

На правах рукописи



ТО ТХАНЬ ЛОАН

ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ И МИКРОСТРУКТУРЫ
НА АТОМНУЮ И МАГНИТНУЮ СТРУКТУРУ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Белгород – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тульский государственный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Левин Даниил Михайлович

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Балагуров Анатолий Михайлович

Официальные оппоненты: **Иванов Олег Николаевич**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Белгородский государственный университет, г. Белгород

Садыков Равиль Асхатович, кандидат физико-математических наук, заведующий сектором конденсированных сред, Лаборатория нейтронных исследований ИЯИ РАН, г. Москва.

Ведущая организация: **ГБОУ ВПО МО "Международный университет природы, общества и человека «Дубна»"**, г. Дубна, Московская обл.

Защита состоится 13 декабря 2012 г. в 15:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.015.04 при Белгородском государственном национальном исследовательском университете по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Студенческая, 14.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тульского государственного университета.

Автореферат разослан «___» 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физ.-мат. наук



В.А.Беленко

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Материалы, созданные на основе сложных оксидов переходных металлов, находят широкое применение в современных технических устройствах. Это обусловлено их разнообразными физическими свойствами, важными как для фундаментальной науки, так и для практических применений. Научный и технологический интерес к сложным оксидам переходных металлов значительно вырос в последние 20 лет и продолжает оставаться исключительно высоким. Этому способствовали такие замечательные достижения, как открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в сложных оксидах меди в 1980-х годах, открытие эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС) в сложных оксидах марганца в 1990-х годах, и недавнее открытие материалов (в основном оксидов кобальта) с мультиферроидными свойствами. Большинство из сложных оксидов переходных металлов при понижении температуры переходят в магнитоупорядоченное состояние. Широкий спектр различных электронных, магнитных, транспортных и оптических свойств этих материалов обеспечивает основу для нового типа электроники [1-3].

В настоящей работе рассмотрены физические свойства и структурные характеристики сложных нестехиометрических оксидов переходных металлов с перовскитоподобной структурой, для которых нестехиометрия обычно проявляется в дефиците кислорода, зависит от процедуры приготовления образцов. формируется естественным образом или может быть реализована целенаправленно. Процесс синтеза перовскитных оксидных керамик является довольно сложным и в зависимости от конкретной процедуры некоторые характеристики получаемых веществ, в том числе их фундаментальные физические свойства и структура (атомная, магнитная и микроструктура), могут сильно меняться.

Конкретным примером являются мелкокристаллические образцы ВТСП $YBa_2Cu_3O_x$ (Y-123) с различными средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ в микронном и субмикронном диапазонах. Получение таких образцов происходит в неравновесных условиях, связанных с высокоскоростным режимом формирования структуры и с пониженными температурами синтеза и последующего отжига. Проведенные ранее магнитные, рентгеновские и мёссбауэровские исследования [4–6] показали, что свойства однофазных мелкокристаллических ВТСП Y-123 с орторомбической кристаллической структурой как в сверхпроводящем, так и в нормальном состояниях, заметно отличаются от свойств крупнокристаллических ВТСП того же состава и с теми же значениями температур сверхпроводящего перехода T_c , но синтезированных в равновесных условиях. Было обнаружено, что в мелкокристаллических Y-123 не соблюдаются соотношения между параметрами элементарной ячейки, темпера-

турой перехода T_c и кислородным индексом x , установленные ранее для равновесных образцов (см., например, [9]). В частности, оказалось, что при уменьшении размеров кристаллитов в образцах Y-123 со значениями x и T_c , близкими к оптимальным ($x \approx 6.92$, $T_c \approx 92$ К), стабилизируются состояния с пониженными значениями степени орторомбического искажения $\delta = (b - a)/(b + a)$ и решеточного параметра c . Выявленные в работах [4, 5] структурные особенности позволили предположить существование в мелкокристаллических ВТСП Y-123 особого вида структурной неоднородности, степень которой коррелирует со средним размером кристаллитов $\langle D \rangle$, и которая может быть ответственна за наблюдающиеся изменения физических свойств. Не исключалось также влияние на их кристаллическую структуру микроструктурных характеристик образцов – уровня микронапряжений и среднего размера когерентных блоков.

Большой интерес представляют также сложные магнитные оксиды $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с x от 0 до 0.3 (LPMCO- x), приготовленные методом твердотельной реакции. В составах таких манганитов, включающих свинец, при одновременном замещении марганца на ионы других переходных металлов, в основном на Co, радиус которого близок к радиусу Mn, может возникнуть нестехиометрия, изменяются их микроструктурные характеристики и физические свойства. В работах [7, 8] было показано, что в этих составах присутствует эффект отрицательного магнетосопротивления, который усиливается с ростом содержания Co, тогда как магнитные свойства – температура Кюри, эффективный магнитный момент и намагниченность – при увеличении x уменьшаются. До сих пор, однако, отсутствует информация о поведении упорядоченного магнитного момента и о влиянии свинца и кобальта на структуру кислородного окружения ионов металла, которая может быть получена методом нейтронных и синхротронных структурных исследований манганитов с допированием свинцом и с частичным замещением Mn на Co. Это дает возможность получить прецизионные данные об их атомной, магнитной и микроструктурах сложных оксидов.

Целью работы являлось систематическое исследование влияния нестехиометрии и микроструктуры на атомную и магнитную структуру сложных оксидов переходных металлов и выявление связи между их микроструктурой и фундаментальными физическими свойствами.

Для достижения указанной цели были поставлены **задачи**:

1. С применением методов дифракции нейтронов и синхротронного излучения провести исследование кристаллической, магнитной и микроструктурах сложных оксидов переходных металлов в широком диапазоне температур.
2. Получить данные о характеристиках и особенностях атомно-кристаллической структуры и микроструктуры, сопутствующие формирова-

нию специфических физических свойств мелкокристаллических ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

3. Определить роль микроструктуры в формировании физических свойств сложных магнитных оксидов $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (с x от 0 до 0.3) и особенностей их атомной и магнитной структур.

