

Синтез и свойства манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

© О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус, А.И. Товстолыткин*, В.П. Кравчик*

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, 03680 Киев, Украина

* Институт магнетизма Национальной академии наук Украины, 03142 Киев, Украина

E-mail: vyunov@ionc.kar.net

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2005 г.)

Исследованы структурные, электрические и магнитные свойства системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, для которой характерно ромбоэдрическое искажение структуры. Замещение ионов марганца ионами титана приводит к ослаблению ферромагнетизма и росту удельного сопротивления. Основываясь на данных рентгеновского полнопрофильного анализа Ритвельда и спектров ферромагнитного резонанса, показано, что механизм компенсации заряда при замещении марганца титаном можно описать уравнением $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ с одновременным уменьшением величины кислородной нестехиометрии при увеличении x .

Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-технологического центра Украины (проект № 3178).

PACS: 61.10.Nz, 76.50.+g

Относящиеся к структурному типу перовскита системы $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}$, РЗЭ; $\text{A}^{2+}=\text{Ca}$, Sr, Ba, Pb) характеризуются взаимосвязью электрических магнитных свойств. Крайние составы, $\text{Ln}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ и $\text{A}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$, характеризуются антиферромагнитными и диэлектрическими свойствами, в то время как в диапазоне $0.18 \leq x \leq 0.5$ в манганитах $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ обнаружено сосуществование ферромагнетизма и проводимости металлического характера. Особый научный и практический интерес в манганитах со смешанной степенью окисления марганца вызывает явление значительной зависимости электросопротивления от внешнего магнитного поля H , получившее название эффекта колоссального магнитосопротивления [1–4].

Основой теоретического объяснения эффекта колоссального магнитосопротивления является понятие двойного обмена — постоянный переброс электрона между находящимися в эквивалентных позициях катионами Mn^{3+} и Mn^{4+} через $2p$ -орбитали аниона O^{2-} [5]. Важную роль в механизме магнитосопротивления играет сильное электрон-фононное взаимодействие, обусловленное ян-теллеровским локальным искажением кристаллической решетки ионами Mn^{3+} , а также косвенный антиферромагнитный обмен [6,7]. Последние два вида взаимодействия противодействуют ферромагнитному двойному обмену, что приводит к достаточно сложным электронным и магнитным фазовым диаграммам манганитов.

На температурных зависимостях электросопротивления $R(T)$ и магнитосопротивления $MR(T)$ наблюдаются максимумы вблизи температуры перехода от ферро- к парамагнитному состоянию (температуры Кюри T_C). В парамагнитной области магнитосопротивление близко к нулю. Перспективными для использования в элементах магнитоэлектроники являются материалы со значениями T_C вблизи комнатных температур. Температура магнитного упорядочения в соединениях

$\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ в основном определяется соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и структурными особенностями. К настоящему времени для выяснения путей влияния на величину магнитосопротивления и температуры перехода из ферро- в парамагнитное состояние наиболее широко исследованы замещения в позициях Ln манганитов. Наибольшее значение $T_C = 375$ К получено в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [8]. В то же время замещения в катионной подрешетке марганца также способны влиять на соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, создавать структурные неоднородности, изменять электрические и магнитные свойства манганитов. Особенно эффективными в этом отношении являются элементы, которые не участвуют в двойном обмене, в частности, ионы титана [9].

В системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ при малых значениях x наблюдается снижение T_C до комнатных температур, что необходимо для разработки элементов магниторезистивных устройств для технических применений. Исследования легированных титаном манганитов показали, что увеличение содержания титана приводит к значительному снижению спонтанной намагниченности и точки Кюри [9–12]. Однако предложенная в этих работах модель замещения ионов Mn^{4+} ионами Ti^{4+} не нашла экспериментального подтверждения при исследовании структурных аспектов легирования $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ титаном [13], что требует дополнительного рассмотрения различных моделей [14,15]. Такой анализ возможен только при комплексном исследовании влияния степени легирования на структурные, электрические и магнитные свойства манганитов [16].

Цель настоящей работы — определение механизма компенсации заряда при легировании манганитов титаном $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ на основе исследования взаимосвязи между структурными, электрическими и магнитными свойствами.

Таблица 1. Структурные параметры $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

x	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.15
Параметры элементарной ячейки							
$a, \text{Å}$	5.5061(2)	5.5108(4)	5.5146(4)	5.5176(4)	5.5217(5)	5.5231(6)	5.5288(5)
$c, \text{Å}$	13.3616(3)	13.3674(6)	13.3743(6)	13.3801(6)	13.3806(7)	13.3887(7)	13.4005(6)
c/a	2.4258	2.4257	2.4253	2.4249	2.4232	2.4241	2.4237
$V, \text{Å}^3$	350.81(2)	351.57(4)	352.24(4)	352.76(4)	353.29(5)	353.69(6)	354.74(5)
Координаты ионов							
O : x	0.464(3)	0.460(3)	0.459(3)	0.460(3)	0.458(3)	0.458(4)	0.457(5)
Факторы достоверности							
$R_B, \%$	5.91	5.40	5.90	5.89	5.56	5.66	6.05
$R_f, \%$	7.17	7.00	7.30	6.69	6.19	6.48	5.06

Примечание. Позиции и координаты ионов в структуре $R\bar{3}c$: La 6a (0,0,1/4); Mn 6b (0,0,0); O 18e ($x,0,1/4$).

