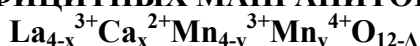


КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИОН-ДЕФИЦИТНЫХ МАНГАНИТОВ СИСТЕМЫ



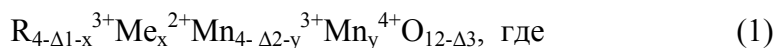
¹Павлов В.И., ¹Новицкий О.А., ¹Пастушонок С.Н., ²Лобановский Л.С.,
²Дорофейчик С.С.

¹ – БГПУ имени Максима Танка, ул. Советская, 18,

² – ИФТТП НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 17.

Огромный интерес к манганитам РЗЭ вызван тем, что спектр их физических свойств оказался необычайно широким и не поддающимся интерпретации в рамках одной теоретической модели.

В частности, при сохранении перовскитной структуры в качестве основной, манганиты РЗЭ обладают рядом структурных модификаций: ромбической (O и O' - орторомбической), ромбоэдрической, тетрагональной и кубической. Это обстоятельство существенным образом влияет на проявление манганитами РЗЭ разнообразных физических свойств, сочетающихся в одном образце. Существование широкого спектра физических свойств связывается с наличием дефектов структуры: ионов замещения ($\text{R}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+}$), катионных вакансий ионов А и В, кислородных вакансий. Химическую формулу для манганитов РЗЭ в общем виде можно записать в виде:



$\Delta 1$ – концентрация вакансий по РЗЭ,

$\Delta 2$ – концентрация вакансий по марганцу,

$\Delta 3$ – концентрация вакансий по кислороду,

y – концентрация катионов Mn^{4+} .

Условие электронейтральности для такого состава запишется в виде:

$$y = 3\Delta 1 + 3\Delta 2 - 2\Delta 3 + x \quad (2)$$

Из (2) следует, что замещение редкоземельного элемента R ионом кальция приводит к образованию одного катиона Mn^{4+} , а при создании катионных вакансий по лантану и марганцу – по три катиона Mn^{4+} на каждую вакансию. С другой стороны, создание кислородных вакансий приводит к уменьшению числа катионов Mn^{4+} на 2 на каждую вакансию. Таким образом, манипулируя катионными и анионными вакансиями, можно варьировать концентрацией катионов Mn^{4+} и изменять тем самым отношение $K_{\text{Mn}^{3+}} / K_{\text{Mn}^{4+}}$. Это, в свою очередь, влияет на физические свойства манганитов РЗЭ и их кристаллическую структуру.

Одновременно в манганите могут присутствовать либо только катионные вакансии, либо сочетание вакансий одного вида катионов и вакансий по кислороду. Избыток кислорода в манганитах мы не рассматриваем, так как он эквивалентен катионным вакансиям равных концентраций.

Следует отметить, что между катионными и анионными вакансиями существует важное различие: первые фиксированы в кристаллической структуре в том смысле, что их концентрация в синтезированном образце неизменна, можно лишь изменять их положение в кристалле за счет диффузионных процессов, если его состояние неравновесно. Кислородные же вакансии более подвижны, кислород может перемещаться через ближайшие вакансии при термической обработке. Более того, кислород из внешней среды может внедряться в поверхностные вакансии и диффундировать внутрь манганита.

Из сказанного следует, что концентрацию кислорода (кислородных вакансий) можно изменять, что является инструментом для изменения физических свойств манганитов РЗЭ при технологической обработке синтезированного образца.

Целью данной работы является изучение закономерностей формирования и изменения структурных и магнитных свойств замещенных манганитов РЗЭ в зависимости от состава и концентрации кислородных вакансий.

Для этого было синтезировано 4 состава манганитов, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

| № образца | Химический состав | | Удельная намагниченность σ , Ам ³ /кг | | x | T _c , К |
|-----------|--|--|---|-----------|-------|--------------------|
| | Исходный | Реализованный | Исходная | Эксперим. | | |
| 1 | $La_7^{3+}Ca_5^{2+}Mn_9^{3+}Mn_3^{4+}O_{35} =$ $= La_1^{3+}Ca_3^{2+}Mn_3^{3+}$ $Mn_1^{4+}O_{11} +$ $+2La_3^{3+}Ca_1^{2+}Mn_3^{3+}$ $Mn_1^{4+}O_{12}$ | $La_7^{3+}Ca_5^{2+}Mn_9^{3+}Mn_3^{4+}O_{35+x} =$ $= (1-x)La_1^{3+}Ca_3^{2+}Mn_3^{3+}$ $Mn_1^{4+}O_{11} + xLa_1^{3+}Ca_3^{2+}Mn_1^{3+}$ $Mn_3^{4+}O_{12}$ $+ 2La_3^{3+}Ca_1^{2+}Mn_3^{3+}Mn_1^{4+}O_{12}$ | 104,3 | 79 | 0,718 | 270 |
| 2 | $La_5^{3+}Ca_7^{2+}Mn_9^{3+}Mn_3^{4+}O_{34} =$ $La_1^{3+}Ca_3^{2+}Mn_9^{3+}Mn_3^{4+}O_{12} +$ $+2La_2^{3+}Ca_2^{2+}Mn_4^{3+}O_{11}$ | $La_5^{3+}Ca_7^{2+}Mn_9^{3+}Mn_3^{4+}O_{34+x} =$ $(2-x)La_2^{3+}Ca_2^{2+}Mn_4^{3+}O_{11} +$ $+xLa_2^{3+}Ca_2^{2+}Mn_2^{3+}Mn_2^{4+}$ $O_{12} +$ $+ La_1^{3+}Ca_3^{2+}Mn_1^{3+}Mn_3^{4+}O_{12}$ | ~ 0 | 9,6 | 0.303 | 295 |
| 3 | $La_1^{3+}Ca_3^{2+}Mn_3^{3+}Mn_1^{4+}O_{11}$ | $La_1^{3+}Ca_3^{2+}Mn_3^{3+}Mn_1^{4+}O_{11+x} =$ $(1-x)La_1^{3+}Ca_3^{2+}Mn_3^{3+}$ $Mn_1^{4+}O_{11} +$ $+xLa_1^{3+}Ca_3^{2+}Mn_1^{3+}Mn_3^{4+}O_{12}$ | 127,9 | 5,6 | 0,958 | 286 |
| 4 | $La_2^{3+}Ca_2^{2+}Mn_4^{3+}O_{11}$ | $La_2^{3+}Ca_2^{2+}Mn_4^{3+}O_{11+x} =$ $(1-x)La_2^{3+}Ca_2^{2+}Mn_4^{3+}O_{11} +$ $+ xLa_2^{3+}Ca_2^{2+}Mn_2^{3+}Mn_2^{4+}O_{12}$ | ~ 0 | 52 | 0,507 | 270 |

