

УДК 538.91+538.955+537.311.3

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАНГАНИТОВ, ДОПИРОВАННЫХ ПАРАМИ КАТИОНОВ (Fe, Zn), (Fe, Co), (Fe, Mg)

© 2024 г. А. Г. Баделин<sup>1</sup>\*, В. К. Карпасюк<sup>1</sup>, С. Х. Эстемирова<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Астраханский государственный университет имени В.Н. Татищева», Астрахань, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: alexey\_badelin@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Установлено влияние электронной конфигурации ионов  $[Zn^{2+}(3d^{10}), Co^{2+}(3d^7), Co^{3+}(3d^6), Mg^{2+}(2p^6)]$ , замещающих марганец в La-Sr манганитах, на параметры кристаллической решетки, намагниченность, точку Кюри, переход полупроводник-металл и магнитосопротивление образцов. Состав с кобальтом в состоянии  $Co^{3+}(3d^6)$  имеет наиболее высокие значения магнитных параметров, а Mg-содержащий манганит — самые низкие значения, но проявляет максимальную абсолютную величину магнитосопротивления.

*Ключевые слова:* замещающие марганец ионы, электронные конфигурации, неоднородности, намагниченность, точка Кюри, переход металл-полупроводник, магнитосопротивление

DOI: 10.31857/S0367676524070244, EDN: OZANIN

### ВВЕДЕНИЕ

Манганиты с перовскитоподобной структурой могут характеризоваться сочетанием нескольких важных прикладных параметров, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных многофункциональных материалы [1–4]. Продолжаются исследования влияния состава на структуру и свойства манганитов различных систем [5–15], в т. ч. роли ионов, замещающих марганец.

Были изучены составы с замещением марганца кобальтом [8–11] и железом [12–15]. Рассмотрены различные механизмы компенсации заряда при взаимодействии ионов марганца с ионами кобальта, при этом обнаружено, что кобальт может находиться в различных зарядовых состояниях в зависимости от катионного состава и содержания кислорода. Железо в манганитах обычно находится в состоянии  $Fe^{3+}$  и замещает ион  $Mn^{3+}$ , но не участвует в двойном обменном взаимодействии.

Следует отметить, что конфигурация электронных оболочек заместителей марганца, а не только их размерное несоответствие, играет важную роль в формировании электромагнитных параметров многокомпонентных манганитов [16].

Проводятся также фундаментальные исследования применимости различных теоретических подходов

к описанию свойств замещенных манганитов [17, 18], например соответствия моделей проводимости экспериментальным данным [18, 19].

Целью данной работы является установление влияния электронной конфигурации ионов, замещающих марганец, на параметры кристаллической решетки, намагниченность, точку Кюри, переход полупроводник-металл и магнитосопротивление в манганитах с парным замещением  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.05}Me_{0.05}O_3$  ( $Me = Zn, Co, Mg$ ). В этой системе марганец замещается комбинациями иона железа  $Fe^{3+}(3d^5)$  с ионами различной конфигурации:  $Zn^{2+}(3d^{10})$ ,  $Co^{2+}(3d^7)$  или  $Co^{3+}(3d^6)$ ,  $Mg^{2+}(2p^6)$ . Радиусы ионов  $Fe^{3+}$  (0.645 Å) и  $Mn^{3+}$  (0.645 Å) совпадают. Ионы цинка и магния имеют очень близкие значения ионных радиусов: 0.74 Å и 0.72 Å соответственно [20]. Это дает возможность изучать роль электронной конфигурации ионов в наиболее чистом виде, поскольку в указанных условиях решеточные эффекты практически отсутствуют. Радиусы ионов  $Co^{2+}$  и  $Co^{3+}$  составляют 0.745 Å и 0.61 Å [20]. Соответственно, объемы элементарных ячеек образцов, содержащих кобальт в состояниях  $Co^{2+}(3d^7)$  или  $Co^{3+}(3d^6)$ , должны существенно отличаться.