Положения, выносимые на защиту

1. Антиструктурное иновалентное взаимозамещение катионов Y^{3+} и Ba^{2+} , сопровождающееся соответствующими изменениями в положениях атомов кислорода, в мелкокристаллических ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

2. Объяснение высоких значений T_c в мелкокристаллических ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при наличии достаточно сильного структурного разупорядочения.

3. Характеристики атомной, магнитной и микро- структуры сложных магнитных оксидов $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (с x от 0 до 0.3) в зависимости от температуры и содержания кобальта.

4. Корреляция электротранспортных свойств и микроструктуры в образцах $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Научная новизна. Впервые проведено исследование структурных характеристик мелкокристаллических ВТСП Y-123 и сложных магнитных оксидов $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с помощью дифракции нейтронов. Для составов мелкокристаллических ВТСП Y-123 установлены эффекты, связанные с перераспределением катионов и атомов кислорода, а также с изменениями положений атомных слоев в элементарной ячейке, не наблюдающиеся в крупнокристаллических образцах.

Впервые получены данные о магнитной структуре и микроструктуре составов $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (с x от 0 до 0.3) в зависимости от температуры.

Научная и практическая значимость работы. Полученные в диссертационной работе экспериментальные результаты важны для развития представлений о механизмах изменения фундаментальных физических свойств в физике сложных оксидов переходных металлов. В частности, они содержат новую информацию о купратных высокотемпературных сверхпроводниках, приготовленных по новой неравновесной технологии, и о ранее не изучавшихся легированных манганитах. Соответственно, эти результаты важны для теоретического анализа физических свойств сложных оксидов и их связи со структурными параметрами и для последующего структурного дизайна функциональных материалов с заданными свойствами.

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при ее непосредственном участии. Автор участвовала в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, проведении экспериментальных исследований, обсуждении, анализе и интерпрета-

ции полученных данных, формулировке научных выводов, а также в подготовке статей к публикации.

Достоверность результатов. Основные экспериментальные результаты работы получены на современных нейтронных дифрактометрах, по своим параметрам входящих в число лучших в мире, что гарантирует их высокую степень надежности. Достоверность результатов проведенных исследований подтверждается корректной постановкой задачи и обоснованным выбором методов исследования, регулярным контролем качества аналитических процедур, сходимостью результатов, полученных альтернативными методами. Основные выводы работы не противоречат представлениям о поведении сложных магнитных оксидов и результатам, опубликованным ранее в научной литературе.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на следующих российских и международных конференциях: XIII научная конференция молодых ученых и специалистов ОИЯИ (Дубна, 2009), XV научная конференция молодых ученых и специалистов ОИЯИ (Дубна, 2011), международная научно-практическая конференция «Многомасштабное моделирование структур и нанотехнологии» (Тула, 2011), IV международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» (Звенигород, 2011), Moscow international symposium on magnetism (Moscow, 2011), XVI научная конференция молодых ученых и специалистов ОИЯИ, Дубна, 2012.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 9 печатных работах, из которых 3 статьи опубликованы в периодических изданиях, определенных перечнем Высшей аттестационной комиссии [A1-A9].

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы, списка сокращений и обозначений. Диссертация содержит 112 страниц машинописного текста, включая 43 рисунок, 8 таблиц и 115 библиографических ссылок.

Содержание диссертации

Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулированы цели и задачи, результаты, выносимые на защиту. Дается характеристика научной новизны ценности полученных результатов. Кратко изложена структура и содержание диссертации.

Первая глава посвящена обзору литературных источников по свойствам исследуемых соединений. Дается краткий экскурс в историю возникновения научного интереса к сложным оксидам переходных металлов. Излагаются основные сведения по атомной и магнитной структуре купратов и манганитов. Особое внимание в обзоре литературы уделено особенностям мелкокристаллических ВТСП $YBa_2Cu_3O_x$ и сложных магнитных оксидов марганца допированных кобальтом, которые являются объектами исследования данной работы.

Во **второй главе** приведено описание экспериментальных методов, использованных для получения результатов, легших в основу диссертации. Представлены схемы и параметры экспериментальных установок (нейтронных и синхротронных дифрактометров). Описан метод обработки экспериментальных данных, а также методы определения микроструктурных параметров, с помощью которых решалась одна из основных задач этой работе.

Большая часть экспериментальных результатов настоящей диссертационной работы получено с помощью дифракции тепловых нейтронов. Этот метод позволил одновременно исследовать кристаллическую и магнитную структуру соединений, с большой точностью определять положения атомов кислорода. Дополнительно к дифракции нейтронов использовалась дифракция синхротронного излучения, что позволило дополнить и проверить результаты по параметрам кристаллической решетки структурных фаз, а также с большой точностью определить тип и количество примесей в образцах.

Кристаллические и магнитные структуры сложных перовскитных оксидов исследовались на различных дифрактометрах в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ (Дубна, Россия) и в Лаборатории нейтронного рассеяния PSI (Швейцария). Измерения нейтронных дифракционных спектров были выполнены на дифрактометре ФДВР (Фурье-дифрактометр высокого разрешения, реактор ИБР-2, ОИЯИ) для определения атомной структуры исследуемых образцов и на дифрактометре ДН-12 (реактор ИБР-2, ОИЯИ) для анализа магнитной структуры манганитов. На обоих дифрактометрах реактора ИБР-2 используется широкий диапазон длин волн и метод времени пролета для развертки спектра. Основные результаты по атомной и микро- структурам купратов были получены на нейтронном дифрактометре с постоянной длиной волны HRPT на источнике SINQ/PSI. Кроме того, для исследования кристаллической структуры исследуемых манганитов, были проведены измерения на дифракционной станции 01C2, действующей на синхротронном источнике NSRRC (Тайвань).