Образцы получены обычным керамическим методом. Предварительный обжиг проводился при температуре 900⁰ С в течение 2 часов в воздушной среде. Спекание проходило при T = 1350⁰ С в течение 3 часов также в атмосфере.

Дефицит кислорода задавался отношением навесок окислов марганца Mn₂O₃ и MnO₂. В частности, для образца №3 (табл.1) дефицит кислорода Δ3 = 1, в то время как стехиометрический состав имеет кислородный индекс, равный 12. Стехиометрически заполненная ячейка содержит 20 ионов: 4 иона А, 4 иона В и 12 анионов кислорода. Состав №4 (La₂³⁺Ca₂²⁺Mn₄³⁺O₁₁) также имеет одну вакансию на элементарную ячейку. Составы №№

1, 2 имеют более сложную химическую формулу: каждый из этих составов относится к трем элементарным ячейкам, но в составе №1 имеется только одна вакансия на три ячейки, а в составе №2 – две вакансии на три ячейки. Такая ситуация имела место до синтеза образцов, т.е. после развешивания навесок. Следует заметить, что в первых трех составах соотношение катионов марганца $K_{Mn^{3+}}/K_{Mn^{4+}}$ было равно 3, что предполагало получение ферромагнитного упорядочения в этих образцах.

Результаты измерения удельной намагниченности синтезированных образцов приведены в таблице 1. Полученные результаты полностью разошлись с нашими прогнозами. Для объяснения возникшей ситуации было сделано следующие предположения:

1. Образцы окислились во время предварительного обжига. Это окисление в наибольшей степени сказалось на образцах №3 и №4.
2. Стехиометрическая компонента не подверглась существенному окислению, что следует из предыдущих исследований [1].

Как следствие, пришлось предположить, что в процессе синтеза активно окислялась анион-дефицитная составляющая манганитов.

Нами была предложена гипотеза, что формирование стехиометрической фазы и анион-дефицитной шло параллельно, но так как предварительный обжиг проходил в атмосфере воздуха, то анион-дефицитная фаза подверглась окислению и часть ее перешла в стехиометрическую. Это видно на примере для образца №3 (табл.1) . Приведенная реализованная реакция для этого состава показывает, что ферромагнитная (анион-дефицитная) фаза в результате окисления переходит в антиферромагнитную (стехиометрическую) фазу. Т.е., исходный однофазный манганит перешел в смешанное состояние. Используя экспериментальное значение $\sigma = 5,6 \text{ Am}^3/\text{kg}$, удалось определить содержание ферромагнитной и антиферромагнитной фаз. Используя химическую формулу для реализованного продукта и известную формулу для расчета удельной намагниченности

$$\sigma = n_B \cdot 5585/M_{\Sigma}, \quad (3)$$

где n_B – магнитный момент элементарной ячейки, M_{Σ} - суммарная молярная масса образца, можно определить концентрацию x , полагая, что n_B афм не дает вклада в удельную намагниченность всего образца в магнитном поле напряженностью 9 кЭ.

$$\sigma_{\text{фм}} = \frac{(1-x)15 \cdot 5585}{654,8851 + 15,9994x} = 5,6 \frac{\text{A} \cdot \text{m}^3}{\text{kg}}, \text{ где} \quad (4)$$

$$(1-x)15 = n_B$$

$$654,8851 + 15,9994x = M_{\Sigma}$$

В итоге расчета получаем, что $x = 0,958$, т.е., доля антиферромагнитной фазы составляет 95,8%. Аналогичные расчеты проведены и для других составов (табл.1)

Следует отметить, что температура Кюри T_c для всех образцов близка к 0°C , что является важным результатом с точки зрения практического применения.

Кристаллоструктурные исследования показали, что все образцы имеют О - орторомбическую структуру. Усредненные по составу параметры кристаллической решетки близки друг к другу.

В заключение отметим, что из результатов данной работы следует необходимость проведения предварительного обжига при равновесных условиях, чтобы избежать неконтролируемого окисления образцов. Использование рассмотренного метода разделения магнитных и антиферромагнитных фаз дает возможность выяснения деталей процесса фазового расслоения в случае возникновения КМС.