержания олова приводит к уменьшению намагниченности, снижению температуры Кюри и увеличению удельного электрического сопротивления. Установлено, что характер изменения кристаллографических параметров коррелирует с характером изменений магнитных параметров. Показано, что низкотемпературное магнитосопротивление увеличивается с увеличением  $x$ , а магнитосопротивление в области комнатных температур является немонотонной функцией концентрации олова и обнаруживает максимум при  $x = 0,015$ .

Досліджено кристаллографічні, магнітні, електричні та магніторезистивні властивості зразків  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ , які синтезовано золь-гель методом. Показано, що введення великих за розміром іонів олова в підґратку марганцю спричиняє значну деформацію кристалічної ґратки і підсилює структурну та магнітну неоднорідність зразків. Виявлено, що збільшення вмісту олова приводить до зменшення намагніченості, зниження температури Кюрі і збільшення питомого електричного опору. Встановлено, що характер зміни кристаллографічних параметрів корелює з характером зміни магнітних параметрів. Показано, що низькотемпературний магнітоопір збільшується зі збільшенням  $x$ , а магнітоопір в області кімнатних температур є немонотонною функцією концентрації олова і виявляє максимум при  $x = 0,015$ .

PACS: **71.30.+h** Переходы металл–диэлектрик и другие электронные переходы;

75.47.Gk Колоссальное магнитосопротивление;

75.30.Kz Магнитные фазовые границы (включая магнитные переходы, метамагнетизм и т.п.).

Ключевые слова: замещенные манганиты, легирование оловом, магнитные свойства, магнитосопротивление.

### 1. Вступление

Замещенные манганиты со структурой перовскита  $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  (R — редкоземельный ион (La, Pr, Nd...), M — ион щелочноземельного или щелочного элемента (Ca, Sr, Ba, Na, K, ...)) привлекают к себе внимание

разнообразием физических свойств [1–4]. Особенный интерес представляет возникновение у них эффекта колоссального магнитосопротивления [5–7]. Именно благодаря этому эффекту манганитовые соединения рассматривают как перспективные материалы для разработки нового поколения магнитных устройств считывания информации [1,5].

Структура оксидов  $R_{1-x}M_xMnO_3$  близка к структуре кубического перовскита  $CaTiO_3$  [8]. Общую формулу этого класса сложных соединений можно записать как  $ABO_3$ . Большие по размерам трехвалентные ионы  $R$  и двухвалентные (или одновалентные) ионы  $M$  занимают узлы  $A$  с координационным числом 12. Меньшие ионы  $Mn$ , которые находятся как в ионизационном состоянии  $Mn^{3+}$ , так и в  $Mn^{4+}$ , расположены в центре кислородного октаэдра, занимая узлы  $B$  с координационным числом 6 [1,8]. Для стехиометрического по кислороду соединения доля ионов  $Mn$ , которые находятся в зарядовых состояниях  $3+$  и  $4+$ , равна  $1-x$  и  $x$  соответственно.

Свойства манганитов со структурой перовскита можно варьировать в широких пределах путем химических замещений, которые изменяют степень окисления ионов марганца. Известно, что характер магнитного упорядочения существенно зависит от соотношения между количеством трех- и четырехкратно ионизированных атомов марганца [5,9]. Так, двойной обмен, т.е. перенос электронов между  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  через анионы кислорода, приводит к появлению ферромагнетизма и металлического характера проводимости [1,10–12]. В то же время ряд других эффектов (электрон-фононное взаимодействие, антиферромагнитный косвенный обмен, зарядовое и орбитальное упорядочения) препятствует установлению ферромагнитного упорядочения и способствует локализации носителей заряда [5,13,14].

Наряду с замещениями, которые влияют на степень окисления ионов марганца, существенную роль играют также замещения, которые приводят к изменению геометрических параметров элементарной ячейки. Так, важным условием существования структуры перовскита является соблюдение определенных соотношений между средними размерами катионов и анионов [5,8]. Границы, в которых структура перовскита устойчива, определяются фактором толерантности  $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2(r_B + r_O)}$ , где  $r_A$ ,  $r_B$  и  $r_O$  — средние радиусы ионов в узлах  $A$ ,  $B$  и кислорода, соответственно. Структура перовскита является стабильной при  $0,76 < t < 1,03$  [8]. При этом случай  $t = 1$  соответствует идеальной кубической плотноупакованной решетке. В реальных манганитах  $t$  может отклоняться от 1, что приводит к деформации кристаллической решетки. В области низких температур эти соединения обычно имеют кристаллическую решетку с более низкой, чем кубическая, симметрией, в частности ромбоэдрическую или орторомбическую [1,5,8].