1. Методики

Образцы для исследований были синтезированы методом твердофазных реакций из La_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 (марки „осч“), SrCO_3 (марки „хч“), которые предварительно сушили при 1120, 920, 870 и 520 К соответственно. Стехиометрические количества исходных реагентов смешивали и гомогенизировали с добавлением дистиллированной воды на вибротельнице с мелющими телами из корунда в течение 6 ч. Полученную шихту высушивали при 380–400 К и пропускали через капроновое сито. После синтеза при 1170 К в течение 4 ч проводили повторный гомогенизирующий помол. В гомогенизированный порошок вводили связующее (водный раствор поливинилового спирта) и прессовали заготовки диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. Керамические образцы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ спекали 2 ч при температурах 1570–1620 К.

Содержание Mn^{3+} , Mn^{4+} в образцах определяли методом иодометрии: титрованием иода раствором тиосульфата натрия. Иод вытеснялся из раствора иодида калия хлором, выделявшемся при растворении навески образца манганита в соляной кислоте [17]. При анализе кристаллохимических аспектов замещения марганца медью расчеты проводили в соответствии с методологией, предложенной в работе [18]. При этом использовали систему ионных радиусов Шеннона [19].

Уточнение структурных параметров проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Рентгеновские исследования осуществляли на дифрактометре ДРОН-4-07 ($\text{CoK}\alpha$ -излучение). Съемку дифрактограмм проводили в интервале углов $2\theta = 10\text{--}150^\circ$ в дискретном режиме с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозицией в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2θ) и NIST SRM1979– Al_2O_3 (сертифицированный стандарт интенсивности).

Электросопротивление керамических образцов измеряли четырехзондовым методом в температурном интервале 77–370 К. Образцы для исследований вырезали в форме прямоугольных заготовок размером

$2 \times 3 \times 10$ мм. Контакты наносили путем вжигания серебряносодержащей пасты. Магнитосопротивление MR измеряли в магнитных полях до $H = 1.2$ MA/m и определяли, используя соотношение $MR = (R_0 - R_H/R_0)100\%$, где R_0 — электросопротивление в отсутствии внешнего магнитного поля, R_H — во внешнем магнитном поле напряженностью H . Изучение намагниченности проводили на SQUID магнитометре Quantum Design MPMS-5S. Измерения ферромагнитного резонанса осуществлялись на образцах размером $1 \times 1 \times 5$ мм с использованием спектрометра RADIOPAN, работающего на частоте 9.2 GHz. Направление магнитного поля при измерениях совпадало с длинной стороной образца.

2. Экспериментальные данные

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы при комнатной температуре образцов системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$. Все исследованные образцы

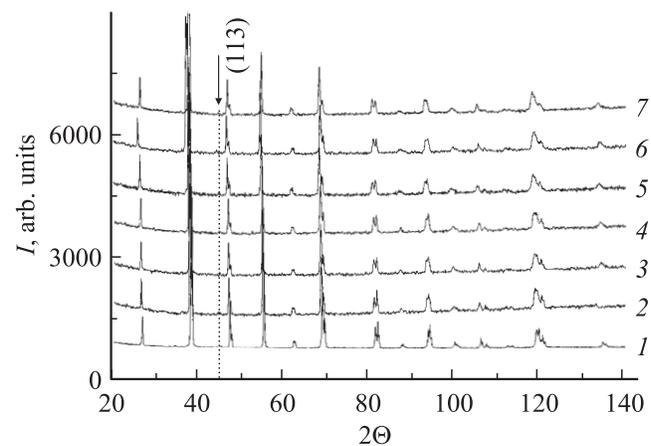


Рис. 1. Рентгенограммы образцов системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$: $x = 0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.10 (6), 0.15 (7). Стрелкой указан сверхструктурный пик (113).