Содержание стронция выбрано в области заведомо ромбоэдрической ферромагнитной металлической фазы с высокой точкой Кюри, установленной для La-Sr системы манганитов [21].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были выполнены на поликристаллических образцах, синтезированных по обычной керамической технологии. Исходные компоненты (высушенные порошки  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ), взятые в соответствующих стехиометрических соотношениях, были подвергнуты совместному измельчению и перемешиванию (с добавлением этанола) в шаровой мельнице в течение 4 ч. Высушенную и брикетированную смесь предварительно обожгли при 1273 К в течение 4 ч. За этой операцией последовали повторный помол в течение 10 ч, сушка, введение связующего (поливинилового спирта), грануляция, прессование образцов и выжигание связующего. Окончательное спекание было выполнено на воздухе при 1520 К, продолжительность изотермической выдержки составляла 10 ч. Образцы охлаждались вместе с печью.

Фазовый состав и параметры элементарной ячейки определяли по порошковым рентгенограммам, снятым на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре.

Удельную намагниченность ( $\sigma$ ) измеряли баллистическим методом в постоянном магнитном поле 5.6 кЭ. Температурную зависимость магнитной проницаемости  $\mu(T)$  измеряли на частоте 99.9 кГц, а точку Кюри ( $T_C$ ) определяли как температуру, соответствующую максимуму  $|\text{d}\mu/\text{d}T|$ .

Электрические характеристики измеряли с помощью контактов, изготовленных из самозатвердевающей металлоорганической смеси, содержащей 99 % серебра. Температуру перехода металл-полупроводник ( $T_{ms}$ ) определяли по пику температурной зависимости сопротивления. Измерения магнитосопротивления  $[MR = (R(H) - R(0))/R(H)]$  проводили в магнитном поле напряженностью  $H = 9.2$  кЭ.

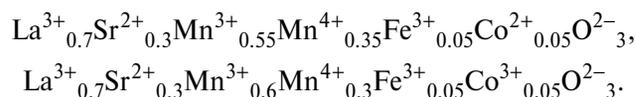
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все синтезированные манганиты однофазны и имеют ромбоэдрическую структуру; содержание примесей составляет менее одного процента. Параметры кристаллической решетки и электромагнитные характеристики приведены в табл. 1.

Величина  $c/a$ , связанная с соотношением ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействий, практически одинакова во всех составах.

Соотношение объемов элементарных ячеек образцов, содержащих ионы цинка и магния, соответствует различию их ионных радиусов. Объем элементарной ячейки кобальт-замещенного манганита значительно меньше, хотя радиус иона  $\text{Co}^{2+}$  больше радиусов ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В то же время, параметры  $\sigma$ ,  $T_C$ ,  $T_{ms}$  Co-замещенного манганита имеют самые высокие значения. Эти факты указывают на присутствие ионов трехвалентного кобальта  $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ ).

Действительно, структурные формулы манганита с учетом процессов компенсации заряда в случаях, когда кобальт находится в состояниях  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Co}^{3+}$ , имеют следующий вид:



Разность между ионными радиусами  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  составляет  $-0.135$  Å, а разность между радиусами ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  составляет  $+0.115$  Å [20]. Спиновые магнитные моменты ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  равны  $3 \mu_B$ , ионы  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  имеют моменты, равные  $4 \mu_B$ . Таким образом, в результате перехода  $\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$  объем элементарной ячейки должен уменьшиться, а магнитные параметры могут увеличиться, если, конечно, ионы  $\text{Co}^{3+}$  участвуют в ферромагнитном упорядочении рассматриваемой ионной системы, физический механизм которого не выяснен. Указанный переход энергетически выгоден, так как разность между третьим и вторым потенциалами ионизации кобальта составляет 16.4 эВ, а разность между четвертым и третьим потенциалами ионизации марганца равна 17.5 эВ [22].

На рис. 1 и 2 представлены зависимости магнитной проницаемости и сопротивления манганитов от температуры, по которым были определены значения  $T_C$  и  $T_{ms}$ , приведенные в табл. 1.

Как можно заметить из рис. 1 и 2, а также табл. 1, (Fe, Mg)-замещенный манганит имеет самый широкий температурный интервал магнитных фазовых переходов, самые низкие значения намагниченности, точки Кюри и температуры перехода полупроводник-металл. Минимальное сопротивление в исследованном интервале температур имеет (Fe, Co)-замещенный образец (рис. 2).