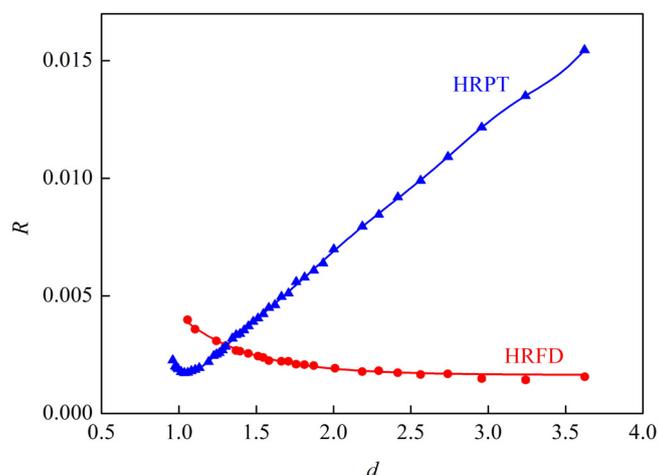


Рис. 1. Сравнение функций разрешения для дифрактометров HRPT и ФДВР (HRFD). Разрешение ФДВР практически не зависит от межплоскостного расстояния

На рис. 1 приведено сравнение разрешающей способности как функции межплоскостного расстояния для дифрактометров высокого разрешения ФДВР и HRPT. ФДВР демонстрирует лучшее разрешение, чем HRPT, в области d от 1.2 до 3.6 Å. Этот диапазон является основным для анализа кристаллической структуры большинства составов, объем элементарной ячейки которых около или меньше, чем 500 Å³. Дифрактометр HRPT перекрывает больший диапазон по d , чем ФДВР, что дает преимущество для прецизионного анализа структур с большими объемами элементарной ячейки и при определении тепловых факторов.

В третьей главе изложены результаты нейтронографического исследования атомной и микро- структуры мелкокристаллических образцов ВТСП YBa₂Cu₃O_x с различным средним размером кристаллитов $\langle D \rangle$ в диапазоне 0.35 – 2 мкм и с содержанием кислорода x , близким к значению $x \approx 6.93$, оптимальному для развития эффекта сверхпроводимости.

Мелкокристаллические образцы ВТСП YBa₂Cu₃O_x были приготовлены в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН по новой неравновесной методике, подобно описанной в работе [6]. Основные характеристики изученных образцов Y-123 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики изученных образцов YBa₂Cu₃O_x. x – общее содержание кислорода в расчете на формульную единицу, $\langle D \rangle$ – средний размер кристаллов, $T_{отж}$ – температура отжига, $\langle T_c \rangle$ – средняя температура сверхпроводящего перехода и ΔT_c – диапазон неоднородности по T_c .

Номер образца	$T_{отж}$, °C	$\langle D \rangle$, мкм	x	$\langle T_c \rangle$, К	ΔT_c , К
1a	830	0.35	6.90	90.0	5.3
1	840	0.4	6.95	90.8	3.0
1б	840	0.4	6.90	90.8	2.6
2	900	1	6.92	91.2	2.3
3	930	2	6.96	91.9	0.7

Нейтронные дифракционные спектры измеряли на дифрактометрах высокого разрешения, что позволило получить достаточно надежные структурные данные для всех образцов и провести анализ их микроструктурных характеристик. Структурные параметры исследуемых образцов Y-123 были уточнены в стандартной модели в рамках группы $Pm\bar{3}m$ (№ 47), с атомами в позициях Y(½, ½, ½), Ba(½, ½, z), Cu1(0, 0, 0), Cu2(0, 0, z), O1(0, 0, z), O2(0, ½, z), O3(½, 0, z), O4(0, ½, 0), O5(½, 0, 0).

В результате проведенных нейтронно-дифракционных исследований мелкокристаллических образцов Y-123 обнаружено, что уменьшение средних

размеров кристаллитов $\langle D \rangle$ до микронных и субмикронных значений приводит к образованию в них структурных дефектов особого типа, не свойственных крупнокристаллическим образцам того же соединения. Главной особенностью таких дефектов является антиструктурное иновалентное взаимозамещение катионов Y^{3+} и Ba^{2+} , сопровождающееся соответствующими изменениями в положениях атомов кислорода. Перераспределение катионов и анионов, степень которого увеличивается при уменьшении $\langle D \rangle$, приводит к изменению решеточных параметров и их необычному соотношению в мелкокристаллических образцах.

В частности, обнаружено, что уменьшение средних размеров кристаллитов $\langle D \rangle$ приводит к линейному изменению параметров элементарной ячейки (рис. 2), к увеличению фактора заполнения кислородом позиций O5 при постоянстве заполнения позиций O4, а также к небольшому (на уровне в нескольких процентах) перераспределению атомов Y и Ba по позициям (рис. 3). При этом изменения решеточных параметров a и b (увеличение a и, напротив, практическая неизменность b), очевидно, связаны с особенностями заполнения позиций O4 и O5. Изменение содержания кислорода в этих позициях должно приводить к изменению соответствующих параметров.

Сложнее понять причины линейного уменьшения решеточного параметра c . Анализ, сделанный с привлечением модели кулоновского взаимодействия в ионных слоевых структурах и с учетом перераспределения катионов Y^{3+} и Ba^{2+} позволил объяснить этот факт. Уменьшение заряда слоя Y^{3+} при переходе в него нескольких процентов Ba^{2+} приводит к уменьшению расстояния Cu2-(Y/Ba) и, соответственно, к сжатию центральной зоны, образованной слоями Cu2-Cu2. Именно этот фактор, в основном, определяет сжатие структуры вдоль длинной оси, т.е. уменьшение решеточного параметра c .