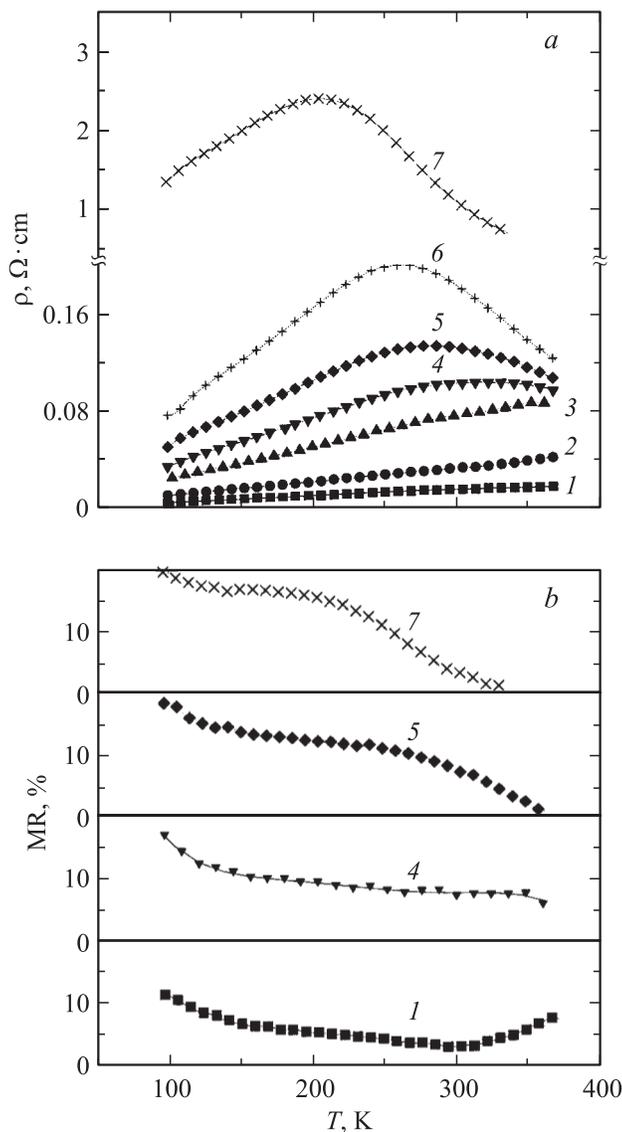


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления (a) и магнитосопротивления при 1.2 MA/m (b) образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$: $x = 0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.10 (6), 0.15 (7).

являются однофазными и относятся к ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $R\bar{3}c$, на что указывало наличие на рентгенограммах пиков (113). В табл. 1 представлены результаты уточнения структурных параметров образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ методом полнопрофильного анализа. Как видно из табл. 1, объем элементарной ячейки манганита возрастает с увеличением степени замещения марганца титаном.

На рис. 2, a представлены температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ образцов системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$. Для образцов с $x < 0.04$ удельное сопротивление с ростом температуры увеличивается во всем исследованном температурном диапазоне (77–370 K). Металлический характер проводимости в

манганитах наблюдается только в ферромагнитном состоянии; T_C образцов с $x < 0.04$ превышает 370 K, что согласуется с известными данными [8]. На зависимостях $\rho(T)$ для образцов с $x \geq 0.04$ в исследованном диапазоне температур наблюдаются максимумы, температурное положение которых уменьшается с ростом x , что свидетельствует об ослаблении ферромагнетизма.

На рис. 2, b показаны температурные зависимости магнитосопротивления образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, измеренные в поле 1.2 MA/m. В соответствии с литературными данными [20–22], магнитосопротивление монокристаллических образцов манганитов имеет максимум вблизи точки Кюри и уменьшается при отклонении температуры от T_C . В поликристаллических образцах в низкотемпературной области ($T < T_C$) появляется дополнительный вклад в MR, который монотонно возрастает с понижением температуры. Появление дополнительного вклада связывают со спин-зависимым рассеиванием носителей заряда в межзеренной области [21] или спин-поляризованным туннелированием через межзе-

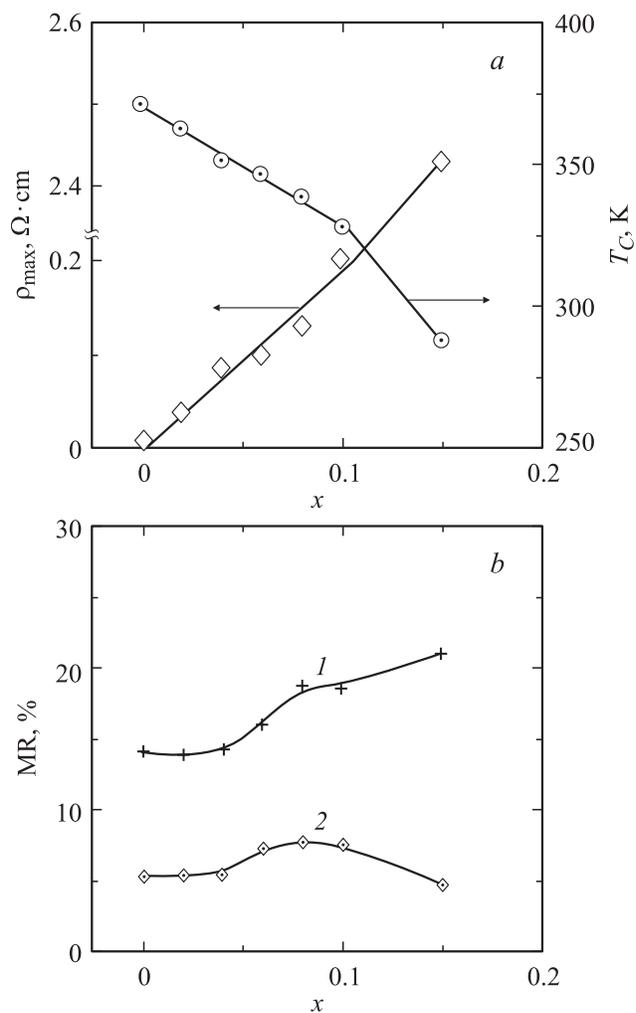


Рис. 3. Концентрационные зависимости максимума удельного сопротивления ρ_{max} , температуры Кюри T_C (a) и магнитосопротивления MR (b) при 77 (1) и 295 K (2) образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$.

