

05

**Высокотемпературные  
рентгеноструктурные исследования  
керамических образцов металлооксидов  
 $\text{La}_{0.6}\text{A}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $\text{A}^{2+} : \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ )  
с эффектом гигантского  
магнитосопротивления**

© И.В. Жихарев, В.М. Громенко, А.Г. Сильчева

Луганский национальный педагогический университет  
им. Тараса Шевченко  
E-mail: i\_z@ua.fm, annasilcheva@ua.fm

Поступило в Редакцию 6 сентября 2004 г.

Проведено методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа исследование поведения параметра решетки манганит-лантановых оксидов, допированных ионами Sr и Pb. Дополнительно рассмотрено влияние отжига образцов в атмосфере кислорода на параметр решетки и магниторезистивный эффект. Обнаружена аномалия поведения параметра решетки, что, возможно, связано с растворением кластерных соединений в матричной структуре с повышением температуры. Отжиг к изменению магниторезистивного эффекта не привел.

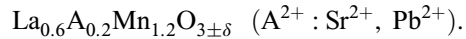
Гигантское магнитосопротивление, обнаруженное в манганит-лантановых перовскитах  $\text{LaMnO}_3$ , допированных ионами редкоземельных металлов, стимулировало общий интерес к выяснению природы этого эффекта, особенно вблизи температур фазовых переходов, и дальнейшего практического применения таких материалов в микроэлектронике [1,2].

Особый интерес представляют собой составы с избыточным сверхстехиометрическим марганцем, поскольку в основном ионами марганца определяются магнитные и транспортные свойства манганитов.

Большая часть исследователей одним из факторов, влияющих на магнитные и электрические свойства металлооксидов, считают существование различных по природе неоднородностей структуры (микро-, мезо-, макроскопических) [3–5]. К микроскопическим неоднородностям

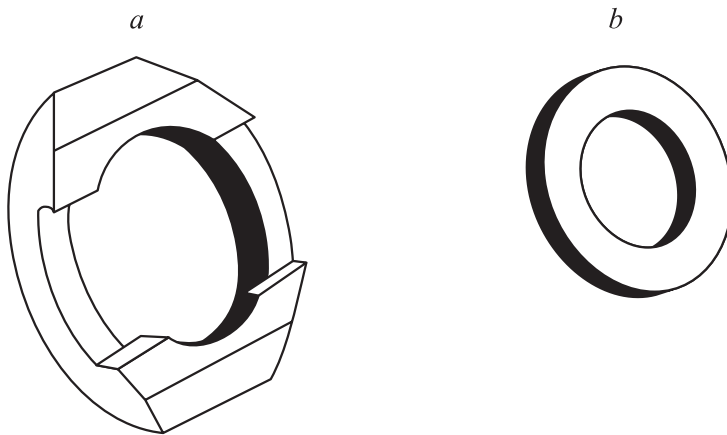
относят внедренные атомы и вакансии, к мезоскопическим — неоднородности кластерного типа и к макроскопическим — фазовый состав образца.

Объектами наших исследований являлись манганит-лантановые оксиды со структурой перовскита



Исследуемые образцы были изготовлены по керамической технологии, спрессованные в виде таблеток диаметром  $\sim 10$  mm и толщиной  $\sim 1.5$  mm, которые в дальнейшем отжигались в кислороде.

Для исследования поведения параметра решетки использовался высокотемпературный рентгеноструктурный анализ, который проводился на аппарате ДРОН-УМ-1, оснащенный высокотемпературной рентгеновской камерой УВД-2000 со специальным держателем (рис. 1). Поддержание температуры в рабочем объеме высокотемпературной приставки осуществлялось системой автоматического регулирования, датчиком которой является термопара ППР. Внутри приставок располагаются нагревательный элемент и система тепловых экранов, обеспечивающих возможность равномерного косвенного нагрева исследуемого образца до требуемой температуры.