Геометрический фактор часто определяет возможность или невозможность определенного вида замещений и накладывает существенные ограничения на характер самих замещений. Так, в случае, когда степень окисления химического элемента не фиксирована, геометрический фактор может сыграть определяющую роль в том, какую валентность будет иметь данный элемент

и узлы какой из подрешеток ( $A$  или  $B$ ) он будет замещать при введении его в структуру перовскита.

Известно, что большинство элементов четвертой группы периодической системы могут иметь степень окисления как  $2+$ , так и  $4+$ . Ионный радиус элемента зависит от его электронной структуры и степени окисления [15]. Исследования показывают, что среди элементов четвертой группы ионы большего радиуса (например, свинца) замещают узлы подрешетки  $A$  структуры перовскита, находясь при этом в ионизационном состоянии  $2+$  [16,17]. Ионы же меньшего радиуса (например, германия) замещают узлы подрешетки  $B$  и находятся в ионизационном состоянии  $4+$  [18,19]. Олово в периодической системе занимает промежуточное положение между свинцом и германием, поэтому характер процессов, которые протекают при введении олова в структуру перовскита, не очевиден.

Легирование оловом оксидов  $R_{1-x}M_xMnO_3$  исследовали в ряде работ, однако однозначной картины до сих пор не получено [19–22]. Так, в работе [23] изучали магнитные и электрические свойства легированного оловом соединения  $TbMnO_3$ . Авторы утверждают, что им удалось синтезировать как образцы, у которых  $Sn^{2+}$  замещает узлы подрешетки  $A$ , так и образцы, у которых ионы олова находятся в ионизационном состоянии  $4+$  и замещают узлы подрешетки  $B$ .

Что касается легирования оловом соединений на основе  $LaMnO_3$ , то авторы большинства исследований последних лет [22,24,25] склоняются к мнению, что в манганитах лантана со структурой перовскита большая разница между ионными радиусами  $La^{3+}$  и  $Sn^{2+}$  не позволяет последним замещать узлы подрешетки  $A$ , хотя есть сообщения о возможности таких замещений для манганитов со структурой пироклора  $La_2Mn_2O_7$  [26].

В работах [21,22,24] сообщается о неоднозначной интерпретации данных рентгеноструктурного анализа легированных оловом манганитов со структурой перовскита. Детальное исследование этого аспекта выполнено Caneiro и др. [22] и Joly и др. [24]. На основе анализа результатов рентгеновской дифракции и магнитных измерений авторы приходят к выводу, что соединения, которые можно описать химической формулой  $La_{1-x}Sn_xMnO_3$ , многофазные и содержат  $LaMnO_{3+\delta}$ ,  $La_2Sn_2O_7$ ,  $Mn_3O_4$  и  $SnO_2$ .

В работе [25] сообщается о синтезе и исследовании поликристаллических образцов  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Sn_xO_3$ . Авторы пришли к выводу, что  $Sn^{4+}$  замещает узлы подрешетки марганца, и что результатом такого замещения является увеличение объема элементарной ячейки и ослабление ферромагнитных взаимодействий. Также были выявлены значительные трансформации характера поведения электрического сопротивления с ростом  $x$  и обнаружено увеличение низкотемпературного магнитосопротивления в области небольших уровней легирования [25].

Свойства замещенных манганитов сильно зависят от метода и условий синтеза [27–29]. Во всех вышеупомянутых работах образцы легированных оловом манганитов были получены методом твердофазного синтеза при достаточно высоких температурах (1200–1500 °С). Золь-гель метод основан на использовании однородной смеси реагентов и позволяет уменьшить температуру получения однофазного продукта и избежать промежуточных стадий во время синтеза [27,30]. Это, в свою очередь, делает возможным получение материалов с малым размером зерен и однородным распределением их размеров [31]. Однако к данному времени практически отсутствуют сообщения об исследованиях легированных оловом манганитов, синтезированных золь-гель методом. В единственно известной нам работе были исследованы образцы только с одним фиксированным значениям концентрации олова — 1 % [27]. В этой работе было указано, что при использовании золь-гель метода синтез структурно однофазных образцов с большим содержанием олова наталкивается на трудности: образцы с  $x \geq 0,03$  содержат дополнительные примесные фазы, которые сложно идентифицировать.