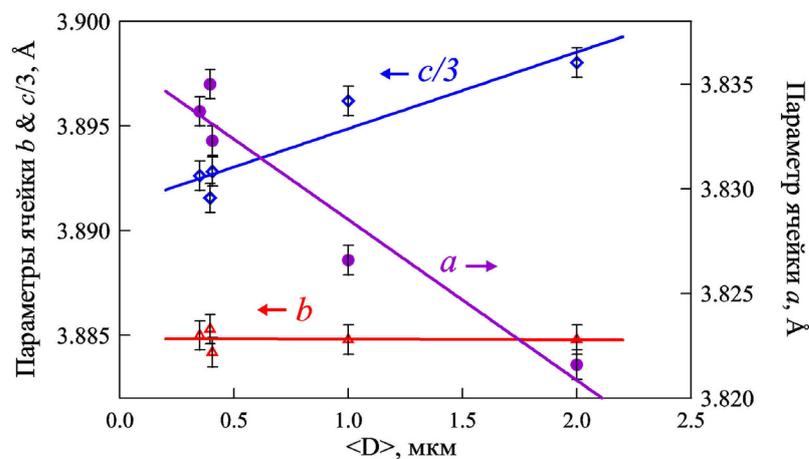


Рис. 2. Параметры элементарной ячейки a (правая шкала), b и $c/3$ (левая шкала) образцов $YBa_2Cu_3O_x$ как функции среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$. Линии проведены с использованием метода наименьших квадратов

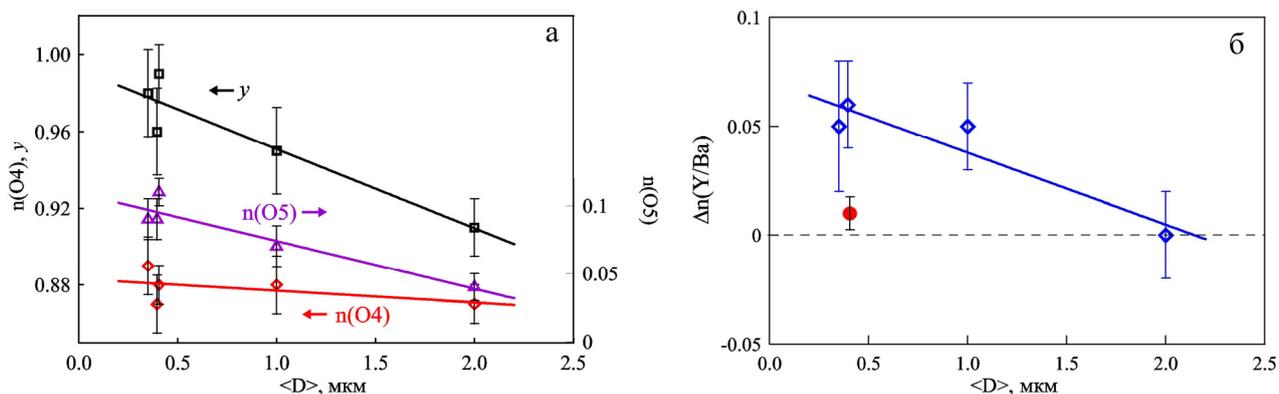


Рис. 3а. Заселенности позиций O4 (левая шкала), O5 (правая шкала) и их сумма $y = n(O4) + n(O5)$ (левая шкала) как функции среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$. Рис. 3б. Зависимость заполнения атомами Y позиций атомов Ba (и наоборот) от среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$. Точка для образца № 1б показана отдельно. Указаны статистические ошибки точек. Линии проведены с использованием метода наименьших квадратов

Изучение данных по атомной структуре исследуемых образцов Y-123 позволило установить, что при уменьшении $\langle D \rangle$ основные изменения происходят в положениях атомов кислорода в слоях CuO_2 (атомы O2 и O3) и BaO (атом O1). Увеличение количества атомов кислорода $n(O4) + n(O5)$ в базисном слое приводит к усилению отталкивания от него апикального кислорода, т.е. к увеличению расстояния между O1 и базисной плоскостью. В слое CuO_2 атомы O2 и O3 приближаются к плоскости, образованной атомами меди, т.е. расщепление между положениями анионов и катионов в этом слое уменьшается. Этот факт естественным образом можно объяснить уменьшением заряда слоя Y^{3+} при переходе в него нескольких процентов Ba^{2+} и, вследствие этого, ослаблением притяжения ионов O2 и O3 к слою Y^{3+} .

Полученные результаты позволили дать объяснение необычному физическому свойству мелкокристаллических образцов Y-123, в частности, эффекту сосуществования высоких значений температур сверхпроводящего перехода T_c и существенно пониженных значений намагниченности в сильных магнитных полях при $T < T_c$. Доказано, что в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ величина T_c определяется, прежде всего, фактором заполнения Cu1–O4-цепочек в соответствующих плоскостях, который для исследуемых мелкокристаллических образцов практически не изменяется (рис. 3). Однако обнаружено небольшое уменьшение величины T_c при уменьшении средних размеров кристаллитов $\langle D \rangle$ (таблица 1). Получено свидетельство того, что в мелкокристаллических ВТСП Y-123 проявляет себя дополнительный (ранее для купратных ВТСП не рассматривавшийся) более слабый механизм, влияющий на величину T_c . Природа этого механизма пока точно не установлена, но полученные данные позволяют пред-

полагать его связь либо с возможным небольшим межплоскостным перераспределением кислорода, либо с изменениями длин связей Cu₂–O₂ и Cu₂–O₃, а также углов Cu₂–O₂–Cu₂ и Cu₂–O₃–Cu₂.