Уширение магнитного фазового перехода и наличие дополнительных пиков на температурных зависимостях  $\text{d}\mu/\text{d}T$  (рис. 1) обусловлено наличием микронеоднородностей (кластеров) с различными

**Таблица 1.** Параметры решетки ( $a$ ,  $c$ ), объем элементарной ячейки ( $V$ ), удельная намагниченность при 80 К, точка Кюри и температура перехода полупроводник—металл

Составы	$a$ , Å	$c$ , Å	$c/a$	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\sigma$ , Гс · см <sup>3</sup> · Г <sup>-1</sup>	$T_C$ , К	$T_{ms}$ , К
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_3$	5,506	13,349	2,424	350,457	80	249	188
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	5,503	13,343	2,425	349,931	133	265	254
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	5,503	13,349	2,426	350,141	46	247	144

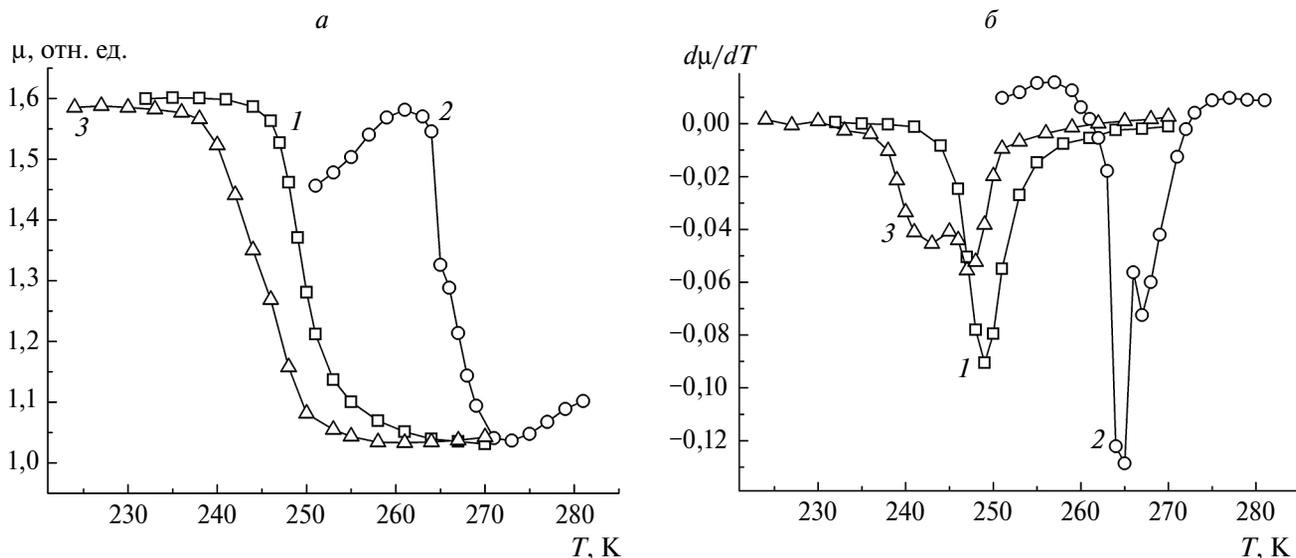


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной проницаемости (а) и производной  $d\mu/dT$  (б) манганитов, содержащих (Fe, Zn) — 1, (Fe, Co) — 2, (Fe, Mg) — 3.

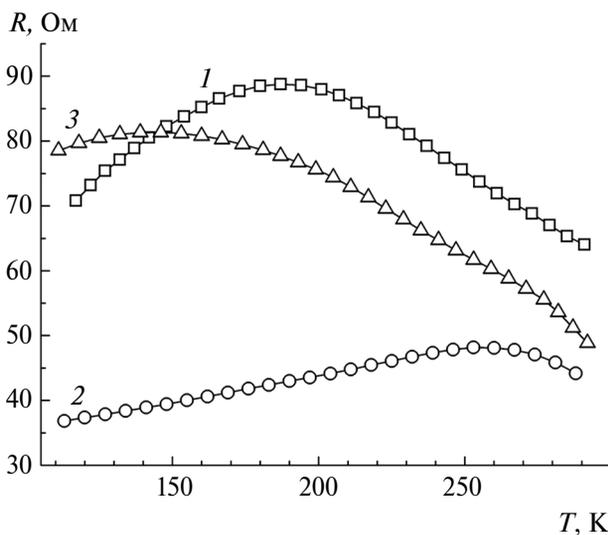


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления манганитов, содержащих (Fe, Zn) — 1, (Fe, Co) — 2, (Fe, Mg) — 3.