Цель данной работы — установление закономерностей изменения магнитных, электрических и магниторезистивных свойств образцов системы  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  (LSMSO) при увеличении содержания олова.

## 2. Детали эксперимента

Образцы  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ) были синтезированы золь-гель методом [27,30,31]. В качестве исходных реагентов использованы растворы  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Sn}$ , а также гелеобразующие добавки — лимонная кислота и этиленгликоль. При перемешивании и нагреве смеси до 80 °С происходит образование комплексов металлов с лимонной кислотой, которые при последующем нагреве до 135 °С полимеризуются с этиленгликолем [31]. Дальнейшее повышение температуры до 200 °С приводит к самоокислению органических составляющих геля, а именно — его пиролизу, за счет имеющихся в нем нитратных групп, которые действуют как окислитель. После пиролиза геля при 200 °С полученный образец является аморфным. Дальнейшая термообработка приводит к его кристаллизации, начало которой наблюдается уже при 400 °С. После термообработки при 600 °С образец полностью кристаллический и однофазный.

В соответствии с результатами работы [29], оптимальная температура для формирования керамики систем подобного состава равна 1270 °С. Нами проводилось спекание образцов при различных температурах: 1200, 1225, 1250, 1270 и 1300 °С. Было установлено, что, хотя золь-гель метод и снижает температуру получения однофазного продукта, однако при спекании при

низких температурах керамика имеет низкую плотность. Максимальная плотность керамики достигается после термообработки при 1250 °С. Именно такие образцы были исследованы в настоящей работе.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 ( $\text{Cu } K\alpha$ -излучение) в интервале  $2\theta = 10$ –150°. Структурные параметры уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвельда.

Измерения намагниченности проводили на вибрационном магнитометре LDJ-9500 в области температур 110–450 К. Электрическое сопротивление образцов измеряли четырехзондовым методом в температурном интервале 77–350 К. Методом магнетронного напыления наносили серебряные контакты. Магнитосопротивление  $MR$  измеряли в магнитных полях до 15 кЭ и вычисляли по формуле  $MR = (R_0 - R_H)/R_0 \cdot 100\%$ , где  $R_0$  — электрическое сопротивление в нулевом поле;  $R_H$  — электрическое сопротивление в поле напряженностью  $H$ .

## 3. Результаты и их обсуждения

Исследования показали, что перовскитовая ячейка всех исследованных образцов является ромбоэдрически деформированной и относится к группе симметрии  $R\bar{3}c$ . Рентгеновская дифрактограмма для LSMSO с  $x = 0,025$  приведена на рис. 1. На рис. 2 показаны зависимости параметров и объема элементарной ячейки от концентрации Sn. Эти величины обнаруживают сильные изменения уже при введении 1,5 % Sn. Дальнейшее увеличение содержания олова приводит к более слабым изменениям. Похожий характер концентрационных зависимостей параметров кристаллической решетки также наблюдался и в образцах, синтезированных твердофазным методом [25].

В соответствии с методикой, описанной в работах [32,33], нами были смоделированы возможные вариан-

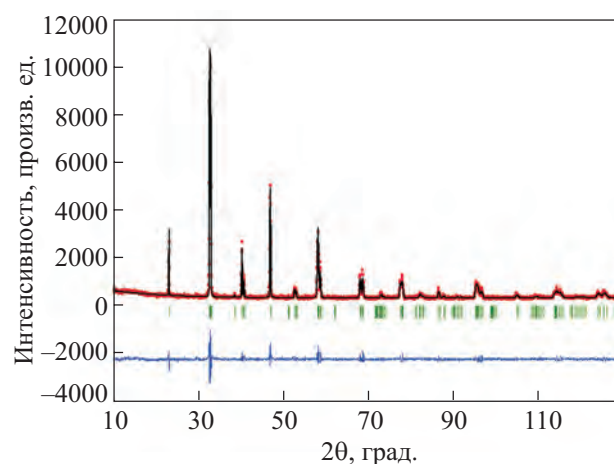


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) дифрактограмма образца системы LSMSO с  $x = 0,025$ . Вертикальные линии под рентгенограммами — положения пиков, снизу — разница экспериментальных и расчетных значений.