Помимо анализа структурных параметров мелкокристаллических Y-123 основной задачей диссертационной работы было определение параметров микроструктуры – среднего размера когерентных блоков и среднего уровня микронапряжений. Следует иметь в виду, что определяемый с помощью дифракции размер блоков характеризует длину когерентности структуры, т.е. протяженность дальнего порядка внутри кристаллитов. Эта величина, как правило, в несколько раз меньше, чем размер кристаллитов, определяемый визуально или какими-либо другими макроскопическими методами. Оказалось, что величина микронапряжений в целом хорошо соответствуют данным, известным для крупнокристаллических Y-123 ($\Delta d/d \approx 20 \cdot 10^{-4}$), причем при увеличении $\langle D \rangle$ он снижается в ~ 2 раза. Наоборот, средний размер когерентных блоков при $\langle D \rangle = 2$ мкм заметно (в ~ 10 раз) меньше, чем в крупнокристаллических Y-123 и уменьшается еще в несколько раз при уменьшении $\langle D \rangle$. Анизотропия микронапряжений не очень большая – максимальные напряжения (по осям a и c) превышают минимальные (по оси b) примерно в 1.5 раза. Наблюдающиеся четкие корреляции между величинами $\langle D \rangle$ и значениями параметров микроструктуры позволяют сделать вывод, что уменьшение средних размеров кристаллитов $\langle D \rangle$ приводит к изменениям параметров микроструктуры: размеры когерентных блоков становятся меньше, а микронапряжения больше (рис. 4).

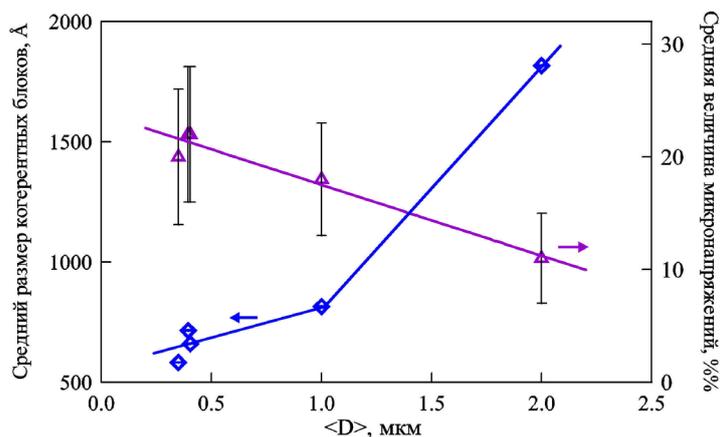


Рис. 4. Средний размер когерентных блоков (левая шкала) и средняя величина микронапряжений (правая шкала) как функции среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$. Указаны статистические ошибки точек

В четвертой главе представлены результаты нейтронных и синхротронных экспериментов по определению кристаллической и магнитной структуры сложного магнитного оксида $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (LPMCO- x) с x от 0 до 0.3.

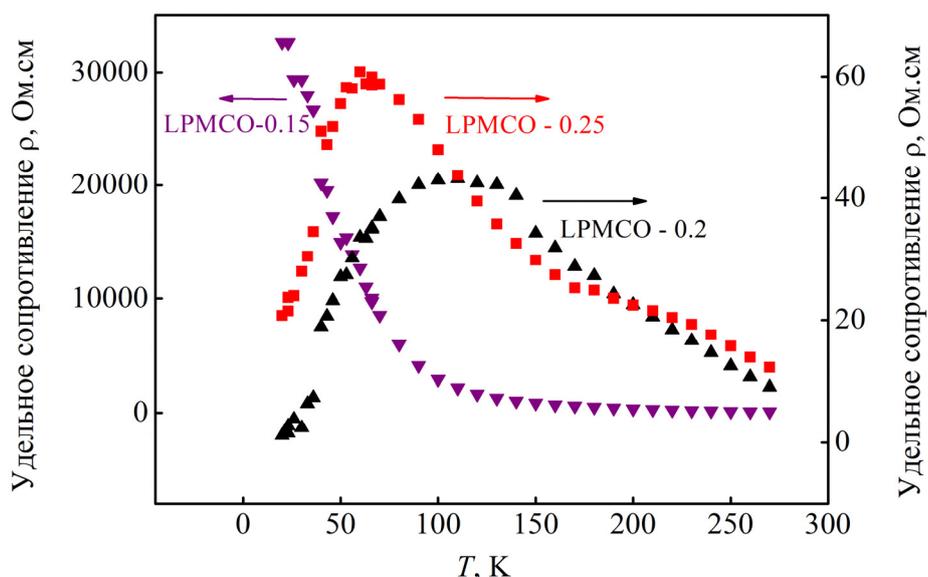


Рис. 5. Зависимости от температуры удельного сопротивления образцов LPMCO-x при $x = 0.15, 0.2$ и 0.25

Предварительно были проведены измерения удельного сопротивления образцов LPMCO-x при $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ и 0.25 . Полученные результаты показали, что температура перехода металл-изолятор сильно зависит от содержания кобальта. Обнаружено очень сильное смещение температуры перехода металл-изолятор в образце с уровнем допирования кобальтом $x = 0.15$ (рис. 5) относительно других исследованных составов.

