

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
( Н И У « Б е л Г У » )

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

**Кафедра** теоретической и математической физики

ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТКА ЖЕЛЕЗА НА ЗАРЯДОВОЕ И ОРБИТАЛЬНОЕ  
УПОРЯДОЧЕНИЕ В  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

**Диссертация на соискание академической степени магистра**

Направление подготовки **03.04.02 Физика**,  
программа "**Физика конденсированного состояния**"

**Погребняк Михаил Александрович**

Научный руководитель

Д.физ.-мат.н., проф. Захвалинский В. С.

Рецензент

Д.физ.-мат.н., проф. Липницкий А. Г.

БЕЛГОРОД 2016

Оглавление	
Введение.....	3
Глава 1.....	6
Получение и свойства манганитов перовскитов .....	6
1.1. Структура.....	6
1.2. Технологии получения.....	10
1.3. Колоссальное магнитосопротивление .....	12
1.4. Прыжковая проводимость .....	15
1.5. Магнитные свойства .....	20
Выводы к первой главе .....	25
Глава 2.....	26
Методика эксперимента.....	26
2.1. Технология получения образцов .....	26
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .....	26
2.2. Исследование фазового состава .....	26
2.3. Методика исследования .....	27
2.4. Описание эксперимента .....	27
2.5. Результаты эксперимента .....	28
Глава 3.....	29
Обработка результатов измерений .....	29
3.1. Методы расчётов .....	29
3.2. Результаты расчётов.....	30
Заключение.....	32
Список литературы .....	34

# Введение

В настоящее время активно проводятся исследования неупорядоченных систем, одним из примеров которых являются легированные полупроводники, прочно занимающие одно из центральных мест в современной физике конденсированного состояния и служащие популярной основой для экспериментальных и теоретических работ вот уже несколько лет [1].

Сложнооксидные соединения со структурой  $RVO_3$ , включающей редкоземельный элемент  $R$  и переходный металл  $V$ , обладают прекрасным сочетанием свойств, которыми легко управлять при помощи целенаправленного легирования. Это обеспечивает им широкое применение в науке и технике [2].

Основной интерес к этим соединениям прикован в связи с тем, что в них наблюдается эффект колоссального магнитосопротивления (КМС), который заключается в том, что при помещении образцов в магнитное поле их сопротивление способно изменяться на несколько порядков. Интересно, что в таких соединениях действуют зависимости между легированием, электропроводностью и ферромагнетизмом. Ферромагнетизм при этом можно получить в исходно диэлектрических соединениях легированием. Манганитам присуща внутренняя негомогенность, обуславливающая разнообразные виды фазового расслоения. Отсюда — наличие фазовых диаграмм, на которых наблюдается разнообразие фаз с необычным спиновым, зарядовым, решеточным и орбитальным упорядочением и цепочки фазовых переходов в зависимости от концентрации легирующего элемента, изменения температуры и приложения внешнего магнитного поля [3].

В качестве примера можно привести соединения типа  $La_{1-x}A_xMnO_3$ , где  $A$  — двухвалентный элемент. При изменении концентрации  $x$  элемента  $A$  в широких пределах от 0 до 1 можно наблюдать резкие изменения магнитных свойств: система будет проходить через цепочку фазовых переходов и при этом будут изменяться магнитное, структурное и электронное упорядочения. При этом КМС будет наблюдаться в том интервале концентраций  $x$ , где имеется ферромагнитная металлическая фаза. Максимальный эффект колоссального магнитосопротивления будет проявляться в окрестностях температуры Кюри  $T_C$  (рис. 1) [4].

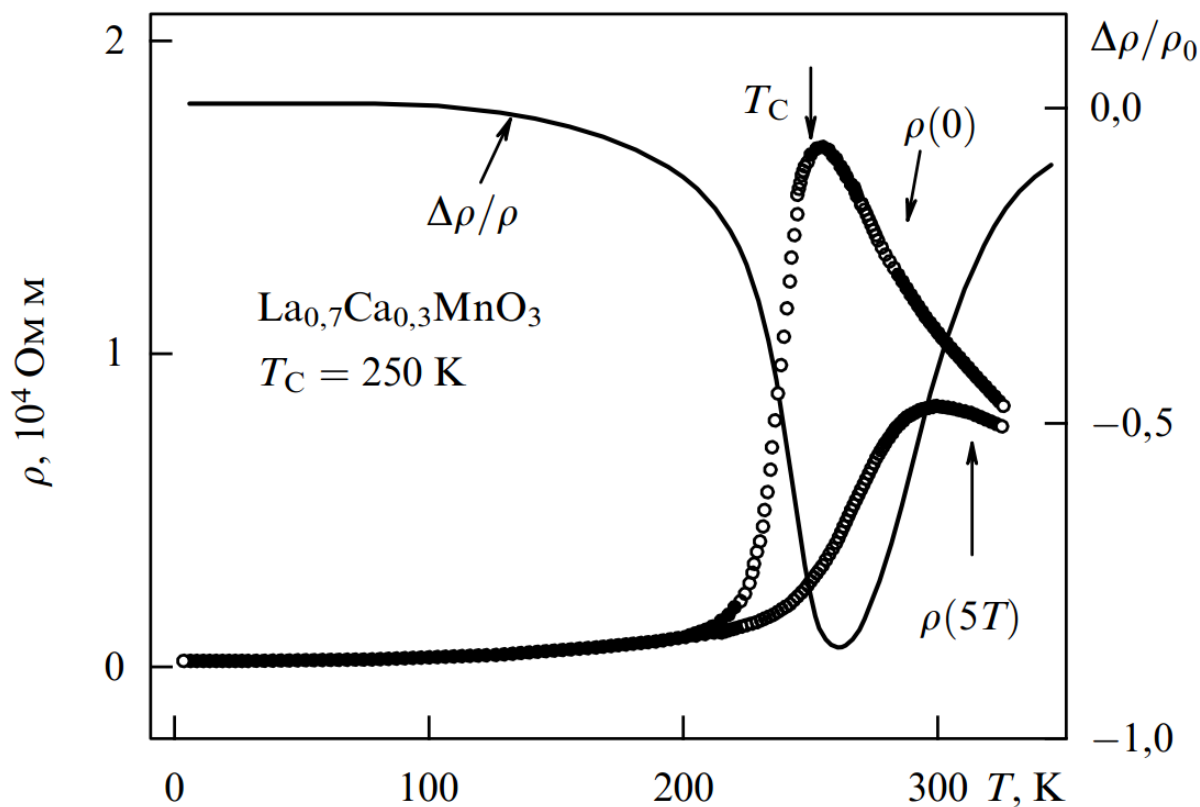


Рис. 1. Сопротивление в манганитах и его изменение под действием магнитного поля [4].

Если продолжать говорить о полезных свойствах манганитов, то можно выделить появление металлической ферромагнитной фазы в определённых интервалах концентрации двухвалентного элемента.

Характерной чертой манганитов перовскитов, а также иных соединений, которые обладают КМС, является наличие ионов марганца смешанной валентности  $\text{Mn}^{3+/4+}$ , которое обусловлено дырочным легированием. Отсюда следуют некоторые эффекты, обусловленные взаимодействием между ионами  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$  в области ферромагнитного двойного обмена, антиферромагнитным суперобменным взаимодействием между ионами  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$ , а также локальными Ян-Теллеровскими искажениями, из-за которых образуются малые поляроны. Однако этих явлений недостаточно для полного объяснения эффекта КМС. Поэтому необходимо более глубоко разбираться в микроскопических свойствах таких материалов, что обусловило большое количество экспериментальных и теоретических исследований. В итоге была обнаружена связь свойств манганитов с фазовым расслоением, а

также с спиновым, зарядовым упорядочениями и упорядочением орбитальных степеней свободы [5, 6].

Манганиты перовскиты обладают сложной микроструктурой и химическим составом, что создаёт определённые трудности с оптимизацией их параметров для прикладных целей, частично эти трудности заключаются в определении механизмов переноса носителей заряда. Поэтому изучение электрофизических свойств полупроводников и полупроводниковых структур в зависимости от микроструктуры сохраняет актуальность [7]. Это также дополняется тем, что, несмотря на большое количество исследований, механизмы влияния кристаллической (спиновой, зарядовой и фазовой) структуры на магнитные и транспортные свойства, присущие манганитам, все еще являются предметом обсуждения [8].

Подводя итог, можно сформулировать цель и основные задачи, которые ставятся в этой работе. К ним относятся получение зависимостей удельного сопротивления от температуры образцов  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ , а затем расчет и анализ параметров, характеризующих механизмы электропроводности в них.

# Глава 1

## Получение и свойства манганитов перовскитов

### 1.1. Структура

В настоящее время наиболее широкому изучению подвергаются соединения, которые содержат в основе своей структуры октаэдры  $VX_6$ , которые объединены различными способами и содержат в промежутках катионы. К таким октаэдрическим структурам относятся перовскиты и родственные им материалы.