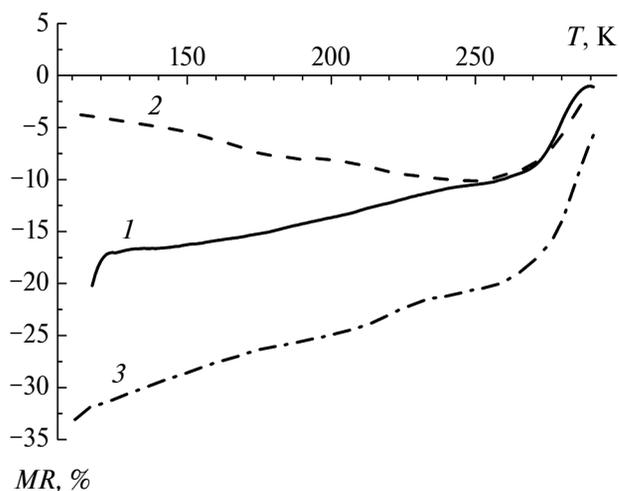


Рис. 3. Температурные зависимости магнитосопротивления манганитов, содержащих (Fe, Zn) — 1, (Fe, Co) — 2, (Fe, Mg) — 3.

свойствами [16]. (Fe, Zn)-замещенные образцы можно считать наиболее однородными.

Магнитная проницаемость Co-содержащего манганита в зависимости от температуры имеет четко выраженный максимум вблизи 260 К (рис. 1), что может быть связано с существованием при низких температурах локального упорядочения ионов в различных спиновых состояниях и конкурирующими взаимодействиями [10, 23]. В этом же интервале температур наблюдается максимум модуля магнитосопротивления этого манганита (рис. 3), что объясняется теми же причинами.

В остальных образцах  $|MR|$  увеличивается с понижением температуры, что обычно связано

с туннелированием спин-поляризованных носителей заряда через границы зерен или между ферромагнитными кластерами. Максимальная абсолютная величина магнитосопротивления достигает 33% при 110 К в Mg-содержащем манганите.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследованы и сопоставлены параметры кристаллической решетки и электромагнитные характеристики манганитов в системе  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}(Fe_{0.5}Me_{0.5})_{0.1}O_3$  (Me = Zn, Co, Mg) в зависимости от конфигурации электронных оболочек замещающих марганец ионов:  $Zn^{2+}(3d^{10})$ ,  $Co^{2+}(3d^7)$  или  $Co^{3+}(3d^6)$ ,  $Mg^{2+}(2p^6)$ .

Обнаружено, что намагниченность (Fe, Co)-замещенного манганита почти в 1.7 раза выше намагниченности цинксодержащего, а объем элементарной ячейки меньше. Магнитная проницаемость и модуль магнитосопротивления этого манганита в зависимости от температуры имеют максимумы вблизи 260 К, что объясняется существованием при низких температурах локального упорядочения ионов в различных спиновых состояниях, связанных с переходом  $\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$ . Анализ полученных данных свидетельствует о том, что кобальт находится в состоянии  $\text{Co}^{3+}(3d^6)$  и участвует в ферромагнитном упорядочении рассматриваемой системы.

Соотношение объемов элементарных ячеек образцов, содержащих ионы  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , соответствует различию их ионных радиусов.

В (Fe, Zn)- и (Fe, Mg)-замещенных образцах  $|MR|$  увеличивается с понижением температуры, что обусловлено туннелированием спин-поляризованных носителей заряда через границы зерен и между ферромагнитными кластерами.

Манганит, содержащий ионы  $\text{Mg}^{2+}(2p^6)$ , имеет самые широкие температурные интервалы магнитного и электрического фазовых переходов, самые низкие значения намагниченности, точки Кюри и температуры перехода полупроводник-металл. Такие особенности свойств связаны с неоднородным распределением ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  вследствие различия их зарядов, электронных конфигураций и радиусов, влиянием экранирования ионов  $\text{Mn}^{4+}$  ионами магния.