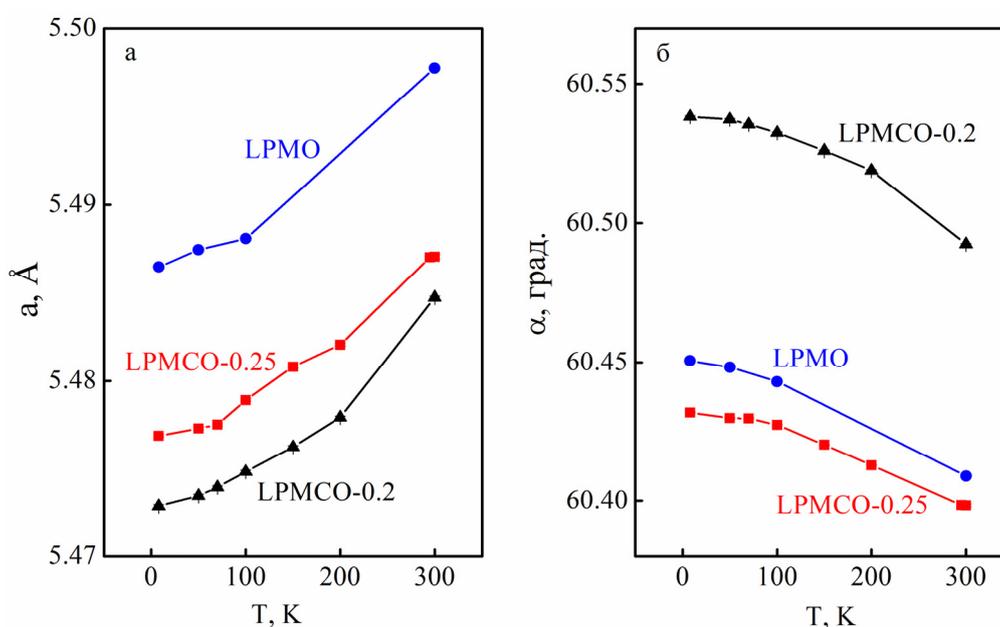


Рис. 6. Зависимости от температуры параметров элементарной ячейки a (рис. 4а) и α (рис. 4б) образцов с $x = 0, 0.2$ и 0.25

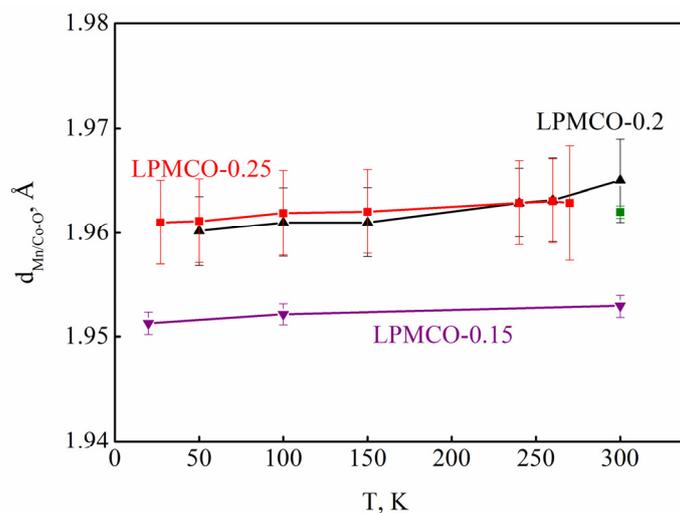


Рис. 7. Расстояния Mn/Co – O для образцов с $x = 0.15, 0.2$ и 0.25 в зависимости от температуры. Данные для образцов с $x = 0.2$ и 0.25 получены на нейтронном дифрактометре ДН-12. Данные для образца с $x = 0.15$ (и для $x = 0.25$ при $T = 300$ K) получены на нейтронном дифрактометре высокого разрешения ФДВР

Из полученных нейтронных и синхротронных дифракционных данных следует, что кристаллическая структура всех изученных составов $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с x от 0 до 0.3 в температурном диапазоне от 10 до 300 K хорошо соответствует ромбоэдрической пространственной группе R-3c с регулярными кислородными октаэдрами $(\text{Mn}/\text{Co})\text{O}_6$. Параметры элементарной ячейки ($a \approx 5.49$ Å, $\alpha \approx 60.4^\circ$) и межатомное расстояние $(\text{Mn}/\text{Co})\text{--O} \approx 1.96$ Å типичны для ромбоэдрических манганитов (рис. 6 и рис. 7). В соответствии с ромбоэдрической симметрией, октаэдры $(\text{Mn}/\text{Co})\text{O}_6$ являются регулярными, т.е. все расстояния Mn/Co–O одинаковы и практически не зависят от температуры, что дополнительно свидетельствует об отсутствии структурных фазовых переходов. В составе с $x = 0.15$ неожиданно было обнаружено фазовое расслоение на две структурно изоморфные фазы, но с разной стехиометрией. Обе фазы занимают почти равные доли в объеме образца (60% и 40%), причем в первой фазе соотношение Mn/Co соответствует заданному, т.е. 85/15, тогда как во второй оно на 25% больше.

На основе результатов обработки дифракционных спектров исследуемых образцов LPMCO- x проведен анализ их микроструктуры – средних размеров когерентно рассеивающих областей и микронапряжений. Полученные параметры микроструктуры изученных образцов слабо или совсем не зависят от температуры, что косвенно подтверждает отсутствие каких-либо заметных перестроек атомной структуры в этом температурном диапазоне и, в том числе, при переходе из диэлектрического в металлическое состояние. Однако наблюдающееся в составе с $x = 0.15$ расслоение на две изоструктурные фазы с не-

сколько разной стехиометрией позволяет понять причину сильного смещения температуры перехода металл-диэлектрик в этом составе.

Одной из основных задач настоящей работы было определение типа магнитной структуры составов $\text{LPMCO-}x$ и величины упорядоченного магнитного момента при низкой температуре. Нейтронные дифракционные данные позволяют однозначно утверждать, что, по крайней мере, в диапазоне x от 0.15 до 0.25 в этих составах наблюдается только ферромагнитный порядок в направлениях моментов марганца и кобальта. Никаких признаков антиферромагнитного упорядочения не обнаружено. Температурное поведение упорядоченного среднего магнитного момента описано в широком диапазоне температур, для чего использовалась феноменологическая зависимость $\mu(T) = \mu(0)[1 - (T/T_C)^q]^{\beta}$ (рис. 8). Для абсолютных величин магнитных моментов получены значения $\mu_{\text{Mn/Co}} = (3.32 \pm 0.17) \mu_B$ для $x = 0.2$ и $\mu_{\text{Mn/Co}} = (3.64 \pm 0.11) \mu_B$ для $x = 0.25$.