Наиболее распространены кристаллы типа  $ABX_3$ , имеющие структуру перовскита в виде трёхмерного каркаса из октаэдров  $VX_6$ , пустоты которого заняты крупными катионами А. При этом семейство кристаллов не ограничено правильными структурами и обогащается разнообразными типами искажённых структур. Искажения в основном вызваны нарушением положения ионов, такими как полярные, ротационные и Ян-Теллеровские смещения. К этой группе относятся некоторые высокотемпературные сверхпроводники. Соединения, в структурах которых наблюдается наличие каркасов, подобных названным, а также слоёв или квадратных сеток из октаэдров  $VX_6$ , пирамид  $VX_5$  и квадратов  $VX_4$ , принято также причислять к перовскитоподобным.

К перовскитам также относят структуры, которые аналогичны  $LaMnO_3$  (рис. 1.1.1, а), но имеют отличный катионный состав. Общая формула может быть записана в виде  $A[BO_3]$ , где А и В, соответственно, двухзарядный и четырехзарядный катион. При этом А и В могут одновременно быть трехзарядными. В такой структуре атомы А будут дислоцированы в центрах кубических элементарных ячеек, образуя совместно с атомами В ГЦК решетку. Получится, что атом А будет окружен 12 атомами кислорода, а атом В окажется в центре октаэдра в окружении шести атомов кислорода. Такому расположению соответствуют дебаевские радиусы экранирования, которые

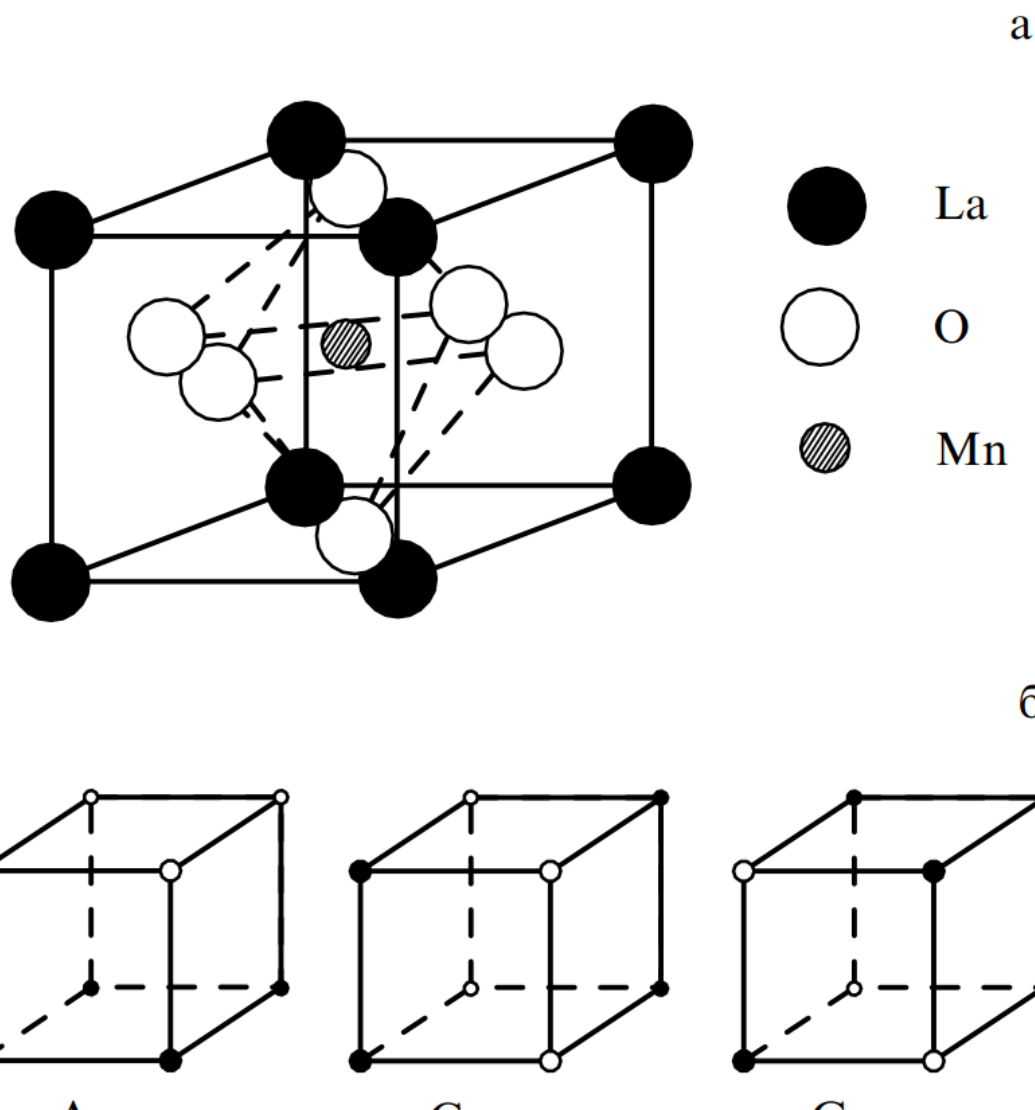


Рисунок 1.1.1. Структура типа перовскита  $ABX_3$ . Кристаллическая (а) и магнитная (б) [4].

для атомов А (двухзарядных) пропорциональны  $r_{DZnS}$ , а для атомов В (четырёхзарядных) —  $r_{DNaCl}$  [12].

Отличительной чертой сложных оксидов, имеющих общие формулы  $ABO_3$  и  $A_2BO_4$  (А – редкоземельный элемент, В – 3d-переходный металл), является каталитическая активность, а также электромагнитные свойства, позволяющие им находить применение в различных электрохимических устройствах. Именно поэтому требуется дальнейшее этих оксидов для поиска составов с заданными свойствами. Можно легко модифицировать свойства путём частичного замещения определённого атома в подрешетках.

Существует большое число разнообразных перовскитов, принадлежащих типу  $ABO_3$ . При этом их можно видоизменять, изменяя

редкоземельный элемент (La, Pr, Nd) или состав раствора. Таким образом, количество всевозможных сочетаний становится поистине огромным. Стоит добавить, что даже нелегированные сложные оксиды способны иметь различные свойства. В качестве примера можно привести  $\text{LaTiO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ , которые являются антиферромагнитными диэлектриками, а  $\text{LaNiO}_3$  и  $\text{LaCuO}_3$  — парамагнитными металлами. Можно сделать вывод, что к важнейшим характеристикам, определяющим свойства оксида, необходимо отнести химический состав и, в особенности, количество электронов в частично заполненной 3d-оболочке переходного металла.

Перовскиты обладают многоуровневой структурой (рис. 1.1.2). Формулой её можно обозначить в виде  $(R, A)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_3$ , в которой n-слойные Mn – O уровни формируют изолированный стандартный блок. При  $n \rightarrow \infty$  такое строение соответствует структуре перовскита. При этом подобная структура крайне устойчива к химической модификации в подрешётке атомов A и с лёгкостью переносит процедуру легирования носителями. Стабильность кристаллической структуры перовскита характеризуется фактором толерантности Гольдшмидта. Его можно обозначать через радиусы ионов –

$$f_{tol} = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_R + r_O)} \quad (1.1.1),$$

или через расстояния между атомами в решётке –

$$f_{tol} = \frac{r_{A-O}}{\sqrt{2}r_{M-O}} \quad (1.1.2).$$

В обоих случаях фактор толерантности имеет простой геометрический смысл — количественное описание величины несоответствия решётки идеальной кубической структуре, для которой  $f_{tol} = 1$ . Любые смещения октаэдров провоцируют понижение пространственной группы, но знание  $f_{tol}$  даёт возможность судить о типе средней по кристаллу деформации и даже рассчитывать её величину. Особенно полезен фактор толерантности бывает при изучении слоистых манганитов, так как он позволяет оценивать малейшие изменения в их решётках при легировании.