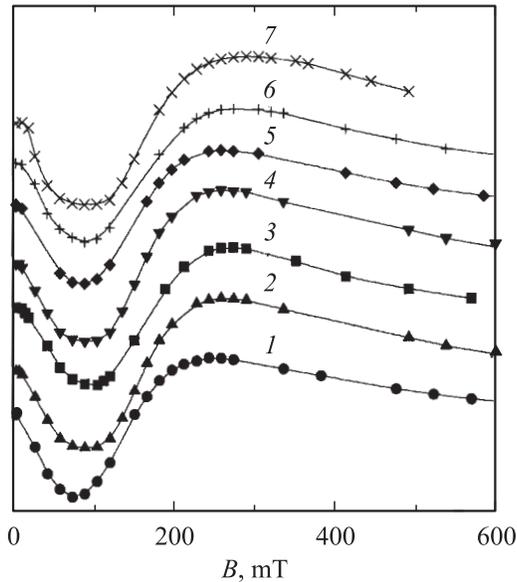


Рис. 4. Спектры ферромагнитного резонанса при 77 К образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$: $x = 0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.10 (6), 0.15 (7).

ренные границы [22]. В образце $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, не содержащем титан ($x = 0$), хорошо видны оба вклада в магнитосопротивление (кривая 1 на рис. 2, *b*): его рост вблизи T_C ($T > 300$ К) и низкотемпературный вклад ($T < 150$ К). Такой характер кривых $MR(T)$ сохраняется до $x \sim 0.04$; при дальнейшем повышении x (кривые 4–7) рост магнитосопротивления при высокой температуре становится все менее выраженным, что согласуется с данными работы [23].

На рис. 3, *a* показана зависимость максимального значения удельного электросопротивления и температуры Кюри для образцов системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ от степени замещения марганца титаном. Ослабление ферромагнетизма в замещенных манганитах, как правило, сопровождается увеличением удельного электросопротивления. Такая тенденция наблюдается и в исследуемой системе: увеличение значения x в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ приводит к росту удельного электросопротивления. С ростом x снижается температура фазового перехода, причем зависимость $T_C(x)$ близка к линейной. T_C снижается с ростом x существенно медленнее (~ 5 К/mol %Ti), чем при легировании манганитов германием (~ 28 К/mol %Ge) [24], который, как и титан, имеет степень окисления 4+ и не имеет электронов на *d*-орбитали, но в отличие от титана существенно отличается по размерам от марганца ($R_{\text{Mn}^{4+}} = 0.53$ Å, $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0.605$ Å, $R_{\text{Ge}^{4+}} = 0.53$ Å).

Концентрационные зависимости MR , измеренного в магнитном поле 1.2 MA/m при 77 и 295 К показаны на рис. 3, *b*. Зависимость $MR(x)$ при 295 К характеризуется наличием максимума при $x = 0.08$, достигающем $\sim 8\%$, тогда как в нелегированном $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ магнитосопротивление составляет $\sim 5\%$. Максимальное значение $MR(x)$ при 295 К в образцах

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ наблюдается при $x = 0.08$, что объясняется смещением T_C в область комнатных температур.

На рис. 4 показаны спектры ферромагнитного резонанса образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, измеренные при 77 К. Ход полученных спектров характерен для ферромагнитной фазы замещенных манганитов (резонансное поле $B_r \cong 220$ мТ, ширина линии $w \cong 105$ мТ) [25,26]. Видно, что с увеличением x вплоть до 0.15 низкотемпературное магнитное состояние практически не изменяется.