В изученных образцах обнаружена сильная зависимость температуры перехода металл-изолятор (T_{MI}) и температуры Кюри (T_C) от x . Так как для LPMCO с $x = 0$ температура перехода металл – диэлектрик, T_{MI} , близка к температуре Кюри и составляет $T_{\text{MI}} \approx T_C \approx 340$ К. При частичном замещении марганца на кобальт, т.е. в соединениях $\text{LPMCO-}x$, T_C быстро уменьшается ($T_C = 290$ К для $x = 0.2$ и $T_C = 277.5$ К для $x = 0.25$), но T_{MI} уменьшается еще быстрее ($T_{\text{MI}} = 110$ К для $x = 0.2$ и $T_{\text{MI}} = 66$ К для $x = 0.25$). Однако атомная и магнитная, а также микроструктура составов $\text{LPMCO-}x$ очень слабо зависят от содержания кобальта и слабо изменяются с температурой. Соответственно, следует признать, что единственной реальной причиной сильной зависимости T_{MI} и T_C от x является конкретное спиновое и зарядовое состояние ионов кобальта.

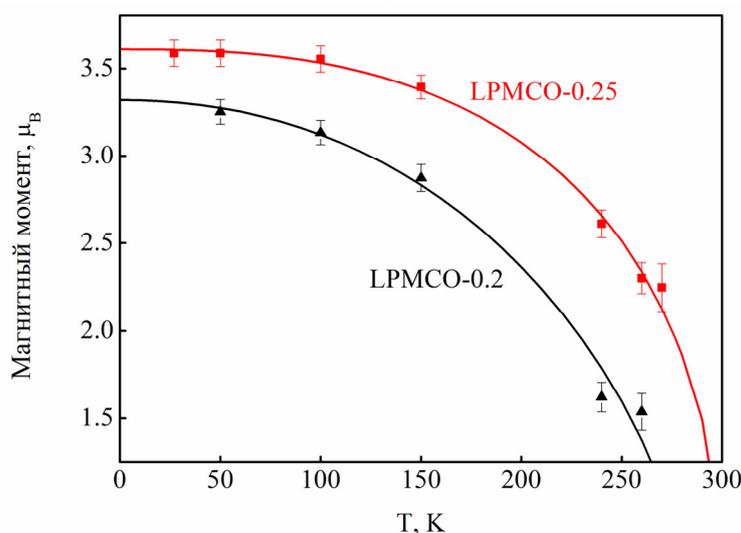


Рис. 8. Зависимости от температуры среднего упорядоченного магнитного момента В-катиона в $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ для $x = 0.2$ и 0.25 . При $T = 0$ $\mu_{\text{Mn/Co}} = 3.32 \mu_B$ для $x = 0.2$ и $\mu_{\text{Mn/Co}} = 3.64 \mu_B$ для $x = 0.25$

Заключение и выводы

В работе проведено систематическое исследование атомной, магнитной и микроструктуры нескольких сложных нестехиометрических оксидов меди и марганца с целью определения структурных причин существующих в них интересных физических эффектов и аномалий. Основным экспериментальным методом являлась дифракция нейтронов и синхротронного излучения, причем использовались дифрактометры с очень высокой разрешающей способностью, поскольку величина структурных эффектов была, как правило, небольшой.

По результатам работы сделаны следующие **выводы**.

1. Методом дифракции нейтронов исследована атомная структура мелкокристаллических образцов ВТСП $YBa_2Cu_3O_x$, $x = 6.90 - 6.96$, приготовленных по новой неравновесной технологии, с различными средними размерами кристаллитов в микронном и субмикронном диапазоне. Установлено, что кристаллическая структура мелкокристаллических ВТСП образцов в целом повторяет структуру соединения $YBa_2Cu_3O_x$, приготовленного по стандартной керамической технологии.

2. Обнаружен эффект значительного заполнения (0.04 – 0.11) позиции кислорода O5 ($1/2, 0, 0$) во всех исследуемых составах соединения $YBa_2Cu_3O_x$ (при обычных условиях синтеза заполнение этой позиции либо отсутствует, либо в несколько раз меньше обнаруженных значений) и взаимный обмен позициями между катионами Ba^{2+} и Y^{3+} (антиструктурный дефект). Такой вид анионного и катионного перераспределения, степень которого увеличивается при уменьшении среднего размера кристаллитов, $\langle D \rangle$, приводит к изменению решеточных параметров и их необычному соотношению в мелкокристаллических образцах.

3. Показано, что уменьшение средних размеров кристаллитов мелкокристаллических образцов $YBa_2Cu_3O_x$ приводит к изменениям параметров микроструктуры: размеры когерентных блоков становятся меньше, микронапряжения больше.

4. Получено объяснение высоких значений температур сверхпроводящего перехода T_c в мелкокристаллических ВТСП соединениях $YBa_2Cu_3O_x$. Оказалось, что данный вид разупорядочения, наблюдаемый в исследуемых составах, практически не влияет на степень заполнения цепочек Cu1-O4, которая является главным фактором, определяющим уровень допирования сверхпроводящих плоскостей носителями заряда и, соответственно, величины T_c .