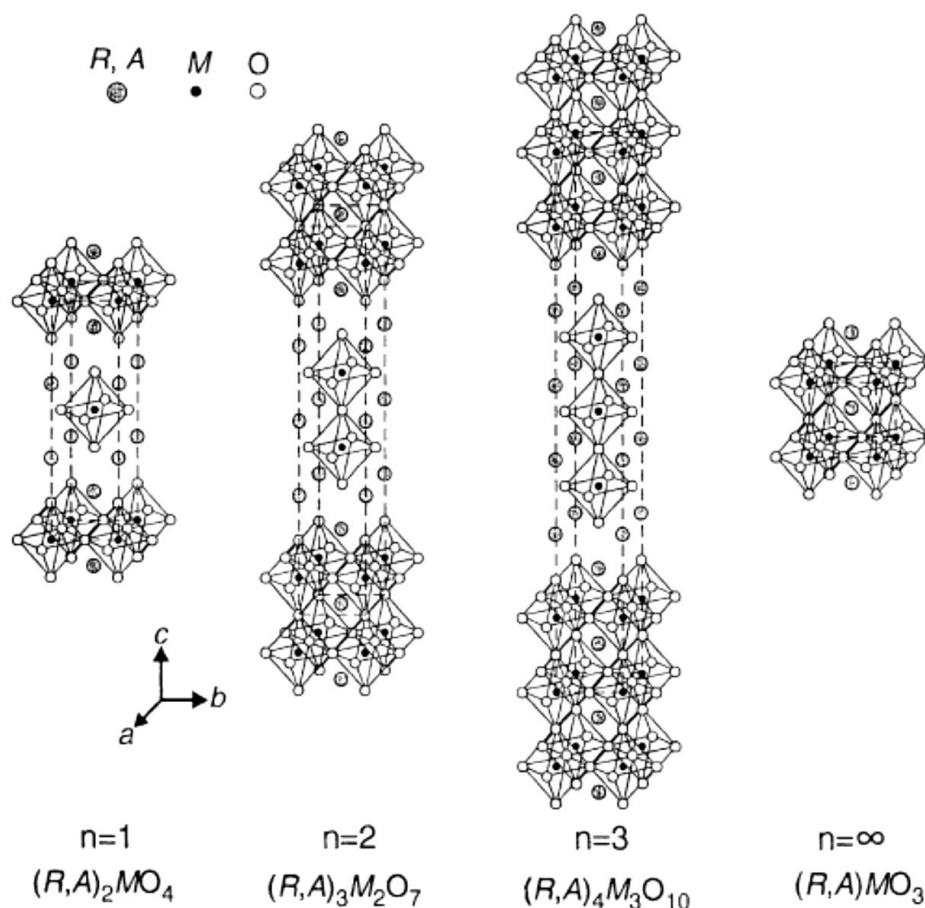


Рис. 1.1.2. Схема кристаллической структуры многоуровневых перовскитных составов [48].

К обладателям структуры перовскитов также относятся манганиты. Их общая формула  $R_{1-x}A_xMnO_3$  включает в себя трехвалентный редкоземельный элемент R (La, Nd, Y) и двухвалентный щелочноземельный элемент A (Ca, Sr, Ba). Изменения концентраций элемента A и кислорода в редкоземельных манганитах может приводить при комнатной температуре к образованию трех типов структур: моноклинной, орторомбической и ромбоэдрической. Все эти типы решёток манганитов перовскитов допускается в первом приближении считать искажённой кубической. Наиболее часто встречаются два типа искажений: взаимные повороты октаэдров  $MnO_6$  и Ян-Теллеровские деформации самих октаэдров — шести разных длин связи Mn – O. При этом они возрастают или уменьшаются в зависимости от направления и описываются выражениями  $Q_2$ - или  $Q_3$ -ян-теллеровские моды.

Ещё одной причиной, провоцирующей деформации решётки, является наличие различных упорядочений. Следует упомянуть о зарядовом упорядочении ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , магнитном упорядочении и об упорядочении легирующих элементов. Под действием всех этих факторов решётка деформируется, из-за чего возникает перекрытие электронных облаков ионов Mn и O. Как следствие, меняется связь между спинами магнитных ионов марганца и проводимость соединения.

## 1.2. Технологии получения

На сегодняшний день широко применяются методы получения керамических, плёночных и монокристалльных образцов манганитов.

Методы получения керамики требуют применение порошков, соответствующих необходимым свойствам конечного образца, и должны иметь строгий и однородный химический, фазовый и гранулометрический состав. Порошки получают двумя принципиально различными способами: измельчением исходных материалов и их конденсацией — получение твердых веществ из жидкой/газообразной фазы. Измельчение обычно производят давлением, истиранием, ударом, электроискровым методом, ультразвуковым, лазерным воздействиями, реже электромагнитными импульсами или теплоциклированием. Конденсацию же проводят различными методами осаждения из растворов, выпаривания солевых растворов, конденсации паров, осаждение из газовой фазы, разложения металлоорганических соединений, криохимическим методом и другими. Нельзя забывать, что при получении сложных оксидов часто протекают химические реакции разложения исходных веществ с последующим твердофазным синтезом фаз заданного состава. [9].

Одним из простейших способов изготовления поликристаллической керамики является *стандартный керамический метод*, который основан на повторяющемся измельчении, уплотнении и отжиге составляющих оксидов, до тех пор, пока не будет получен однофазный материал. Смесь исходных оксидов размалывают, уплотняют и отжигают при  $1200^{\circ}C$  на воздухе в течение нескольких часов. Этот алгоритм повторяют до образования однородной фазы. Температуру и состав атмосферы при заключительных отжигках можно

изменять для достижения необходимой стехиометрии. Метод основывается на твердотельной взаимной диффузии между окисными порошками, поэтому требуется использовать хорошо спрессованный порошок [10].

Другой распространённый способ — *керамический синтез*, который проводится при высоких температурах  $T > 1000^\circ\text{C}$  [11]. Он также требует частых перетираций в процессе отжига для повышения гомогенности материала при проведении твердофазных реакций. Другим вариантом улучшения однородности является *синтез под давлением*. Особенно эффективным этот способ оказывается, когда необходимо стабилизировать катионы небольшого радиуса в сравнительно больших пустотах [12].

Одним из относительно новых методов получения керамики является *золь-гель технология*, позволяющая получать образцы с интересными свойствами. Её отличие от традиционного оксидного метода в том, что в качестве исходного материала используются порошки ксерогелей. Ксерогель можно получить сушкой гелей, которые образуются при выпаривании зольей. Порошки ксерогелей являются нанодисперсными, что после термообработки положительно сказывается на структуре, которая становится более однородной, сохраняя высокую дисперсность частиц. При этом образование фазы соответствующего твердого раствора происходит уже после термообработки при  $700^\circ\text{C}$  в течение 1 часа, в то время как в керамическом методе для образования фазы необходима термообработка при  $1200 - 1300^\circ\text{C}$  в течение, как минимум, 5-6 часов. Таким образом, преимущества золь-гель технологии весьма существенны [13].

Если говорить о методах выращивания кристаллов, то широко распространена *кристаллизация из растворов в расплавах солей* [14]. Эта популярность связана с возможностью подбора для большинства материалов высокотемпературного растворителя, будь то легкоплавкий оксид или расплавленная неорганическая соль, в которых тугоплавкие соединения хорошо растворяются при температурах, которые выше температуры плавления растворителей. Это позволяет преодолевать трудности, связанные с очень высокой температурой плавления оксидов. В свою очередь, основная проблема метода состоит в наилучшем выборе растворителя. Процесс растворения проходит при температуре чуть выше температуры насыщения, а

в дальнейшем за счёт медленного охлаждения из спонтанных зародышей происходит рост кристаллов.

Порошки и тонкие плёнки возможно получать при помощи перспективного *экстракционно-пиролитического метода*, который позволяет получать гомогенные сложнооксидные материалы. Для этого в необходимых соотношениях смешиваются растворы экстрактов и подвергаются термической деструкции, которая при этом не нарушает стехиометрию. Преимуществом метода является отсутствие необходимости проходить стадию реэкстракции металлов в водную фазу, так как неорганические вещества можно получать сразу из органических растворов. К другим достоинствам данного метода можно отнести допустимость получения гомогенных промежуточных и конечных материалов, низкая себестоимость оборудования и реактивов и универсальность, позволяющая получать различные виды материалов с гибкими составами. Спектр получаемых материалов включает однородные простые и сложнооксидные материалы в виде высокодисперсных порошков и тонких пленок высокой чистоты. Зёрна получаемых материалов имеют размеры в районе 10 – 15 нм, которые увеличиваются при термообработке [15].

### 1.3. Колоссальное магнитосопротивление

*Колоссальное магнитосопротивление (КМС)* — квантовомеханический эффект, который заключается в сильной зависимости электрического сопротивления материала от величины внешнего магнитного поля. Это явление обусловило широкий научный и практический интерес к манганитам со смешанной степенью окисления [16].

КМС сводится к явлению изменения электропроводности материала при помещении его в магнитное поле. В обычных металлах этот эффект давно известен и объяснение основано на необходимости электронам в магнитном поле двигаться траекториям в форме спирали. Эффект имеет место только в достаточно сильных полях, которые способны внести заметное искривление в траекторию электрона на дистанциях свободного пробега. Как известно, длина свободного пробега равна среднему расстоянию, проходимому электроном

между двумя соударениями с атомами решетки металла. Сопротивление материала обусловлено рассеянием электронов при таких соударениях из-за изменения направления движения после столкновения. Для наблюдения КМС в металлах требуется поместить его в очень сильное магнитное поле при низких температурах. Проводимость меди при 4 К и индукции поля 10 Тл изменяется в 10 раз. Очевидно, что такие условия являются крайне жёсткими, поэтому практическое применение КМС в металлах слишком затруднено [17]. Не следует путать КМС с гигантским магнитным сопротивлением (ГМС), которое было открыто в 1988 году в многослойных пленках, которые представляют из себя композиты с ферромагнитными наночастицами, распределенными в немагнитной матрице [18].

Доступные на сегодняшний день экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что чаще всего этот эффект наблюдается в катион – замещенных системах, где существует переход от антиферромагнитного диэлектрика к ферромагнитному металлу [19]. Именно к этому классу материалов принадлежат манганиты со структурой перовскита.