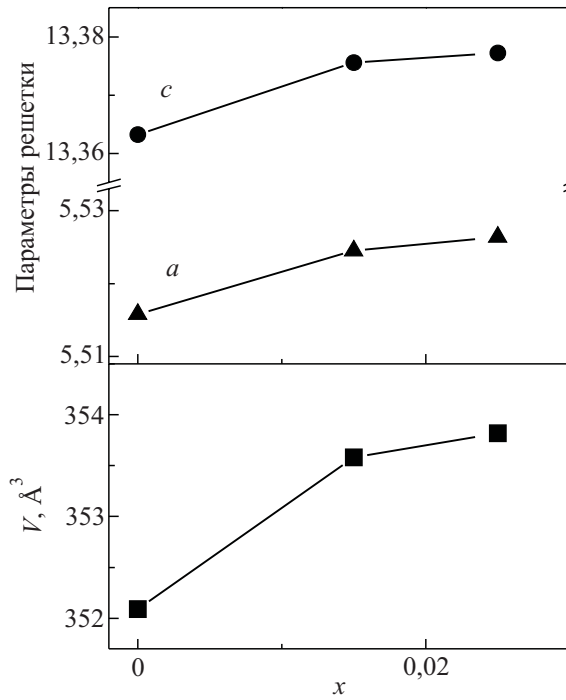


Рис. 2. Зависимости параметров ( $a$  и  $c$ ) и объема элементарной ячейки ( $V$ ) от содержания олова.

ты замещения Mn на Sn. Результаты показали, что полученный экспериментально ход концентрационных зависимостей кристаллографических параметров может наблюдаться только в случае замещения  $\text{Mn}^{4+}$  на  $\text{Sn}^{4+}$ . Причиной увеличения параметров элементарной ячейки является достаточно большой ионный радиус  $\text{Sn}^{4+}$ . Так, согласно данным [15], ионные радиусы марганца и олова составляют соответственно:  $\text{Mn}_{\text{cn6}}^{4+} = 0,530 \text{ \AA}$ ,  $\text{Sn}_{\text{cn6}}^{4+} = 0,690 \text{ \AA}$ , т.е. разница в ионных радиусах  $\text{Sn}_{\text{cn6}}^{4+}$  и  $\text{Mn}_{\text{cn6}}^{4+}$  равняется 23 %.

На рис. 3 показана температурная зависимость намагниченности, полученная при нагреве образцов в поле 0,6 кЭ после их предварительного охлаждения в нулевом поле (zero-field cooling). При увеличении температуры все образцы обнаруживают переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Для обоих образцов, содержащих олово, зависимости  $M(T)$  достаточно близки. В низкотемпературной области их намагниченность на 5–10% ниже, чем намагниченность нелегированного материала. Вставка к рис. 3, на которой изображен «срез» зависимостей  $M(T)$  при фиксированной температуре, дает информацию о характере концентрационной зависимости намагниченности.

На рис. 3 видно, что в легированных оловом манганитах магнитный переход шире, а температура Кюри ниже, по сравнению с образцом с  $x = 0$ . Более наглядно эти эффекты проявляются при анализе графиков температурных зависимостей  $dM/dT$  (рис. 4). Увеличение ширины магнитного перехода, очевидно, связано с увеличением степени магнитного и структурного беспорядка, вызванного введением в узлы подрешетки марганца немагнитных ионов  $\text{Sn}^{4+}$  с достаточно большим ионным радиусом. Дополнительной причиной этого эффекта может быть изменение размера зерна керамики с изменением содержания олова, как это наблюдалось в работе [25].

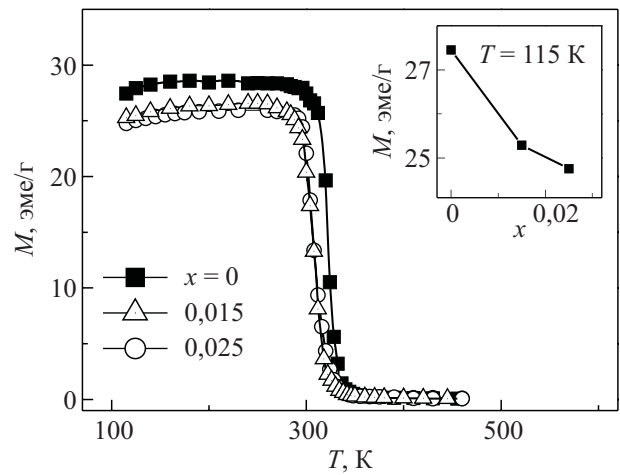


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности  $M$ , измеренной в поле 0,6 кЭ, для образцов LSMO. На вставке показана зависимость  $M(x)$  при  $T = 115 \text{ K}$ .