5. Методом дифракции нейтронов и синхротронного излучения исследована структура сложных магнитных оксидов $La_{2/3}Pb_{1/3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ (с x от 0 до 0.3). Подтверждено, что в диапазоне температур 10 – 300 К независимо от содержания Co все составы имеют структуру слегка искаженного перовскита с ромбоэдрической пространственной симметрией (пр. гр. $R-3c$) и при низкой температуре эти составы становятся ферромагнетиками.

6. Установлено, что атомная и магнитная, а также микроструктура составов LPMCO-х очень слабо зависят от содержания кобальта и слабо изменяются с температурой. Показано, что ни в одном из изученных составов в диапазоне от ~ 10 К до комнатной температуры структурных фазовых переходов нет, а в зависимости упорядоченного магнитного момента от температуры какие-либо особенности отсутствуют.

7. Обнаружена корреляция необычно низкой температуры перехода металл-изолятор состава с $x = 0.15$ и наличия в нем фазового расслоения на структурно изоморфные фазы с разной стехиометрией.

Список цитируемой литературы

1. Плакида Н.М. Высокотемпературные сверхпроводники. М.: Международная программа образования. 1996. 288 стр.

2. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // Успехи физических наук. 1996. Т. 166, № 8. С. 833-858.

3. Raveau B. The crucial role of mixed valence in the magnetoresistance properties of manganites and cobaltites // Phil. Trans. R. Soc. A. 2008. V. 366. P. 83.

4. Makarov E.F., Mamsurova L.G. et al. Interplane redistribution of oxygen in fine-grained HTSC // Physica C. 2004. V. 415. P. 29-39.

5. Вишнев А.А., Макаров Е.Ф., Мамсурова Л.Г. и др. Особенности локальной структуры мелкокристаллических ВТСП $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_y$ // Физика низких температур. 2004. Т. 30. № 4. С. 373-384.

6. Вишнев А.А., Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г. Формирование сверхпроводящего соединения $YBa_2Cu_3O_x$ в неравновесных условиях. Особенности структуры и свойств // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 11. С. 86-96.

7. Mihalik M., Kavcansky V. et al. Magnetic and transport properties of $La_{0.67}Pb_{0.33}(Mn_{1-x}Co_x)O_3$ // Acta Physica Polonica A. 2008. V. 113. P. 251-254.

8. Gritzner G., Ammer J., Kellner K., et al. Preparation, structure and properties of $La_{0.67}Pb_{0.33}(Mn_{1-x}Co_x)O_{3-\delta}$ // Appl. Phys. A. 2008. V. 90. P. 359-365.

9. Kruger Ch., Conder K., Schwer H. et al. The dependence of the lattice parameters on oxygen content in orthorhombic $YBa_2Cu_3O_{6+x}$: a high precision reinvestigation of near equilibrium samples // J. of Solid State Chem. 1997. V. 134. P. 356-361.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

A1. Балагуров А.М., Мамсурова Л.Г., Бобриков И.А., То Тхань Лоан, Помякушин В.Ю., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г., Вишнев А.А. Эффект

структурного разупорядочения в мелкокристаллических ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$ // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2012. Т. 141. Вып. 6. С. 1144-1155.

A2. **То Т.Л.**, Балагуров А.М., Левин Д.М., Бобриков И.А., Краус М.Л., Ву В.Х., Нгуиен Х.Ш. Структура и свойства сложного магнитного оксида $La_{2/3}Pb_{1/3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2012. Вып. 3. С. 194 – 206.

A3. Craus M.L., Cornei N. and **То. Т.Л.** Low-doped $La_{0.54}Ho_{0.11}Sr_{0.35}Mn_{1-x}V_xO_3$ manganites: vanadium influence on transport phenomena and magnetic properties // Solid state phenomena. V. 190. 2012. P. 85-88.

A4. **То Тхань Лоан**, Балагуров А.М. Нейтронные дифрактометры на стационарном и импульсном источниках. Сравнение разрешающей способности // Труды XIII научной конференции молодых ученых и специалистов ОИЯИ. Дубна: Изд. ОИЯИ. 2009. С. 31-34.

A5. Балагуров А.М., **То Тхань Лоан**. Атомная структура мелкокристаллических ВТСП Y-123 // Труды XV научной конференции молодых ученых и специалистов ОИЯИ. Дубна: Изд. ОИЯИ. 2011. С. 274-277.

A6. **То Тхань Лоан**, Балагуров А.М., Бобриков И.А.. Атомная структура мелкокристаллических ВТСП Y-123 // материалы международной научно-практической конференции “Многомасштабное моделирование структур и нанотехнологии”. Тула: Изд. ТГПУ. 2011. С. 95-99.

A7. Craus M.-L.O., Cornei N., Oprea A., **То. Т.Л.** Low doped $La_{0.54}Ho_{0.11}Sr_{0.35}Mn_{1-x}V_xO_3$ manganites: cation disorder influence on transport phenomena and magnetic properties // Book of abstracts. Moscow International Symposium on Magnetism. Moscow. 2011. P. 679-680.

A8. Бобриков И.А, Балагуров А.М, **То Тхань Лоан**, Помякушин В.Ю., Мамсурова Л.Г., Вишнев А.А., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г. Особенности структуры мелкокристаллических ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$ // Сборник расширенных тезисов IV международной конференции ФПС. Москва: Изд. ФИАН. 2011. С. 176.

A9. **То Тхань Лоан**, Краус М.Л., Бобриков И.А., Ву Ван Хай, Балагуров А.М. Атомная структура $La_{2/3}Pb_{1/3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ // Труды XVI научной конференции молодых ученых и специалистов ОИЯИ. Дубна: Изд. ОИЯИ. 2012. С. 212-215.

Подписано в печать 08.11.2012. Гарнитура Times New Roman.
Формат 60×84/16. Усл. п. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 313.
Оригинал-макет подготовлен и тиражирован в ИД «Белгород»
308015 г. Белгород, ул. Победы, 85