Физика КМС может быть абсолютно разнообразной. В одних манганитах от увеличения температуры возможен переход из ферромагнитного металлического в парамагнитное полупроводниковое состояние. Максимум КМС, как правило, наблюдается в окрестностях температуры Кюри  $T_C$ , при этом может не совпадать с ней. Другие манганиты при довольно низкой температуре совершают переход из антиферромагнитного изолирующего в ферромагнитное металлическое состояние, а при увеличении температуры наблюдается переход в парамагнитное полупроводниковое состояние [20].

При относительно высокой температуре манганиты демонстрируют свойства парамагнетика, а их проводимость обеспечивается дырками, находящимися в области неупорядоченных спинов ионов  $Mn^{+3}$  и  $Mn^{+4}$ . При помещении манганитов во внешнее магнитное поле спины подвергаются частичному упорядочению, что повышает подвижность дырок и, следовательно, снижается сопротивление образца. Таким образом, эффект максимально проявляется именно вблизи температуры перехода в

ферромагнитное состояние  $T_C$ , когда система имеет оптимальное магнитное состояние [21].

Теоретическое объяснения эффекта колоссального магнитосопротивления строится на понятии двойного обмена. Одну из ведущих ролей в механизме КМС имеет сильное электрон-фононное взаимодействие, которое основывается на локальных Ян-Теллеровских искажениях кристаллической решётки под действием ионов  $Mn^{3+}$ . С другой стороны, свой вклад вносит косвенный антиферромагнитный обмен. Ферромагнитный двойной обмен противодействует этим двум взаимодействиям, в результате чего манганиты демонстрируют сложные электромагнитные фазовые диаграммы [21]. Теория двойного обмена описывает лишь качественную картину КМС в перовскитах. На практике магнитные и диэлектрические переходы может сопровождать изменение кристаллической структуры, что сильно осложняет построение теоретических моделей, способных описать количественные характеристики фазовых переходов [22].

Оксиды переходных металлов (Fe, Mn, Cu, Cr), которые содержат Ян-Теллеровские ионы, обладают склонностью к структурным и магнитным фазовым переходам, при которых значительно изменяются их электрические и магнитные параметры [23]. Для многих перовскитов ещё не до конца определены фазовые диаграммы, описывающие концентрации, температуры, магнитные поля. Так, например, только недавно экспериментальные исследования окончательно подтвердили электрическую и магнитную неоднородность манганитов лантана в области магнитного фазового перехода [24]. Таким образом, ФМ и АФМ области пространственно разделены и образуют домены, обогащённые и обеднённые носителями заряда. При этом в различных ферромагнитных областях векторы намагниченности разупорядочены. Под влиянием внешнего магнитного поля наблюдается переход в металлическую фазу, который сопровождается эффектом КМС. Тем не менее, даже под действием сильного магнитного поля образец не переходит полностью в ферромагнитное состояние [25].

## 1.4. Прыжковая проводимость

Вервей и Де Бур в своих работах [26, 27] впервые обратили внимание на неприменимость зонной теории к кристаллическим материалам с частично заполненной d-зоной и которые при этом не обладают металлическими свойствами. Позже к решению этой задачи присоединился Мотт [28], который изучил электрические свойства цепочки одноэлектронных атомов. Ему удалось установить, что при нулевой температуре происходит изменение атомного объема и наблюдается резкий скачок из неметаллической фазы с отсутствием свободных носителей, в металлическую с высокой плотностью последних [29, 30]. Это явление получило название прыжковой проводимости (ПП). Теперь так называется явление переноса тока за счет туннельных перескоков носителей зарядов между разными локализованными состояниями. Этот тип проводимости впервые был найден в карбиде кремния и в германии. В дальнейшем прыжковая проводимость была найдена и исследовалась в подавляющем большинстве кристаллических полупроводников. В последнее время ПП была обнаружена и в значительном числе аморфных полупроводников, где она наблюдается в более широких температурных интервалах и, таким образом, играет значительную роль.

При не слишком низких температурах проводимость большинства полупроводников обусловлена в основном присутствием примесей, которые создают локальные уровни в запрещенной зоне. Но при значительном понижении температуры в зоне проводимости падает концентрация электронов и достигает столь низких значений, что основным механизмом перемещения зарядов становятся прыжки электронов между донорами. Эти прыжки возможны благодаря небольшому перекрытию волновых функций соседних примесей. ПП невозможна без наличия свободных мест на донорных уровнях, что при низких температурах может быть достигнуто только присутствием некоторой концентрации неосновных примесей [31].

Ключевыми особенностями прыжковой проводимости являются чрезвычайно малые значения подвижности и экспоненциальная зависимость от температуры и концентрации примесей. ПП основана на туннельных перескоках электронов из одного примесного состояния в другое, которые сопровождаются фононным обменом. Также установлено, что прыжковая

электропроводность свойственна системам с локализованными электронными состояниями.

В области ПП удельная электропроводность имеет вид

$$\sigma = \sigma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{T}\right) \quad (1.4.1)$$

Индекс «3» применяется для обозначения ПП низколегированных полупроводников. Описание механизма движения электронов проводимости в кристаллах с неметаллической связью в общем случае представляет из себя сложную задачу, однако, существует две приближённые модели для предельных случаев.

*Первая модель* предназначена для использования с кристаллами, имеющими широкую зону проводимости. Наиболее хорошо она подходит для кристаллов с ковалентной связью. В этой модели электрон принимается за *квазисвободную частицу*, которая, в отличие от свободного электрона в вакууме, обладает некоторой эффективной массой, отличной от  $m_e$ . В рамках модели при малых концентрациях электронов в ЗП их поведение аналогично поведению идеального газа, отличаясь только тем, что квазисвободные электроны движутся по атомным орбиталам. В свою очередь, орбитали образуют своеобразную трехмерную сеть «туннелей», проходящих через всю кристаллическую решетку, причем движение квазисвободных электронов по «туннелям» не расходует их энергию. В случае неметаллических кристаллов с широкой зоной вследствие рассеяния на тепловых флуктуациях подвижность электронов проводимости уменьшается с температурой.

*Вторая модель* может быть применена в основном к кристаллам с ионной или сильно ковалентной связью, которые обладают узкой зоной проводимости, которая в пределе может даже принимать ширину, сопоставимую с уровнями энергии в изолированном атоме. Такая ситуация имеет место в тех случаях, когда электронные оболочки соседних атомов не перекрываются. Вследствие слабого перекрывания электронных оболочек электроны проводимости сконцентрированы на определенных ионах или атомах, несмотря на то, что эквивалентные уровни соседних ионов свободны. Объясняется такая локализация электронов тем, что избыточный заряд



поляризует окружающую среду, в результате чего ионы несколько смещаются относительно своих равновесных положений. В этом случае избыточный электрон вместе с окружающим его полем поляризации называется поляроном малого радиуса или малым поляроном, так как он поляризует небольшую область, сравнимую с размером элементарной ячейки. В случае перескока такого локализованного электрона в другой узел решётки ему необходимо преодолевать силы связи с полем поляризации, т. е. затрачивать некоторую энергию активации. Это объясняет экспоненциальную зависимость подвижности от температуры. Это прыжковый механизм движения электронов, при котором электрон проводимости основное время локализован на одном ионе (или небольшой группе ионов), обеспечивая ему отрицательный эффективный заряд.

Общее выражение для удельной электропроводности не зависит от типа проводимости и ее микроскопической природы:

$$\sigma_i = |z_i| e c_i u_i \quad (1.4.2)$$

где  $e$  – абсолютный заряд электрона,  $z_i$  – формальный заряд,  $c_i$  – концентрация,  $u_i$  – подвижность  $i$ -го носителя заряда или заряженного дефекта. Нужно заметить, что величина подвижности  $u_i$  определяется механизмом переноса заряда в данном кристаллическом соединении.

Подвижность электронного дефекта (называется также большим поляроном), который двигается по свободному или туннельному механизму, слабо зависит от температуры согласно выражению:

$$u_i = b \cdot T^p, \quad (1.4.3)$$

где  $b$  – некоторая константа, а показатель степени  $p$  меняется в интервале  $-0.5 \leq p \leq 0.5$ . В свою очередь, подвижность электронного дефекта,двигающегося по прыжковому механизму посредством переноса малого полярона, имеет экспоненциальную зависимость от температуры:

$$u_i = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (1.4.4)$$

где  $A$  – некоторая константа, а  $U$  – энергия активации перескока электрона с одного атомного узла на соседний атомный узел.

Сравнение формул (1.4.3) и (1.4.4) даёт возможность в первом приближении определить механизм переноса электронного дефекта, просто сравнив зависимости  $\ln(\sigma) = f(\ln(T))$  и  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ . Алгоритм довольно простой: на какой из зависимостей наблюдается более удовлетворительная линеаризация при соблюдении соответствующего углового коэффициента, такой скорее всего механизм движения электронного дефекта и наблюдается. Если условия соблюдены на графике первой зависимости, то механизм туннельный, если на графике второй, то прыжковый. Однако, не исключён случай, когда обе зависимости имеют приемлемый линейный характер. В этой ситуации возможен смешанный механизм переноса, когда, например, электроны переносятся по прыжковому механизму, а дырки – по квазисвободному механизму [29, 30].