Температура Кюри  $T_C$  в данной работе была определена нами как температура, при которой  $dM/dT$  достигает минимума. Выше  $T_C$  поведение намагниченности подчиняется закону Кюри–Вейсса. На рис. 5 изображена обратная восприимчивость  $\chi^{-1}$  как функция температуры для LSMO с  $x = 0$  и 0,025. Путем линейной экстраполяции зависимостей  $\chi^{-1}(T)$  из области высоких температур до пересечения с осью абсцисс была определена «парамагнитная» температура Кюри  $T_C^p$  для каждого образца. На рис. 6 изображены концентрационные зависимости  $T_C$  и  $T_C^p$ . Характер обеих зависимостей близок к характеру зависимости  $M(x)$ , а

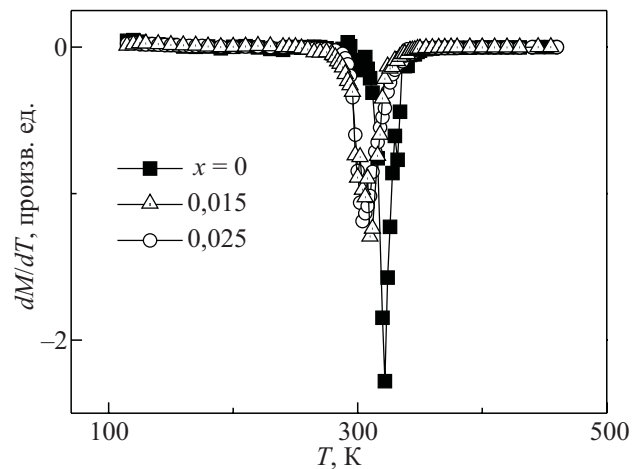


Рис. 4. Зависимости  $dM/dT$  от температуры для образцов LSMO.

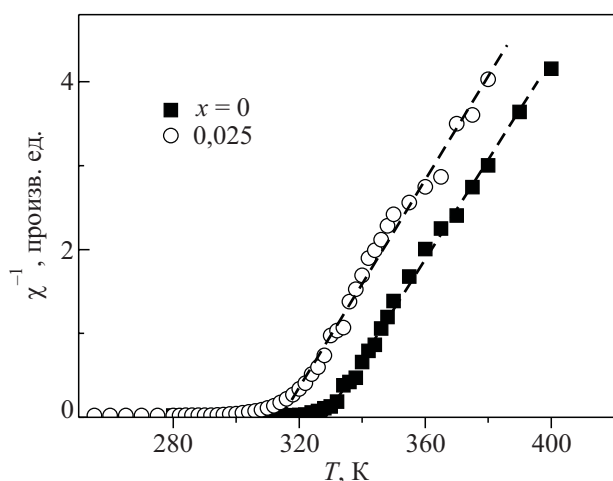


Рис. 5. Обратная магнитная восприимчивость как функция температуры для LSMO с  $x = 0$  и  $0,025$ .

также к характеру изменения параметров кристаллической решетки. Следует отметить, что с увеличением  $x$  увеличивается разница между  $T_C$  и  $T_C^p$ , что также свидетельствует об усилении магнитной неоднородности при увеличении содержания олова.

Причиной возникновения ферромагнетизма в замещенных марганцах является двойной обмен между ионами  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  [1,5]. В поле кубической симметрии трех- и четырехкратно ионизированные ионы марганца имеют электронные конфигурации  $3d^4 4s^0 = (t_{2g}^3 e_g^1) 4s^0$  и  $3d^3 4s^0 = (t_{2g}^3 e_g^0) 4s^0$  соответственно. В отличие от марганца,  $Sn^{4+}$  имеет полностью заполненную  $d$  оболочку. Его электронная конфигурация —  $4d^{10} 5s^0 5p^0$ . Если  $Mn^{4+}$  замещается на  $Sn^{4+}$ , то доля четырехкратно ионизированных атомов марганца уменьшается, а  $e_g$  электроны не имеют возможности двигаться между ионами  $Mn^{3+}$  и  $Sn^{4+}$ . Как результат, количество ионов, которые принимают участие в двойном обмене, уменьшается, двойной обмен ослабевает,