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект № 23-22-10005).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Устинов В.В. // УФН. 2018. Т. 188. № 8. С. 801; *Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V.* // Phys. Usp. 2018. V. 61. No. 8. P. 719.
2. Belich N., Udalova N., Semenova A. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. Art. No. 550625.
3. Krichene A., Boujelben W. // J. Supercond. Nov. Magn. 2022. V. 35. P. 2609.
4. Россоленко А.Н., Тулина Н.А., Шмытько И.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 541; *Rosolenko A.N., Tulina N.A., Shmytko I.M. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 468.
5. Волков Д.В., Назаренко А.В., Шилкина Л.А., Вербенко И.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1248; *Volkov D.V., Nazarenko A.V., Shilkina L.A., Verbenko I.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1288.
6. Баделин А.Г., Державин И.М., Карпасюк В.К., Эстемирова С.Х. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 396; *Badelin A.G., Derzhavin I.M., Karpasyuk V.K., Estemirova S. Kh.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 343.
7. Kumar D., Singh A.K. // J. Phys. Chem. Solids. 2023. V. 176. Art. No. 111253.
8. Sudakshina B., Suneesh M.V., Arun B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 548. Art. No. 168980.
9. Zdiri F., Alonso J.M., Mnasri T. et al. // Materials. 2023. V. 16. No. 4. Art. No. 1573.
10. Jia R.R., Yu Q.Y., Zhang J.C. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 150. Art. No. 042079.
11. Reshmi C.P., Pillai S.S., Vasundhara M. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. Art. No. 033904.
12. V'yunov O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I., Yanchevskii O.Z. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. No. 13–15. P. 3919.
13. Barandiaran J.M., Greneche J.M., Hernandez T. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2002. V. 14. No. 47. P. 12563.
14. Sedykh V.D., Zver'kova I.I., Shekhtman V.S. et al. // Phys. Solid State. 2010. V. 52. No. 3. P. 591.
15. Ahn K.H., Wu X.W., Liu K., Chien C.L. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No. 21. P. 15299.
16. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M. et al. // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. V. 10. No. 21. Art. No. 42746.
17. Wang J., Fan J., Liu F. et al. // Chem. Phys. Lett. 2022. V. 807. No. 21. Art. No. 140119.
18. Hizi W., Rahmouni H., Khirouni K., Dhahri E. // J. Alloys Compd. 2023. V. 957. Art. No. 170418.
19. Гамзатов А.Г., Гудин С.А., Арсланов Т.Р. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 3–4 (2). С. 218; *Gamzatov A.G., Gudin S.A., Arslanov T.R. et al.* // JETP Lett. 2022. V. 115. No. 4. P. 190.
20. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.
21. Dagotto E., Hotta T., Moreo A. // Phys. Reports. 2001. V. 344. P. 1.
22. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник. Москва: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
23. Goodenough J.B. Magnetism and the chemical bond. New York: Wiley Interscience, 1963. 394 p.

## Comparative study of the structure and electromagnetic characteristics of manganites doped with cation pairs (Fe, Zn), (Fe, Co), (Fe, Mg)

A. G. Badelin<sup>1, \*</sup>, V. K. Karpasyuk<sup>1</sup>, S. Kh. Estemirova<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>*Astrakhan State University, Astrakhan, 414000, Russia*

<sup>2</sup>*Institute for Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620000, Russia*

\**e-mail: alexey\_badelin@mail.ru*

The influence of the configuration of ions [ $\text{Zn}^{2+}(3d^{10})$ ,  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ ,  $\text{Co}^{3+}(3d^6)$ ,  $\text{Mg}^{2+}(2p^6)$ ] replacing manganese in La-Sr manganites on crystal lattice parameters, magnetization, Curie point, semiconductor-metal transition and magnetoresistance has been established. The composition with cobalt in the state of  $\text{Co}^{3+}(3d^6)$  has the highest values of magnetic parameters, and Mg-containing manganite has the lowest values, but it exhibits the maximum magnitude of magnetoresistance.

*Keywords:* manganese-substituting ions, electronic configurations, inhomogeneities, magnetization, Curie point, metal-semiconductor transition, magnetoresistance