Миллер и Абрахамс в 1960 году выяснили, что теория ПП сводится к вычислению эффективной электропроводности случайной сетки сопротивлений. Между каждой парой примесей  $(i, j)$  включено сопротивление

$$R_{ij} = R_{ij}^{(0)} \exp(\zeta_{ij}), \quad \zeta_{ij} = \frac{2r_{ij}}{a} + \frac{\varepsilon_{ij}}{kT}, \quad (1.4.5)$$

где  $R_{ij}^{(0)}$  – предэкспоненциальный множитель,  $r_{ij}$  – расстояние между примесями  $i$  и  $j$ ,  $\varepsilon_{ij}$  – энергия фонона, требуемого для осуществления электронного перехода,  $a$  – радиус примесного состояния. Первый член в показателе экспоненты описывает туннелирование, а второй – активацию.

Определённый интерес приковывает зависимость электропроводности от температуры. Если типичные значения активационного члена в формуле (1.4.5) малы по сравнению с туннельным членом (но не по сравнению с единицей), то температурная зависимость может быть исследована в рамках теории возмущений, которая позволяет находить поправки к порогу протекания за счет малых вариаций условия связности. В этом случае при понижении температуры активационный член приводит к тому, что электрон

прыгает не на ближайшую примесь, а на более удаленную, но с участием фонона с меньшей энергией. В этом режиме длина прыжка монотонно возрастает с понижением температуры, а энергии примесных состояний, принимающих участие в переносе заряда, прижимаются к уровню Ферми. Мотт показал, что при достаточно низких температурах

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{Mott}}{T}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (1.4.6)$$

вывод закона Мотта основан на предположении о том, что плотность состояния  $g_0$  на уровне Ферми отлична от нуля.

Исследования Эфроса и Шкловского показали, что благодаря электрон-электронному взаимодействию плотность состояний на уровне Ферми обращается в нуль по универсальному закону

$$g(\varepsilon) = \frac{3}{\pi} \frac{\kappa^3 \varepsilon^2}{e^6}, \quad (1.4.7)$$

где  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость. Вид плотности состояний в окрестности уровня Ферми не зависит от характера взаимодействия на малых расстояниях и от затравочной плотности состояний  $g_0$ . Это явление было названо «кулоновской щелью» в плотности состояний. Оно тщательным образом изучалось с помощью моделирования на ЭВМ как в России, так и за рубежом. Квадратичный характер зависимости плотности состояний от энергии приводит к тому, что вместо закона Мотта выполняется закон Шкловского-Эфроса

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{SE}}{T}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.4.8)$$

Следует отметить, тем не менее, что в реальности различить эти два механизма совсем не такая простая задача и споры в научной литературе о механизме проводимости соединений с перовскитовой структурой продолжаются десятилетиями [21].

## 1.5. Магнитные свойства

Перовскиты интересны целым рядом важных в прикладном отношении свойств, определяемых их составом и структурой соединений. Среди них способность проявлять сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические, ферромагнитные и другие свойства [32]. Перовскитоподобные оксиды демонстрируют, как крошечное изменение химического состава способно буквально переворачивать свойства от диэлектрических через полупроводниковые вплоть до свойств ионных проводников, несмотря на то, что структура и тип связи приблизительно одинаковы [33]. Обобщая, можно сказать, что среди параметров, определяющих свойства перовскитов, наиболее значимыми следует считать структурные параметры кристаллов [34].

Оксидные материалы на основе марганца тоже обладают весьма разнообразными свойствами, а фазовые диаграммы некоторых соединений кардинально меняются при незначительном изменении соотношения компонентов. Так  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  на промежутке концентраций  $0.2 \leq x \leq 0.48$  демонстрирует переход металл-диэлектрик, в то время как при других концентрациях обладает свойствами диэлектрика [35].

Оксиды из трёх компонентов  $\text{AMnO}_3$  ( $A=\text{La}, \text{Ca}, \text{Sr}$  или  $\text{Ba}$ ) представляют из себя антиферромагнетики. Однако, при переходе к четырёхкомпонентному составу типа  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , где  $0.2 \leq x \leq 0.5$ , превращаются в ферромагнетики и демонстрируют проводимость металлического типа при температурах  $T < T_C$  [10].

Теоретическое объяснение магнитных свойств замещенных манганитов в начале строилось на модели двойного обмена, в рамках которой концентрационный переход из АФМ в ФМ состояние в манганитах объясняется формированием по всему кристаллу однородной неколлинеарной магнитной структуры. Позднее Нагаев выдвинул теорию, согласно которой промежуточная магнитная фаза в манганитах представляет из себя смесь антиферромагнитных и ферромагнитных областей, что в свою очередь является следствием электронного фазового расслоения.

По мнению Гуденафа тип орбитальной структуры лежит в основе магнитных свойств манганитов. Упорядочение  $d_z^2$  орбиталей ионов  $\text{Mn}^{3+}$

является причиной стабилизации антиферромагнитной структуры А-типа, а динамические орбитальные корреляции обеспечивают возникновение ферромагнитных взаимодействий. В итоге фазовый переход антиферромагнетик – ферромагнетик в манганитах может происходить как следствие образования фаз с различной орбитальной динамикой [8].

Любопытно, что ширина  $e_g$  электронной зоны  $W$  является величиной, определяющей магнитные и электронные свойства замещённых манганитов [36]. Причём с ростом ширины электронной зоны более сильно проявляются ферромагнитные и металлические свойства. Увеличить  $e_g$  в манганитах можно воздействием гидростатического давления, которое является стабилизатором ферромагнитного металлического состояния и обеспечивает упорядочение ионных вакансий [37].

Стоит упомянуть, что магнитные свойства манганитов при одинаковых соотношениях  $Mn^{i+}/Mn^{j+}$  ( $i, j = 2, 3$  и  $4$ ) сильно варьируются при изменении радиуса редкоземельного иона. Если  $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$  является ферромагнитным металлом при  $T < 250K$ , то при замене  $La_{0.70}$  на  $Tb_{0.70}$  приобретает свойства спинового стекла с полупроводниковым типом проводимости при  $T < 40K$  [39].

Магнитные и магнитотранспортные параметры манганитов в основном зависят от способности марганца иметь одновременно состояния с разными степенями окисления. Если в материале присутствуют  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , то будет наблюдаться электронный обмен между ними, который может сопровождаться спиновым и зарядовым упорядочением [40]. Например, в  $LaMnO_3$  помимо трехвалентных ионов  $Mn^{3+}$  может содержаться до 35% четырехвалентных ионов  $Mn^{4+}$ . У ионов переходных металлов магнитные (неспаренные) электроны находятся на внешних оболочках, чем обусловлено сильное влияние на них со стороны внешнего поля лигандов [41].

$LaMnO_3$  обладает антиферромагнитной решёткой, включающей в себя ферромагнитные слои ионов Mn. При этом такие слои демонстрируют чередование противоположных направлений спинов. При замене La на Ca или Sr кристаллы приобретают спонтанную намагниченность, которая демонстрирует любопытное поведение, сильно проявляясь при концентрациях  $x=0,3$ , она резко исчезает при  $x=0,5$ .

Высоколегированные соединения  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,2 - 0,6$ ) полностью ферромагнитные. В зависимости от состава будет изменяться  $T_C$ . Можно добиться проявления только ферромагнитных свойств и без легирования. Для этого достаточно использовать нестехиометрический состав. Например, состав  $\text{LaMnO}_{3,11}$  имеет температуру Кюри в 160К и является ферромагнитным. Ферромагнетизм также может быть спровоцирован недостатком La, но избыточный дефицит лантана провоцирует сильный рост температуры Кюри. Отжиг таких соединений в атмосфере кислорода может поднять  $T_C$  практически до 300К [42].

Если говорить об основных взаимодействиях в таких материалах, то их два: *дипольное взаимодействие* и *обменное взаимодействие*. *Дипольное взаимодействие* является следствием наличия магнитного поля, которое создаёт магнитный момент атома. Такое взаимодействие всегда можно наблюдать в веществах, имеющих ненулевой атомный магнитный момент. Этим взаимодействием нельзя полностью объяснить возникновение спонтанной намагниченности, так как сила воздействия магнитного поля на каждый атомный магнит чрезвычайно мала.

С другой стороны, *обменное взаимодействие* при подходящих условиях оказывает существенно большее влияние, чем дипольное, и может ферромагнитное или антиферромагнитное упорядочение. Обменные взаимодействия способны оказывать влияние на ориентацию спиновых магнитных моментов несмотря на то, что их природа электростатическая и аналогична взаимодействиям, которые приводят к корреляциям спинов электронов в атомах. При этом *обменное взаимодействие* отличается от корреляции спинов внутри атома тем, что взаимодействующие электроны, принадлежат различным атомам. Этим можно объяснить параллельность и антипараллельность упорядочения спинов, в соответствии с которым материал обладает, соответственно, ферромагнитными и антиферромагнитными свойствами. Тем временем, корреляция в атоме всегда приводит к параллельной ориентации спинов [43].