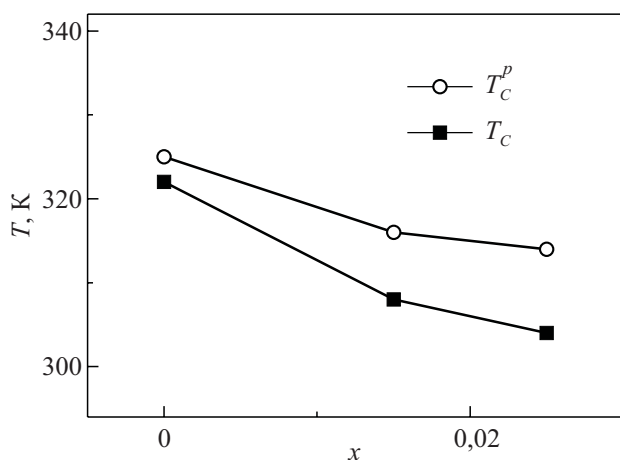


Рис. 6. Концентрационная зависимость температуры Кюри  $T_C$  и «парамагнитной» температуры Кюри  $T_C^p$ .

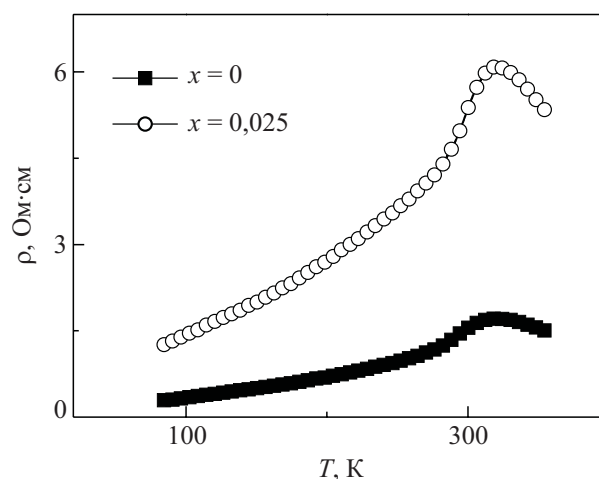


Рис. 7. Зависимость электрического сопротивления от температуры для LSMO с  $x = 0$  и  $0,025$ .

поэтому уменьшается намагниченность и понижается  $T_C$ .

На рис. 7, 8 приведены температурные зависимости удельного электрического сопротивления и магнитосопротивления. Кривые  $\rho(T)$  и  $MR(T)$  имеют пики вблизи температуры магнитного перехода. Замещение марганца оловом приводит к увеличению удельного сопротивления и сдвигу пиков на зависимостях  $\rho(T)$  и  $MR(T)$  в область более низких температур. Обе тенденции согласуются с выводами, которые были получены в результате анализа магнитных данных об ослаблении двойного обмена с увеличением  $x$ .

Зависимости магнитосопротивления от напряженности магнитного поля при комнатной температуре изображены на рис. 9. Характер всех зависимостей близок к линейному. Магнитосопротивление, измеренное в поле 15 кЭ, достигает максимума в образцах с  $x = 0,015$ . В области низких температур магнитосопротивления увеличивается с увеличением содержания олова.

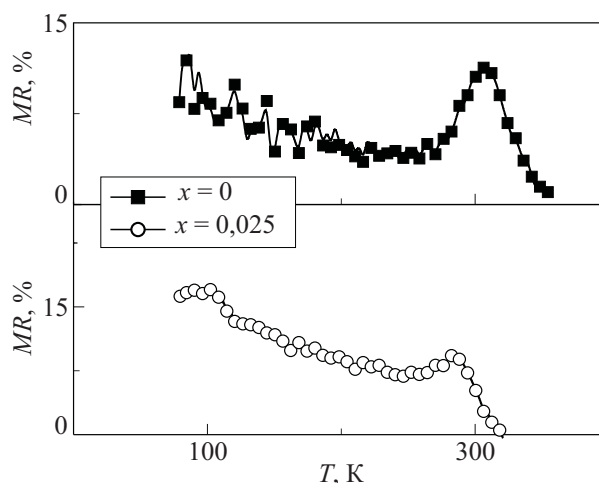


Рис. 8. Температурные зависимости магнитосопротивления для LSMO с  $x = 0$  и  $0,025$ .

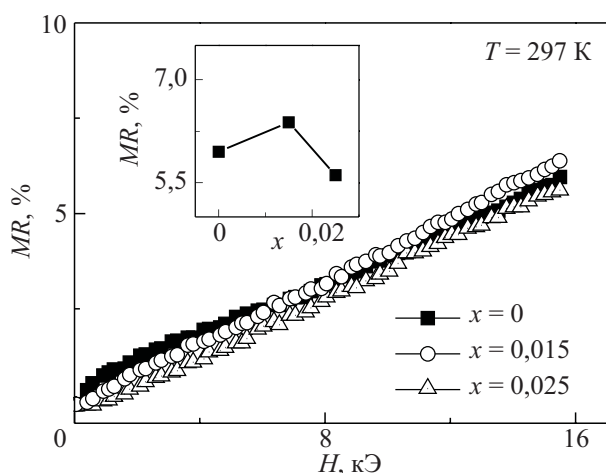


Рис. 9. Магнитосопротивление как функция напряженности магнитного поля при  $T = 297$  К. На вставке показана концентрационная зависимость магнитосопротивления в поле 15 кЭ при той же температуре.