3. Обсуждение результатов

Для объяснения наблюдаемых зависимостей проведен анализ, основанный на сравнении экспериментальных данных с рассчитанными. При этом рассматривались различные модели компенсации заряда титана, который замещал марганец. Расчеты проводили с учетом того, что в манганитах марганец может присутствовать в виде Mn^{3+} и Mn^{4+} . Марганец в степени окисления 2+ (Mn^{2+}) может появляться только при наличии значительного количества вакансий в подрешетке лантана [27]. Вакансии в подрешетке кислорода не приводят к появлению Mn^{2+} [28]. По результатам химического анализа в образце системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при $x = 0$ кислородная нестехиометрия составляет $\delta = +0.035$, т.е. является достаточно малой, что позволило нам исключить из рассмотрения возможность появления Mn^{2+} . Поэтому при расчетах допускали, что марганец находится в степени окисления 3+ и 4+, в то время как титан может находиться в степенях окисления (3+, 4+). Положительное значение δ в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$ объясняется наличием катионных вакансий, что, как показано в работе [18], позволяет представить указанный твердый раствор в виде $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-\delta/3}\text{V}_{\text{A},\delta/3}\text{Mn}_{0.7-2\delta-\delta/3}^{3+}\text{Mn}_{0.3+2\delta}^{4+}\text{V}_{\text{B},\delta/3}\text{O}_3$, где V_A и V_B — вакансии в подрешетке А и В сложного перовскита ABO_3 соответственно. Кроме того, в работе [29] на основе исследования температурных зависимостей эффекта Зеебека в стронцийсодержащих манганитах показано, что в твердом растворе $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ионы Mn^{3+} сосуществуют в высокоспиновом (HS) и низкоспиновом (LS) состояниях, причем их концентрации находятся в соотношении $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+} : \text{Mn}_{\text{LS}}^{3+} \approx 3 : 1$. Сосуществование $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$ и $\text{Mn}_{\text{LS}}^{3+}$ подтверждено в ряде работ как экспериментально [30], так и теоретически [31]. Поэтому исследованные нами стронцийсодержащие манганиты можно представить в виде $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-\delta/3}\text{V}_{\text{A},\delta/3}(\frac{3}{4}\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}\frac{1}{4}\text{Mn}_{\text{LS}}^{3+})_{0.7-2\delta-\delta/3}\text{Mn}_{0.3+2\delta}^{4+}\text{V}_{\text{B},\delta/3}\text{O}_3$.

В работе [18] на основе анализа структурных данных для большого количества сложных оксидов с перовскитной структурой $\text{A}_{1-a}\text{A}'_a\text{B}_{1-b}\text{B}'_b\text{O}_{3\pm\delta}$ установлена взаимосвязь свободного объема элементарной ячейки $V_{f,s}$ с толеранс-фактором t

$$V_{f,s} = (1.20 \pm 0.09) - (0.95 \pm 0.09)t, \quad (1)$$

где

$$t = \frac{\langle A - O \rangle}{\sqrt{2}\langle B - O \rangle}, \quad (2)$$

$$V_{f,s} = \frac{V_{u,s} - V_{occ}}{V_{u,s}}, \quad (3)$$

$\langle A - O \rangle$ и $\langle B - O \rangle$ — средние межатомные расстояния катион–кислород для катионов подрешетки А и В соответственно; $V_{u,s}$ — экспериментально определенный объем элементарной ячейки; V_{occ} — занятый объем элементарной ячейки, который равен сумме объемов ионов и вакансий, рассчитанных, исходя из ионных радиусов. Из (1), (3) следует

$$V_{u,s} = V_{occ}/(0.95t - 0.2),$$

$$\Delta V_{u,s} = V_{occ}(0.09t - 0.09)/(0.95t - 0.2)^2. \quad (4)$$

При расчетах принимали, что в подрешетке А находятся катионы La^{3+} ($r_{\text{La}} = 1.36 \text{ \AA}$) и Sr^{2+} (1.44 \AA), в подрешетке В — $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$ (0.645 \AA), $\text{Mn}_{\text{LS}}^{3+}$ (0.72 \AA), Mn^{4+} (0.53 \AA), Ti^{3+} (0.67 \AA), Ti^{4+} (0.605 \AA), в анионной подрешетке — O^{2-} (1.36 \AA). Радиус катионных вакансий в сверхстехиометрической области по кислороду ($\delta > 0$) определяли по формулам [18]

$$r_{V,A} \approx r_A \sqrt[3]{V_{f,s}}, \quad r_{V,B} \approx r_B \sqrt[3]{V_{f,s}}. \quad (5)$$

Уравнения (2), (4), (5) использовали для расчета объемов элементарной ячейки в системе твердых растворов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при рассмотрении различных механизмов компенсации заряда титана в подрешетке марганца. С этих позиций были проанализированы данные наших измерений, а также экспериментальные результаты, полученные в работах [13,32], где исследовались материалы системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ с большим содержанием титана.

На рис. 5 показаны экспериментальные зависимости объема элементарной ячейки материалов системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ от содержания титана, а также расчетные зависимости в предположении различных моделей компенсации заряда при замещении марганца титаном (табл. 2). Как видно из рис. 5, наблюдаемые экспериментальные зависимости нельзя описать только в предположении модели компенсации заряда титана в подрешетке марганца, в том числе модели $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, предполагаемой в работах [11,13]. На вставке рис. 5 показаны экспериментальные зависимости $V(x)$, полученные в работе [13], а также расчетные зависимости, отвечающие модели $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ для случаев $\delta = 0$ и $\delta = 0.035$. Хорошо видно, что при $x > 0.17$ зависимость $V(x)$ согласуется с расчетными данными, полученными в рамках указанной модели в предположении $\delta = 0$. При меньших значениях x согласия экспериментальных данных с расчетными можно достичь, лишь используя предположение, что реализуется модель $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ с одновременным уменьшением величины кислородной нестехиометрии δ при увеличении x . Уменьшение δ возможно в результате протекания процесса (4) (табл. 2). Однако