При квантовомеханическом подходе энергия многоэлектронной системы существенно зависит от спинового состояния. В электронной системе существует симметрия относительно перестановки электронов. Это является

причиной возникновения обменного взаимодействия, которое зависит от взаимной ориентации магнитных моментов этих электронов

Обменное взаимодействие подразделяется на прямое и косвенное. Прямое происходит между парой магнитных атомов, а косвенное посредством промежуточных атомов или электронов проводимости. Эти различия служат причиной сильной зависимости величины и вида взаимодействия от взаимного расположения атомов, промежуточного иона и расстояния между атомами, между которыми происходит взаимодействие [44]. Интенсивность обменного взаимодействия обычно немного меньше средней величины кулоновского электростатического взаимодействия.

Гуденаф предположил, что ферромагнетизм может быть обусловлен ещё чем-то, кроме сильного двойного обмена и выдвинул теорию сверхобмена, который является особым типом косвенного обменного взаимодействия. В рамках этой теории были рассмотрены обменные взаимодействия Ян-Теллеровских ионов  $Mn^{3+}$ . Суть этих взаимодействий в том, что конфигурация 3d-электронов в случае отсутствия статических Ян-Теллеровских искажений определяется положением ядер ионов марганца. Таким образом, будет наблюдаться взаимосвязь электронной конфигурации и колебательных процессов ядра. Теория Гуденафа получила название квазистатической и основывается на виртуальном обмене электронами между ионами марганца через анионы кислорода [45].

Все перечисленные теории были объединены Андерсоном и Хасегавой [75] в рамках механизма двойного обмена. Для этого они предположили существование взаимодействия между магнитными ионами с сонаправленными спинами. Из этого следует, что интеграл переноса описывается равенством

$$t = t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (1.5.1)$$

где  $t_0$  – нормальный интеграл переноса, зависящий от пространственных волновых функций, а множитель  $\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$  описывает спиновую волновую функцию;  $\theta$  - угол между направлениями спина. При таком взаимодействии

отсутствует сходство с суперобменом, в котором образование пар пропорционально  $\cos(\theta)$  [46].

Характерной чертой легированных манганитов является наличие отчётливой связи ферромагнетизма с металлической проводимостью. Зинером был предложен *механизм двойного обмена*, который должен был объяснить эту взаимосвязь. Эта теория предполагает, что  $t_{2g}$  электроны не участвуют в процессе переноса, потому что находятся в локализованных состояниях [47]. Следовательно, основным носителем заряда становится  $e_g$  электрон. Так как спин электрона  $e_g$  выстраивается параллельно спину иона, то Зинер рассмотрел два случая, которые допустимы для движущегося носителя – спины ионов

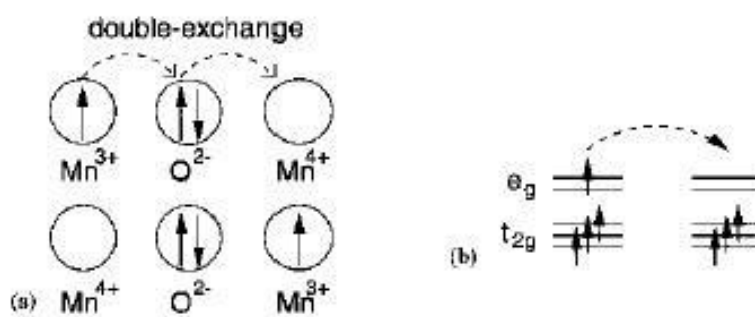


Рис. 1.5.1. Схема процесса двойного обмена  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$

$Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$  параллельны и антипараллельны. Свободный переход носителя заряда между ионами возможен только в первом случае. При этом происходит перескок одного электрона кислорода к иону марганца и перескок электрона другого иона марганца на анион кислорода (рис 1.5.1). При помощи модели двойного обмена Зинера можно обеспечить качественное описание взаимосвязи перехода ПМ–ФМ с переходом Д–М [38].

Несмотря на разнообразие теоретических построений, на практике часто случается, что структуры рассматриваемых соединений оказываются осложнены наличием искажений. Эти осложнения обусловлены магнитными и диэлектрическими фазовыми переходами, которые нередко случаются в данных соединениях. Также возможны искажения, связанные со снятием вырождения d-уровней.



## Выводы к первой главе

Обобщая всё сказанное в этой главе, можно сформулировать цель данной диссертации и перечислить задачи, которые необходимо решить для достижения этой цели. Итак, целью данной работы является исследование влияния избытка железа на электропроводность манганита перовскита  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . Для достижения этой цели должны быть решены следующие задачи:

- Подготовить стехиометрические порошки, соответствующие требуемым составам;
- Получить из порошков однородные образцы перовскитов;
- Проверить качество полученных образцов;
- Произвести обработку и подготовку образцов к измерениям;
- Исследовать электропроводность образцов в диапазоне температур 10–300К и в магнитном поле индукцией 1 Тл;
- Провести расчёты и проанализировать результаты работы.

## Глава 2

# Методика эксперимента

### 2.1. Технология получения образцов

#### $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Для получения керамических образцов был применён метод стандартной твердотельной реакции из стехиометрически рассчитанных количеств  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Так как  $\text{La}_2\text{O}_3$  обладает свойством гигроскопичности, он был предварительно отожжён в течение 8 часов при температуре 800 °С для удаления влаги. Затем порошки были смешаны и отожжены в печи при температуре 1000 °С, после чего производилось измельчение и повторный отжиг. Этот цикл был повторён трижды для обеспечения наиболее однородной структуры и фазового состава. На заключительном этапе было проведено прессование полученного порошка под давлением 2000 кг/см<sup>2</sup> и отжиг полученных таблеток в течение 24 часов в печи при температуре 1300 °С.

### 2.2. Исследование фазового состава

Исследование фазового состава было проведено в лаборатории методом рентгенофазового анализа. Анализ образцов был проведён на дифрактометре RigakuIV на порошке, съёмка  $\theta - 2\theta$ , в диапазоне углов 10-100 град., шаг 0.04 град., скорость 2 град/мин., фильтр Ni (K $\beta$ ), CuK $\alpha$   $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , без монохроматора, в геометрии Брен-Брентано. Были получены картины расположения пиков, соответствующих распределению фаз. На основе этих данных можно судить о фазовом составе образца. Также были определены параметры элементарной ячейки для каждого из составов.

Фазовый состав образцов с содержанием железа  $x=0,6;0,7$  содержит одну фазу и в целом близок к эталонному составу  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ . Легирование железом не приводит к образованию новых фаз. На спектрах образцов с содержанием железа  $x=0,8;0,9$  появляются дополнительные пики,

что говорит о появлении в составе дополнительных фаз. В случае образца с  $x=0,8$  это одна дополнительная фаза, а для образца с  $x=0,9$  — две фазы.

## 2.3. Методика исследования

Следующим этапом стала подготовка образцов к помещению в криогенную установку. Для этого образцы были отшлифованы до состояния параллелепипедов с размерами  $7 \times 2,5 \times 2,5$  мм, после чего на них были нанесены индиевые контакты, к которым прикреплялись медные провода толщиной  $0,07$  мм. Применялся четырёхзондовый метод: контакты на противоположных концах были использованы для подачи питания, ещё два крепились на одной из боковых граней и использовались для считывания разности потенциалов в образце.

## 2.4. Описание эксперимента

Измерения проводились на установке, включающей в себя:

1. Криостат Janis CCS-350S, включающий в себя гелиевый компрессор 8200 Compressor;
2. Термоконтроллер Model 331 производства фирмы LakeShore
3. Компьютер на базе ОС Microsoft® Windows® XP SP2 с установленным программным пакетом LabView™

Обозначенный криостат позволяет охлаждать образцы до температуры  $8$  К. Для достижения и поддержания низких температур из камеры, содержащей образец, был откачан воздух до величины давления  $3 \cdot 10^{-6}$  Па. Затем были произведены измерения в диапазоне от  $300$  К и до минимально возможных нижних пределов. Измерения проводились при наличии и при отсутствии внешнего магнитного поля величиной  $1$  Тл, которое обеспечивал постоянный магнит.

## 2.5. Результаты эксперимента

В результате эксперимента были получены графики зависимости напряжения и тока в образце от температуры.

На графиках образцов с содержанием железа  $x=0,6;0,7$  кривые зависимости удельного сопротивления от температуры практически совпадали, независимо от наличия внешнего магнитного поля. Таким образом, эти данные коррелируют с данными рентгенофазового анализа и подтверждаются данные о том, что ионы  $Mn^{3+}$  замещаются атомами железа  $Fe^{3+}$ , тем самым нарушая механизм двойного обмена, но не приводя к появлению дополнительных магнитных фаз. На графике образца с содержанием железа  $x=0,8$  при температурах ниже 150 К наблюдается эффект уменьшения удельного сопротивления под действием магнитного поля. Предположительно, это связано с появлением дополнительной магнитной фазы. Это расхождение усиливается на образце с содержанием железа  $x=0,9$ . Начало расхождения смещается к 130 К, а при 100 К разница между удельным сопротивлением вне магнитного поля и удельным сопротивлением в магнитном поле более одного порядка. Этот результат полностью удовлетворяет данным, полученным при рентгенофазовом анализе.