**Рис. 1.** Держатель образца высокотемпературной рентгеновской камеры (a), кольцо для юстировки (b).

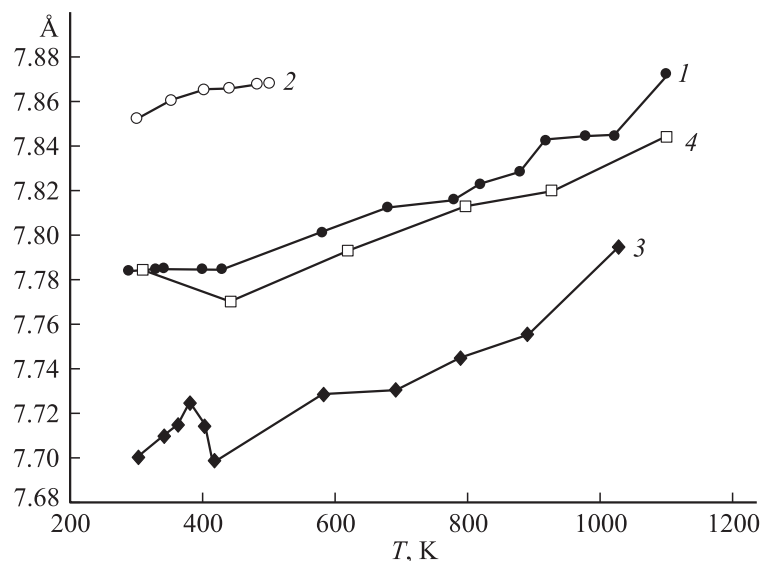
Стандартные держатели не позволяли получить удовлетворительной дифракционной картины из-за изменения формы поверхности образца и его объема в результате теплового расширения, прохождения химических реакций в образце в процессе нагревания в высокотемпературной камере. Поэтому использовался специально созданный алундовый держатель с набором равнотолщинных поджимающих алундовых колец (рис. 1, *b*), который позволил наблюдать „in situ“ процессы при высоких температурах в рентгеновских экспериментах десятки часов, не нарушая геометрии съемки.

Образцы, помещенные в специальный держатель высокотемпературной рентгеновской камеры, нагревались со скоростью  $1^\circ/\text{min}$  с остановкой нагревателя и стабилизацией температуры в точках проведения съемок. Исследования проводились в интервале температур 300–1200 К. После этого образцы отжигались в атмосфере кислорода. Отжиг проводился при 1073 К по ступенчатому режиму и с медленным охлаждением в атмосфере кислорода [6]. Для отожженных образцов также проводились высокотемпературные рентгеновские исследования. Особо рассматривались точки с температурами вблизи фазовых переходов „металл–полупроводник“ ( $T_{ms}$ ), „ферропарамагнетик“ ( $T_c$ ) и пик ( $T_p$ ) магниторезистивности.

Исходные образцы, согласно рентгенограммам, снятым при комнатной температуре, были практически однофазными, содержащими соединения кластерного типа (гауссманитной и курнакитной фаз). Структура исходных образцов, как было установлено, была ромбоэдрически искаженная ( $R\bar{3}c$ ), как и в случае не допированных нестехиометрических образцов [7].

В ходе исследований было обнаружено аномальное поведение параметра решетки (рис. 2) вблизи фазовых переходов. Для Sr-содержащих образцов аномалия наблюдалась в интервалах температур 374–424 К, для Pb-содержащих образцов — 900–1000 К, 1150–1200 К. На этих интервалах нарушается сравнительно монотонный характер возрастания параметра решетки при повышении температуры, наблюдалось уменьшение параметра решетки при увеличении температуры.

Наблюдаемую аномалию можно объяснить тем, что при повышении температуры кластеры растворяются в матричной структуре. Такой процесс, вероятнее всего, необратим и относится к неравновесным. Можно предположить, что при охлаждении образцов происходит



**Рис. 2.** Температурная зависимость параметра решетки образцов.  $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ : 1 — исходного, 2 — отожженных в кислороде;  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ : 3 — исходного, 4 — отожженных в кислороде.

частичное восстановление кластеров в матричной структуре, но на дифрактограмме это не заметно.

Кроме этого, замечено также, что при повышении температуры угол  $\alpha \rightarrow 90^\circ$ , т.е. структура приближается к кубической ( $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ).

Дополнительный отжиг в атмосфере кислорода привел к существенному увеличению параметра решетки для  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\delta}$  от 7.706 Å до 7.782 Å (при 292 К)  $\frac{\Delta a}{a} = 0.9\%$  и для  $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\delta}$  от 7.798 Å до 7.853 Å (при 292 К)  $\frac{\Delta a}{a} = 0.7\%$ . Однако заметных изменений магниторезистивного эффекта для этих образцов не было обнаружено, из чего можно заключить, что отжиг в кислороде не влияет на концентрацию свободных носителей заряда, которые, как предполагается, обуславливают величину магниторезистивного эффекта, т.е. увеличение дефектности структуры не приводит к увеличению магнитосопротивления в исследуемых образцах.

## Список литературы

- [1] *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1996. Т. 166. С. 833.
- [2] *Edwards D.M.* // Adv. Phys. 2002. V. 51. P. 1256.
- [3] *Causa M.T., Alejandro G., Zysler R. et al.* // JMMM. 1999. V. 196–197. P. 506.
- [4] *Пащенко В.П., Ульянов А.Н., Шемяков А.А.* и др. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. С. 1509.
- [5] *Пащенко В.П., Жихарев И.В., Прокопенко В.К.* и др. // Металлофиз. новейшие технологии. 2001. Т. 23. С. 1309.
- [6] *Сухаревский Б.Я., Жихарев И.В., Хохлова С.И.* и др. // Кристаллография. 1990. Т. 35. В. 3. С. 727.
- [7] *Пащенко В.П., Харцев С.И., Черенков О.П.* и др. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 12. С. 1509.