процесс (4) предусматривает изменение модели компенсации заряда и соответственно изменение характера зависимости $V(x)$ при $x = 0.07$, что не подтверждается экспериментально (рис. 5). Поэтому сделано предположение, что при замещении марганца титаном в интервале $0 \leq x \leq 0.17$ в системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ происходит изменение количества собственных дефектов, аналогичное наблюдаемому в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ при замещении лантана стронцием [32] (кривая 1 на рис. 6). Этот процесс описывается моделью (5), в которой принимают участие дефекты по Шоттки [33]. Значения δ , рассчитанные согласно описанной выше модели, показаны кривой 2 на рис. 6. Из рис. 6 видно, что характер расчетных зависимостей (кривая 2) подобен экспериментальным данным, полученным в работе [32] (кривая 1).

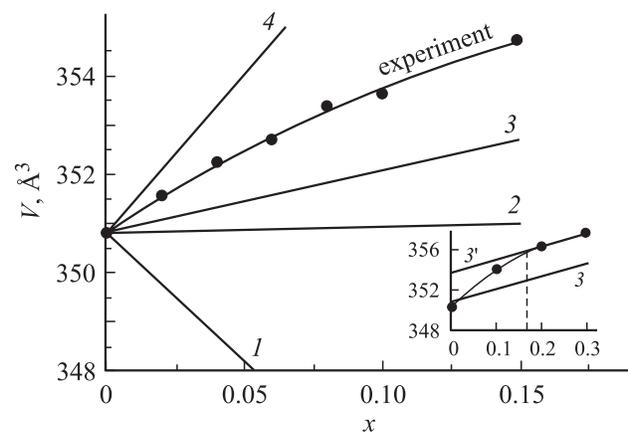


Рис. 5. Зависимости объема элементарной ячейки образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ от содержания титана x , определенные экспериментально (точки) и рассчитанные в предположении различных моделей компенсации заряда при замещении ионов марганца ионами титана (номера соответствуют табл. 2). На вставке представлены экспериментальные данные работы [13] (точки) и зависимости $V(x)$, рассчитанные в соответствии с моделью $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ для случаев $\delta = 0$ (3') и 0.035 (3).

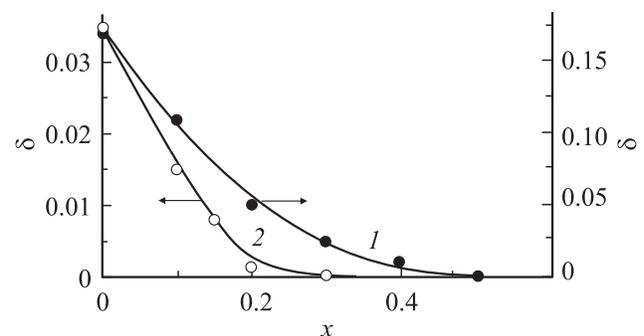


Рис. 6. Зависимость коэффициента нестехиометрии по кислороду от степени замещения лантана стронцием в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ по данным гравиметрических исследований [32] (1) и от степени замещения марганца титаном в системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ по данным структурных исследований настоящей работы (2).

Таблица 2. Рассматриваемые модели компенсации заряда при замещении марганца титаном в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

Модель	Модель катионных вакансий, сверхстехиометрическая область по кислороду ($x < x_C, \delta > 0$)	Критическое содержание Ti ¹ для исходного $\delta_0 = +0.035, x_C (\delta = 0)$	Модель анионных вакансий, сверхстехиометрическая область по катионам ($x > x_C, \delta < 0$)
1		$2\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{Ti}^{4+} + 1/3(V_A + V_B)^2$	
2		$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	
3		$\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$	
4	$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Ti}^{3+} - 1/3(V_A + V_B)$	0.070	$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Ti}^{3+} + V_O^2$
5		$3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ABO}_3 + (V_A + V_B) + 6h$	

¹ В модели 1 с увеличением содержания титана величина δ растет, в моделях 2, 3 — не изменяется, а в модели 4 — уменьшается, достигая нуля при x_C . В модели 5 рассматриваются только собственные дефекты по Шотки, вводимая добавка явным образом в модели не участвует [33].

² При расчетах принимали, что в титан-замещенных манганитах соотношение $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+} : \text{Mn}_{\text{LS}}^{3+}$ сохраняется.