## Глава 3

# Обработка результатов измерений

### 3.1. Методы расчётов

Следующим этапом работы был расчёт и анализ типа прыжковой проводимости на основе полученных зависимостей. Для определения типа прыжковой проводимости необходимо провести анализ зависимости удельного сопротивления от температуры:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp[E_a/(kT)], \quad (3.1.1)$$

где  $\rho_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации,  $k$  – постоянная Больцмана.

Прыжковая проводимость твёрдых тел описывается универсальным выражением

$$\rho(T) = DT^m \exp(T_0/T)^p, \quad (3.1.2)$$

где константа  $D$  и характеристическая температура  $T_0$  зависят от типа прыжковой проводимости следующим образом:

- $p = 1$  в случае прыжковой проводимости по ближайшим соседям (ППБС);
- $p = 1/2$  в случае прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка типа Шкловского-Эфроса (ПППДП ШЭ);
- $p = 1/4$  в случае прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка типа Мотта (ПППДП).

Значение величины  $m$  также связано с механизмом прыжковой проводимости. Для случая ППБС возможны случаи, когда  $p = 1$ , а  $m$  принимает значение  $m=1$  для адиабатического режима или  $m=3/2$  для неадиабатического режима. При этом можно говорить, что установился адиабатический режим, в том случае, когда частота прыжков выше, чем частота осцилляций глубины потенциальной ямы  $E_p$  под действием тепловых флуктуаций. В ином случае можно утверждать, что наблюдается неадиабатический режим [48].

Таким образом, необходимо независимо определить значения обеих величин  $p$  и  $m$ . Для этого можно переписать уравнение (3.1.2) в виде (3.1.5) с учётом того, что локальная энергия активации имеет вид (3.1.3):

$$E_a \equiv \frac{d \ln(\rho)}{d(kT)^{-1}}, \quad (3.1.3)$$

$$\ln \frac{E_a}{kT+m} = \ln p + \ln(T_0 p) + \ln \frac{1}{T}, \quad (3.1.4)$$

Из последнего равенства видно, что его левая часть представляет из себя линейную зависимость от  $\ln(1/T)$  и при заданной величине  $m$  есть возможность легко определить значение параметра  $p$  по наклону графика  $\ln[E_a/(kT)+m]$  от  $\ln(1/T)$ .

## 3.2. Результаты расчётов

Сначала необходимо убедиться, что в образцах наблюдается прыжковый тип проводимости. В пункте 1.4 описан механизм определения типа проводимости. Для этого достаточно построить зависимости  $\ln(\sigma)=f(\ln(T))$  и  $\ln(\sigma T)=f(1/T)$  и сравнить их. Как было сказано, если на графике первой зависимости наблюдается расположение точек вдоль некоей прямой, то материал обладает прыжковым типом проводимости.

Следующим шагом стало определение конкретного типа прыжковой проводимости. Это можно выяснить, подставляя допустимые значения величины  $m$  в уравнение (3.1.4.). Затем необходимо построить зависимость  $\ln[E_a/(kT)+m]$  от  $\ln(1/T)$  и параметр  $p$  будет равен наклону полученного графика. Этот вариант возможен благодаря наличию строгой взаимосвязи параметров  $m$  и  $p$ , которая приведена на рисунке 3.2.3.

Очевидно, что для расчётов необходимо знать энергию активации  $E_a$ . Её величину можно найти из наклона графика зависимости  $\ln \rho$  от  $1/kT$ .

Тип ШПДП и волновая функция	$q$	$p$	$m$ ( $\Gamma \ll 1$ )	$m$ ( $\Gamma \gg 1$ )
SE, $\psi(r) \sim \exp(-r/a)$	0	1/2	1/2	9/2
Mott, $\psi(r) \sim \exp(-r/a)$	0	1/4	1/4	25/4
SE, к $\psi(r) \sim r^{-1} \exp(-r/a)$	4	1/2	-3/2	5/2
Mott, к $\psi(r) \sim r^{-1} \exp(-r/a)$	4	1/4	-3/4	21/4

Рис. 3.2.3. Тип прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и соответствующие параметры  $m$  и  $p$  [49].

В таблице записаны по два значения энергии активации для образцов  $\text{Fe}_{0.8}$  и  $\text{Fe}_{0.9}$ , так как в них наблюдалось снижение сопротивления под действием магнитного поля, а в двух других этот эффект не был выражен. Теперь, когда мы имеем информацию о величине энергии активации, не составляет никакого труда найти подходящие значения параметров  $m$  и  $p$ . Путём подбора удалось установить, что для всех образцов подходит соотношение параметров  $m=9/2$  и  $p=1/2$ .

## Заключение

В процессе создания магистерской диссертации методом стандартной твердофазной реакции были приготовлены образцы манганитов перовскитов с составами  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , где  $x=0.6; 0.7; 0.8; 0.9$ .

Прессованные и отожжённые таблетки перовскитовой керамики были подвергнуты механической обработке с целью подготовки к измерениям электропроводности и магнитосопротивления. Измерения были проведены в диапазоне температур 10–300К и с применением постоянного магнита 1 Тл. В образцах, содержащих избыточное количество железа был обнаружен отрицательный эффект магнитосопротивления. При уменьшении концентрации железа сопротивление образцов практически перестаёт реагировать на приложение внешнего магнитного поля, что согласуется с литературными данными о замещении ионами  $\text{Fe}^{3+}$  ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и, следовательно, с нарушением механизма двойного обмена в манганитах перовскитах  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . Об этом свидетельствуют графики зависимости сопротивления и магнитосопротивления от температуры для  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ,  $x = 0,6; 0,7$  они становятся почти идентичны друг другу. Дальнейшее увеличение концентрации железа приводит к появлению новой магнитной фазы, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Поведение температурных зависимостей сопротивления и магнетосопротивления при низких температурах меняется, что тоже свидетельствует о появлении новой магнитной фазы в образцах  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ,  $x=0.8; 0.9$ .

Из этого можно сделать вывод, что методом традиционной твёрдофазной реакции нами были получены образцы  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$   $x=0.6; 0.7; 0.8; 0.9$ , проведен рентгенофазовый анализ, определены параметры элементарной ячейки основных фаз, установлено появление дополнительной фазы при высоких содержаниях железа. Полученные результаты исследования электропроводности и магнетосопротивления коррелируют с результатами рентгенофазового анализа и свидетельствуют о появлении дополнительной магнитной фазы. Интерес для дальнейших исследований представляют образцы с высокими концентрациями железа  $x > 0.8$ . Для детального исследования влияния легирования железом на  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  в области



зарядового упорядочения  $La/Ca=0.5/0.5$  необходимо провести исследование температурной зависимости намагниченности в широком диапазоне температур и составов, возможно включая состав с полным замещением марганца на железо.

Обобщая результаты магистерской диссертации, можно сказать, что поставленные задачи были выполнены.

## Список литературы

1. Бонч-Бруевич, В. Л. Библиография. Электронные свойства полупроводников [Текст]/ В. Л.Бонч-Бруевич // УФН. – 1980. – Т. 130. – № 3. – С. 521 – 522.
2. Цветков Д.С. Термодинамика разупорядочения электро- и массоперенос в перовскитоподобных оксидах  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x=0; 0.2$ ) [Текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04/ Цветков Дмитрий Сергеевич. – Екатеринбург, 2010. – 23 с.
3. Курбаков, А.И. Фазовая диаграмма  $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ -перовскитных манганитов [Текст] / А.И. Курбаков //Физика твердого тела. – 2009. –Т. 51. – № 6. – С. 1143 – 1148.
4. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов. 2001 г. УФН, т. 171, № 2, с. 121–148.
5. Von Helmolt, R. Giant negative magnetoresistance in perovskite like  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$  ferromagnetic films/R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schulz and K. Sammer // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol. 71. – № 14. – P. 2331 – 2333.
6. Schiffer, P. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ / P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao and S.-W. Cheong// Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol. 75. – P. 3336.
7. Галеева А.В. Исследование проводимости полупроводниковых структур методом импедансной спектроскопии [Текст]: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10: защищена 17.02.11/ Галеева Александра Викторовна. – М., 2011. – 23 с.
8. Хомченко, В.А. Структурные и магнитные фазовые переходы в легированных манганитах [Электронный ресурс]/ В.А. Хомченко, И.О. Троянчук, Г. Шимчак. – Режим доступа: [http://iftp.bas-net.by/files/ftt2005/1\\_43.pdf](http://iftp.bas-net.by/files/ftt2005/1_43.pdf), свободный. – Загл. с экрана.
9. Остроушко, А.А. Физико-химические основы получения твердофазных материалов электронной техники [Электронный ресурс]/ А.А.Остроушко, Ю.В.Могильников. – Екатеринбург, 1999