#### 4. Заключение

В работе исследованы кристаллографические, магнитные, электрические и магниторезистивные свойства образцов  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ , синтезированных золь-гель методом. Результаты исследований согласуются с предположением о том, что при легировании оловом манганитов лантана-стронция атомы олова имеют степень окисления  $4+$  и замещают ионы  $\text{Mn}^{4+}$ . Учитывая, что ионный радиус  $\text{Sn}^{4+}$  больше, чем радиус  $\text{Mn}^{4+}$ , такое замещение приводит к увеличению объема элементарной ячейки. Из-за большой разницы в ионных радиусах  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  область гомогенного замещения достаточно узкая и при синтезе описанным выше методом не превышает нескольких процентов. Сделан вывод, что легирование оловом приводит к уменьшению количества ионов, которые принимают участие в ферромагнитном двойном обмене, и к усилению магнитной неоднородности образцов. Результатом этого является уменьшение намагниченности образцов, понижение температуры Кюри и увеличение ширины магнитного перехода. Поскольку в замещенных манганитах со структурой перовскита магнитные и электрические свойства тесно связаны, такой характер эволюции магнитных взаимодействий соответственным образом отображается и на эволюции электрических и магниторезистивных свойств. Так, увеличение содержания олова приводит к увеличению удельного электрического сопротивления и смещению пиков на температурных зависимостях электро- и магнитосопротивления в область более низких температур. В области комнатных температур зависимость магнитосопротивления от магнитного поля близка к линейной. Магнитосопротивление в поле 15 кЭ достигает максимальных значений в образцах с  $x = 0,015$ .

Работа частично поддержана Научно-технологическим центром в Украине, проект №4912.

1. A.-M. Haghiri-Gosnet and J.-P. Renard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R127 (2003).
2. N.A. Tulina, L.S. Uspenskaya, V.V. Sirotkin, Y.M. Mukovskii, and D.A. Shulyatev, *Physica C* **444**, 19 (2006).
3. D.L. Lyfar, S.M. Ryabchenko, V.N. Krivoruchko, S.I. Khartsev, and A.M. Grishin, *Phys. Rev.* **B69**, 100409 (R) (2004).
4. А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый, С.М. Ковтун, *ФНТ* **25**, 1282 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 962 (1999)].
5. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 171 (2000)].
6. P. Aleshkevych, M. Baran, B.A. Бедарев, В.И. Гапон, О.Ю. Горбенко, С.Л. Гнатченко, А.Р. Кауль, R. Szymczak and H. Szymczak, *ФНТ* **30**, 1261 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 948 (2004)].
7. A.I. Tovstolytkin, A.M. Pogorily, A.I. Matviyenko, A.Y. Vovk, and Zh. Wang, *J. Appl. Phys.* **102**, 043902 (2005).
8. V.M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, et al., *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. VII. Skrift Norske Vid. Acad., Oslo. I. Mat.-Nat. klasse. 1926, V. 1, No. 2, P. 1.
9. O.I. V'yunov, A.G. Belous, A.I. Tovstolytkin, and O.Z. Yanchevskii, *J. Europ. Ceram. Soc.* **27**, 3919 (2007).
10. O.J. Gonzalez, G. Bistue, E. Castano, and F.J. Gracia, *J. Magn. Magn. Mater.* **222**, 199 (2000).
11. A.I. Tovstolytkin, A.M. Pogorily, D.I. Podyalovskii, V.M. Kalita, A.F. Lozenko, P.O. Trotsenko, S.M. Ryabchenko, A.G. Belous, O.I. V'yunov, and O.Z. Yanchevskii, *J. Appl. Phys.* **102**, 063902 (2007).
12. S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, C.E. Botez, A.H. Adair, H. Szymczak, and H. Szymczak, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 266214 (2007).
13. M. Bibes, L.I. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedrika, and S. Nadolski, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067210 (2001).
14. S.Y. Park, Y.H. Hyun, Y.P. Lee, V.L. Svetchnikov, K.W. Kim, and V.G. Prokhorov, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052502 (2006).
15. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
16. A.H. Morrish, B.J. Evans, J.A. Eaton, and L.K. Leung, *Can. J. Phys.* **47**, 2691 (1969).
17. L.K. Leung, A.H. Morrish, and B.J. Evans, *Phys. Rev.* **B13**, 4069 (1976).
18. J.R. Sun, R.W. Li, Y.Z. Zhang, and B.G. Shen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1333 (2001).
19. S. Hebert, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, *Solid State Commun.* **121**, 229 (2002).
20. Z.W. Li, A.H. Morrish, and J.Z. Jiang, *Phys. Rev.* **B60**, 10284 (1999).
21. V.N. Krivoruchko, V.P. Pashchenko, Yu V. Medvedev, S.L. Khartsev, A.A. Shemyakov, M.M. Savosta, V.I. Kamenev, A.D. Loyko, G.K. Volkova, and V.I. Volkov, *Phys. Lett.* **A245**, 163 (1998).
22. A. Caneiro, L. Morales, F. Prado, D.G. Lamas, R.D. Sanchez, and A. Serquis, *Phys. Rev.* **B62**, 6825 (2000).