Рассмотрим, как при реализации такой модели компенсации заряда будут изменяться магнитные свойства. На рис. 7, *a* показана концентрационная зависимость намагниченности насыщения M_S , измеренной при 10 К в магнитном поле 1.2 МА/м, а также данные, полученные в работе [8] при близких условиях исследования. Характер зависимости $M_S(x)$ изменяется вблизи $x = 0.17$: при меньших x намагниченность насыщения уменьшается слабо, что согласуется с наблюдаемым слабым изменением спектров ФМР, а при больших x уменьшается намного сильнее с ростом x , причем зависимость почти линейна. На этом же рисунке нанесена расчетная зависимость $M_S(x)$ для рассматриваемой модели компенсации заряда титана в подрешетке марганца. При расчетах принимали, что намагниченность $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$ (спин $S = 2$) = $4 \mu_B$, $\text{Mn}_{\text{LS}}^{3+}$ ($S = 1$) = $2 \mu_B$, Mn^{4+} ($S = 3/2$) = $3 \mu_B$ [34]. Наблюдаемые изменения зависимости намагниченности насыщения объясняются тем, что при малых x протекают два конкурирующих процесса: увеличение M_S из-за уменьшения величины δ (т.е. увеличение содержания магнитных ионов марганца в элементарной ячейке) и уменьшение M_S из-за замещения магнитного Mn^{4+} немагнитным Ti^{4+} . При больших x преобладает последний процесс, и намагниченность насыщения быстро уменьшается.

Зависимость доли Mn^{4+} в общем количестве марганца $C_{\text{Mn}^{4+}}$ от концентрации титана показана на рис. 7, *b*. При $x = 0$ долю Mn^{4+} определяли по данным химического анализа [17], а при $x > 0$ рассчитывали, исходя из модельных уравнений (3) и (5). Известно [7], что в Sr-содержащих манганитах однородная ферромагнитная фаза существует, если содержание $[\text{Mn}^{4+}]$ находится в пределах от 0.18 до 0.50 (заштрихованная область на рис. 6). Вне указанного диапазона преобладает тенденция к антиферромагнитному упорядочению, что приводит к появлению антиферромагнетизма или более сложных видов магнитного упорядочения [7,8]. Как видно из рис. 6, в случае реализации модельных уравнений (3) и (5) ферромагнитная фаза должна оставаться стабильной до $x \sim 0.17$, что согласуется с данными ферромагнитного резонанса (рис. 4). При этом с уве-

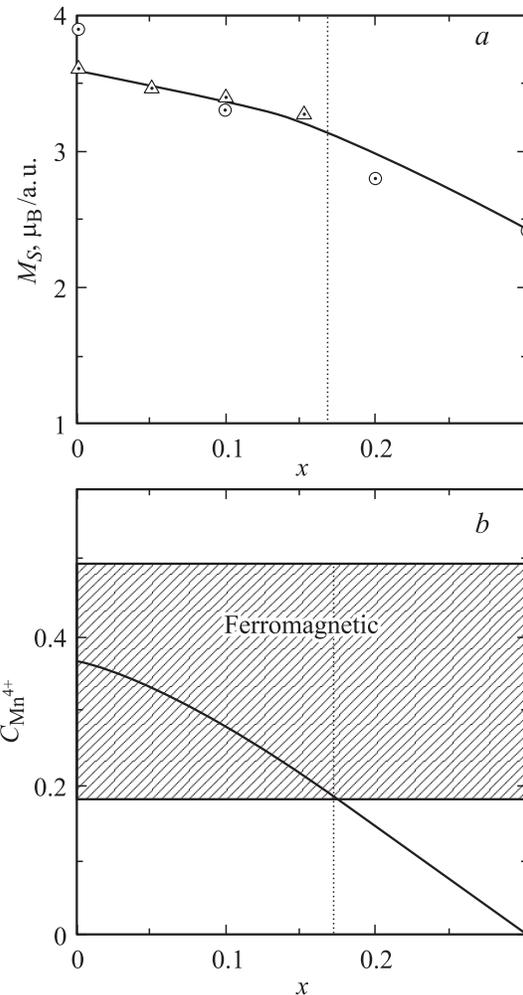


Рис. 7. *a* — расчетная (сплошная линия) и экспериментальная (треугольники — настоящая работа, кружки — [13]) зависимости намагниченности насыщения в магнитном поле 1.2 МА/м. *b* — доля Mn^{4+} в материалах системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ и область существования ферромагнитной фазы.

личением концентрации титана следует ожидать только относительно слабого изменения температуры Кюри за счет уменьшения количества магнитоактивных ионов в ближайшем окружении ионов марганца, что согласуется с экспериментальными данными.

Следует также отметить, что в случае реализации предлагаемой модели компенсации заряда титана становится понятным поведение структурных и магнитных параметров, полученное в работе [13]. В этой работе было показано, что манганиты $(La,Sr)Mn_{1-x}Ti_xO_{3\pm\delta}$ являются ферромагнитными, а намагниченность насыщения остается довольно высокой ($\sim 2 \mu_B$ на атом марганца) вплоть до $x = 0.3$.

Таким образом, на основе результатов комплексного анализа зависимостей структурных, магнитных и резонансных свойств соединений $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO_{3\pm\delta}$ от x показано, что механизм компенсации заряда при замещении марганца титаном проходит согласно механизму $Mn^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$ с одновременным уменьшением величины кислородной нестехиометрии δ при увеличении x . Реализация такого механизма в $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO_{3\pm\delta}$ приводит к слабому изменению магнитных свойств с изменением концентрации титана до $x < 0.17$, что согласуется с результатами наших исследований и литературными данными.