10. Хохулин А.В. Исследование механизмов электропроводности и магнитных свойств перовскитов манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  и  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  [Текст]: дис. ... канд. физ.- мат. наук: 01.04.07 / Хохулин Алексей Владимирович. – Белгород, 2008. – 113 с.
11. Horowitz, H.S. Calcium Manganese Oxide,  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ / H.S. Horowitz, J.M. Longo // *Mat. Res. Bull.* – 1978. – V. 13. – P. 1359-1361.
12. Померанцева Е.А. Синтез, структура и свойства манганитов кальция и бария в области составов, обогащённых оксидом марганца (IV) [Текст]: дипломная работа / Е.А. Померанцева. – М., 2003.
13. Шичкова, Т.А. Золь-гель метод получения мелкодисперсных порошков ферромагнитного твердого раствора манганита лантана, легированного свинцом [Текст] / Т.А. Шичкова, Г.Г. Эмелло // *Труды БГТУ. Сер. III. Хим. и технол. неорган. в-в.* – Минск, 2003. – Вып. XI. – С. 17-26.
14. Лодиз, Р. Рост монокристаллов [Текст] / Р. Лодиз, Р. Паркер. – Пер. с англ. под ред. А.А. Чернова. – М.: «Мир», 1974. – 541 с.
15. Клабуков А.А. Физические свойства плёнок манганитов, полученных экстракционно-пиролитическим методом [Текст]: дис. ... канд. физ.- мат. наук: 01.04.11 / Клабуков Андрей Александрович. – Красноярск, 2011. – 122 с.
16. Янчевский, О.З. Синтез и свойства манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  [Текст] / О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус и др. // *ФТТ.* – 2006. – Т. 48. – № 4. – С. 667 – 673.
17. Поплавко, Ю.М. Основы физики магнитных явлений в кристалле [Текст]: учеб. пособие / Ю.М. Поплавко. – Киев: НТУУ «КПИ», 2004. – 227 с.
18. Пат. 2386174 С2 Рос. Федерация: МПК G 07 D 7/06. Способ защиты от подделок и контроля подлинности ценных изделий [Текст]: / Базыленко В.А., Бацев С.В., Давлетшин И.З., Уласевич М.С.; заявитель и патентообладатель Базыленко В.А., Бацев С.В., Давлетшин И.З., Уласевич М.С. - № 2006146848/09; заявл. 28.12.2006; опубл. 10.07.2008.
19. Виноградов А.Н. Магнитооптические свойства материалов с колоссальным и гигантским магнетосопротивлением [Текст]: автореф. дис. ... канд. физ.- мат. наук: 01.04.11 / Виноградов Алексей Николаевич. – М., 2005.

20. Романова О.Б. Исследование магнитосопротивления в сульфидах марганца [Текст]: автореф. дис. ... канд. физ.- мат. наук: 01.04.11 / Романова Оксана Борисовна. – Красноярск, 2003.
21. Криворучко, В.Н. Поляронная проводимость тонких плёнок в области магнитного перехода [Текст]/ Криворучко В.Н., Харцев С.И. //Физика низких температур. – 1998. – Т. 24. – № 11. – С. 1070 – 1076.
22. Дунаевский, С.М. Колоссальное магнитосопротивление системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [Текст]/ С.М. Дунаевский, А.Л. Малышев, В.В. Попов, В.А. Трунов //ФТТ. – 1997. – Т. 39. – №10
23. Богданова, Х.Г. Акустоэлектронные преобразователи и датчики на основе структурных и фазовых переходов в оксидах металлов [Электронный ресурс]/ Х.Г. Богданова, А.Р. Булатов, А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, А.В. Капралов, С.А. Мигачев, М.Ф. Садыков. – Режим доступа: <http://www.fep-tti-sfedu.ru/books/conferenc/pem2002/part1>, свободный. – Загл. с экрана.
24. Fath, F. Spatially Inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites / F. Fath, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts and J.A. Mydosh//Science. – 1999. – V. 285. – P. 1540 – 1542.
25. Криворучко, В.Н. Кроссовер поляронной проводимости и неоднородное состояние манганитов лантана в области магнитного фазового перехода [Текст]/ В.Н. Криворучко //ФТТ. – 2001. – Т 43. – № 4.
26. Verwey E. J., de Boer J. H., Reel. Trav. Chim. Pays—Bas. Belg., 55, 531 (1936).
27. De Boer J. H., Verwey E. J. W., Proc. Phys. Soc, 49, 59 (1937).  
Полупроводники с частично и полностью заполненными зонами.
28. Мотт, Н. Основы электронной теории металлов, и особенно переходных металлов/ Н. Мотт //Proc. Phys. Soc, A62, 416 (1949).
29. Mott, N. F. Electron Processes in Non-Crystalline Materials / N.F. Mott and E.A. Davies. – Oxford: Clarendon, 1979;
30. Mott, N. F. Metal-Insulator Transitions/ N.F. Mott. – London: Taylor and Francis, 1990.

31. Шкловский, Б.И. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред [Текст]/ Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос//УФН. – 1975. – Т. 117. – Вып. 3.
32. Рябухин, А.Г. Перовскиты (типа 2—4) [Текст]/ А.Г. Рябухин// Известия Челябинского научного центра. – 2002. Вып. 2 (15). – С. 28 – 31.
33. Зуев, А.Ю. Дефекты и свойства перспективных оксидных материалов [Текст]: учеб. пособие / А.Ю. Зуев. – Екатеринбург, 2008.
34. Панков Е.С. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру манганита  $\text{Pr}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_3$  [Текст]: выпускная квалификационная работа дипломированного специалиста / Е.С. Панков. – Тула-Дубна, 2007.
35. Павловский М.С. Теоретическое исследование динамика решётки и структурных фазовых переходов в манганитах со структурой перовскита и в феррите висмута [Текст]: автореф. дис. ... канд. физ.- мат. наук: 01.04.07 / Павловский Максим Сергеевич. – Красноярск, 2009.
36. Moritomo, Y. Pressure effect on the double-exchange ferromagnet  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.15 \leq x \leq 0.5$ ) / Y. Moritomo, A. Asamitsu and Y. Tokura // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51. – P. 16491–16494.
37. Труханов, С. В. Магнитные свойства анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.8}$  в условиях гидростатического давления [Текст]/ С. В. Труханов, И. О. Троянчук, А. В. Труханов, И. М. Фита, А. Н. Васильев, А. Майгнан, Г. Шимчак // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 83. – № 1. – С. 36 – 40.
38. Киселёв И.А. Магниторезонансные исследования псевдокубических манганитов, обладающих колоссальным магнетосопротивлением [Текст]: дис. ... канд. физ.- мат. наук: 01.04.07 / Киселёв Игорь Анатольевич. – Гатчина, 2009. – 186 с.
39. Троянчук, И.О. Фазовые превращения и магнеторезистивный эффект в перовскитах  $\text{LnBaM}_2\text{O}_{5+\gamma}$  ( $\text{Ln}$ =лантаноид,  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ ) [Электронный ресурс]/ И.О. Троянчук, С.В. Труханов, Д.Д. Халявин. – Режим доступа: [http://www.physics.by/e107\\_files/mono/book\\_pdf/st\\_5.pdf](http://www.physics.by/e107_files/mono/book_pdf/st_5.pdf), свободный. – Загл. с экрана.

40. Локтев, В.М. Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов [Текст]/ Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. // Физика низких температур. – 2000. – Т. 26. – № 3. – С. 231 – 261.
41. Уайт, Р. Квантовая теория магнетизма [Текст]/ Р. Уайт. – Пер. с англ., 2-е изд., испр. – М.: «Мир», 1985. – С. 66.
42. Курбатова, И.В. Изменение магнитной доменной структуры манганитов лантана при допировании [Текст]: дипломная работа / И.В. Курбатова. – Черноголовка, 2007.
43. Нагаев, Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнетосопротивлением [Текст]/ Э. Л. Нагаев // УФН. – 1996. – Т. 166. – № 8. – С. 833 – 858.
44. Петраковский Г.А. Спиновые стёкла [Текст]/ Г.А. Петраковский // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – №9. – С. 83 – 89.
45. Бескровный, А.И. Исследование кристаллической и магнитной структуры анион-дефицитного лантан-стронциевого манганита методом порошковой дифракции нейтронов [Текст]/ А.И. Бескровный, С.В. Труханов, С.Г. Земскова, Д.М. Левин, С.Г. Василовский // Известия ТулГУ. Серия Физика. – 2006. – № 6. – С. 112-120.
46. Coey, J. M. D. Mixed Valence Manganites/ J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar // Advances in Physics. – 1999. – V. 48. – № 2. – P. 167 – 293.
47. Zener, C. Interaction between d-shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / C. Zener // Phys. Rev. – 1951. – V. 82. – P. 403 – 405.
48. Dagotto, E. Colossal Magnetoresistant Materials: the Key Role of Phase Separation / E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo // Physics Reports. – 2001. – V. 344. – P. 1-153.
49. Laiho, R. Variable-range hopping conductivity in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ : evidence of a complex gap in density of states near the Fermi level / R.