23. M. Pekala, V. Drozd, J.F. Fagnard, Ph. Vanderbemden, and M. Ausloos, *J. Alloys and Compounds* **467**, 35 (2009).
24. V.L. Joly, P.A. Joy, and S.K. Date, *J. Magn. Magn. Mater.* **247**, 316 (2002).
25. N. Kallel, K. Fröhlich, S.P. Oumezzine, and H. Vincent, *J. Alloys and Compounds* **399**, 20 (2005).
26. S. Dai, Z.W. Li, A.H. Morrish, X.Z. Zhou, J.G. Zhao, and X.M. Xiong, *Phys. Rev.* **B55**, 14125 (1997).
27. J. Przewoznik, J. Zukrowski, J. Chmista, E. Japa, A. Koldziejczyk, K. Krop, K. Kellner, and G. Gritzner, *Nukleonika* **49**, S37 (2004).
28. A.N. Pogorily, N.A. Belous, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous, and O.Z. Yanchevski, *ФНТ* **25**, 97 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 74 (1999)].
29. О.З. Янчевский, А.И. Товстолыткин, О.И. Вьюнов, Д.А. Дурилин, А.Г. Белоус, *Неорг. матер.* **40**, 853 (2004) [*Inorg. Mater.* **40**, 744 (2004)].
30. С.А. Солопан, А.Г. Белоус, О.И. Вьюнов, Л.Л. Коваленко, *Журн. Неорг. Химии* **53**, 197 (2008) [*Rus. J. Inorg. Chem.* **53**, 157 (2008)].
31. S. Sakka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*, Kluwer Academic Publishers (2005).
32. А.Г. Белоус, О.И. Вьюнов, О.З. Янчевский, А.И. Товстолыткин, *Неорг. матер.* **42**, 332 (2006) [*Inorg. Mater.* **42**, 286 (2006)].
33. О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус, А.И. Товстолыткин, В.П. Кравчик, *ФТТ* **48**, 667 (2006) [*Phys. Solid State* **48**, 709 (2006)].

## Sol-gel synthesis and properties of tin-doped lanthanum manganites

A.I. Tovstolytkin, T.I. Polek, O.I. V'yunov,  
S.A. Solopan, A.G. Belous, A.F. Lozenko,  
and P.O. Trotsenko

The crystallographic, magnetic, electric and magnetoresistive properties of  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  samples synthesized by the sol-gel method have been studied. It is shown that the introduction of large ions of tin into a manganese sublattice leads to a strong deformation of the crystal lattice and results in an enhancement of the structural and magnetic inhomogeneity. It is found that an increase in tin content gives rise to a reduction of magnetization, lowering of Curie temperature and increase in electric resistivity. It is found that the character of the change of crystallographic parameters correlates with that of the magnetic parameters change. It is shown that the low temperature magnetoresistance increases with  $x$ , whereas the room-temperature magnetoresistance is a non-monotonous function of tin concentration and displays a maximum at  $x = 0,015$ .

PACS: **71.30.+h** Metal-insulator transitions and other electronic transitions;  
**75.47.Gk** Colossal magnetoresistance;  
**75.30.Kz** Magnetic phase boundaries (including magnetic transitions, metamagnetism, etc.)

Keywords: doped manganites, tin doping, magnetic properties, magnetoresistance.