Список литературы

- [1] R. Von Helmelt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 14, 2331 (1993).
- [2] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen. *Science* **264**, 413 (1994).
- [3] G. Zhao, K. Conder, H. Keller, K.A. Mueller. *Nature* **381**, 6584, 676 (1996).
- [4] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwabara, Y. Tokura. *Nature* **380**, 6570, 141 (1996).
- [5] C. Zener. *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [6] J.B. Goodenough. *Magnetism and Chemical Bond*. Interscience. N.Y.–London (1963).
- [7] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 25, 5141 (1995).
- [8] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **51**, 41 103 (1995).
- [9] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, H. Szymczak, K. Barner, A. Maignan. *Eur. Phys. J. B* **28**, 1, 75 (2002).
- [10] J. Hu, H. Qin, J. Chen, Z. Wang. *Mat. Sci. Eng. B* **90**, 146 (2002).
- [11] M. Sahana, K. Dörr, M. Doerr, D. Eckert, K.-H. Müller, K. Nenkov, L. Schultz, M.S. Hegde. *J. Magn. Magn. Mater.* **213**, 3, 253 (2002).
- [12] Hideki Taguchi, Masanori Sonoda, Mahiko Nagao, Hiroyasu Kido. *J. Sol. Stat. Chem.* **126**, 2, 235 (1996).
- [13] N. Kallel, G. Dezanneau, J. Dhahn, M. Oumezzine, H. Vincent. *J. Mag. Mater.* **261**, 1, 56 (2003).
- [14] B. Dabrowski, K. Rogacki, X. Xiong, P.W. Klamut, R. Dybziński, J. Shaffer, J.D. Jorgensen. *Phys. Rev. B* **58**, 5, 2716 (1998).
- [15] Z. Bukowski, B. Dabrowski, J. Mais, P.W. Klamut, S. Kolesnik, O. Chmaissem. *J. Appl. Phys.* **87**, 9, 5031 (2000).
- [16] A. Belous, O.V'yunov, O. Yanchevskii, A. Tovstolytkin, V. Golub. *Proc. Intern. Conf. on Electroceramics and Their Applications*. Cherbourg. France (2004).
- [17] Л.В. Боровских, Г.А. Мазо, В.М. Иванов. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия* **40**, 6, 373 (1999).
- [18] H. Ullmann, N. Trofimenko. *J. Alloys and Compounds* **316**, 1, 153 (2001).
- [19] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 5, 751 (1976).
- [20] X.W. Li, A. Gupta, G. Xiao, G.Q. Gong. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 8, 1124 (1997).
- [21] R. Gross, L. Alff, B. Büchner, B.H. Freitag, C. Höfener, J. Klein, Yafeng Lu, W. Mader, J.B. Philipp, M.S.R. Rao, P. Reutler, S. Ritter, S. Thienhaus, M.S. Uhlenbruck, B. Wiedenhorst. *J. Magn. Magn. Mater.* **211**, 1–3, 150 (2000).
- [22] K. Ghosh, S.B. Ogale, R. Ramesh, R.L. Greene, T. Venkatesan, K.M. Gapchup, R. Bathe, S.I. Patil. *Phys. Rev. B* **59**, 1, 533 (2000).
- [23] J.F. Mitchell, D.N. Argurion, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, D. Bader. *Phys. Rev.* **54**, 9, 6172 (1996).
- [24] J.R. Sun, G.H. Rao, B.G. Shen, H.K. Wong. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 20, 2998 (1998).
- [25] S. Budak, M. Ozdemir, B. Aktas. *Physica B* **339**, 45 (2003).
- [26] F. Rivadulla, L.E. Hueso, C. Jardon, C. Vazquez-Vazquez, M.A. Lopez-Quintela, J. Rivas, M.T. Causa, C.A. Ramos, R.D. Sanchez. *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 470 (1999).
- [27] D. Abou-Ras, W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, J. Pierre, J.-P. Renard, L. Reversat, K. Shimizu. *J. Magn. Magn. Mater.* **233**, 3, 147 (2001).
- [28] E. Dagotto, T. Motta, A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**, 1, 1 (2001).
- [29] H. Kamata, Y. Yonemura, J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Naraya, T. Sasamoto. *J. Phys. Chem. Sol.* **56**, 7, 943 (1995).
- [30] B. Nadgorny, I.I. Mazin, M. Osofsky, R.J. Soulen, Jr., P. Broussard, R.M. Stroud, D.J. Singh, V.G. Harris, A. Arsenov, Ya. Mukovskii. *Phys. Rev. B* **63**, 57, 184 433 (2001).
- [31] J.M.D. Coey, S. Sanvito. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 988 (2004).
- [32] J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, T. Hashimoto. *Solid State Ionics* **129**, 163 (2000).
- [33] J. Nowotny, M. Rekas. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1, 67 (1998).
- [34] A.-M. Haghiri-Cosnet, J.-P. Renard. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R127 (2003).