СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ “СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

ПЛАМЕН СТАНИСЛАВОВ СТАМЕНОВ

(СПЕЦИАЛНОСТ ФИЗИКА, № 8321)

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НА НЯКОИ МАНГАНОВИ ПЕРОВСКИТИ

Бакалавърска Теза

Научен ръководител: Доц. Др. Михаил Михов

СОФИЯ
2002

Съдържание

1. УВОД 2

2. ОБЩА ЧАСТ 2

2.1. ОПИСАНИЕ НА ПРОБЛЕМА 2
2.2. СТРУКТУРА НА МАНГАНОВИТЕ ПЕРОВСКИТИ 3
2.2.1. Кристална структура 3
2.2.2. Кристално поле 3
2.2.3. Електронна структура 4
2.3. МАГНИТНИ СВОЙСТВА 5
2.3.1. Магнитни структури 5
2.3.2. Температура на Кюри, намагнитеност и възприемчивост 5
2.3.2.1. Температура на Кюри 5
2.3.2.2. Намагнитеност 6
2.3.2.3. Възприемчивост 6
2.3.3. Магнитен резонанс и колективни възбуждения 6
2.3.4. Баромагнитни и магнитострикционни ефекти 7
2.3.5. Фазови преходи под действието на магнитно поле 7
2.4. ДРУГИ СВОЙСТВА 8
2.4.1. Транспортни свойства 8
2.4.1.1. Съпротивление и магнитосъпротивление 8
2.4.1.2. Хол ефект 8
2.4.1.3. Термоелектродвижещо напрежение 9
2.4.1.4. Хетероструктури 10
2.4.2. Термични свойства 10
2.4.2.1. Топлинен капацитет 10
2.4.2.2. Топлопроводност 11
2.4.3. Оптични свойства 11
2.4.3.1. Магнитооптика 11
2.4.3.2. Поглъщане на рентгенови лъчи 11

3. СПЕЦИАЛНА ЧАСТ 12

3.1. СИНТЕЗ 12
3.1.1. Изходни вещества 12
3.1.2. Процедура 12
3.1.2.1. Подготвителна част 12
3.1.2.2. Същински синтез 12
3.2. СТРУКТУРА 13
3.2.1. Методи 13
3.2.1.1. Рентгенови прахови дифрактограми 13
3.2.1.2. Неутронни прахови дифрактограми 13
3.2.2. Резултати 13
3.3. МАГНИТНИ ИЗМЕРВАНИЯ 16
3.3.1. Методи 16
3.3.1.1. Парамагнитна възприемчивост и възприемчивост в променливо магнитно поле 16
3.3.1.2. Ниско и високотемпературна намагнитеност 16
3.3.2. Резултати 16
3.4. МАГНИТОСЪПРОТИВЛЕНИЕ 25
3.4.1. Методи 25
3.4.2. Резултати 26

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ 28

5. ЛИТЕРАТУРА 30

1. Увод

Few subjects in science are more difficult to understand than magnetism.
Encyclopedia Britanica, Fifteenth Edition 1989.

Съвременната електроника достига изключителни степени на развитие благодарение на добре изучен кръг от базови материали – полупроводниците от първите три поколения. Немалка част от най-високо технологичните полупроводникови прибори вече работят отвъд теоретичните си възможности, и развитието на областта придобива интензивен характер. Конвенционалната електроника, пренебрегва спина на електрона. В сегашните полупроводникови елементи, броя на електроните с "спин нагоре" е практически равен на тези с "спин надолу"; ограничение наложено от характера на зарядовия пренос в почти всички твърди тела. Тази "забравена степен на свобода" става все по-нужна на конструкторите. Все повече лаборатории започват търсене на нови материали, с принципно нови възмовности - да запазват информацията за спина на електроните. Мнозина очакват, в тази област да бъде и следващата революция в електрониката, а за известен брой специалисти, новата област "спинова електроника" вече е факт.

Търсенето и разработката на подходящи магнитни материали за нуждите на това направление, е свързано с разширяване на разбиранията за връзките между: състав, структура, електронни и магнитни свойства на твърдите тела. Пълното охарактеризиране на нов материал е сложна и времеемка задача, изискваща прилагането на значителен набор от експериментални техники, и труда на голям брой специалисти. Още по-сложен е пътят от физичната лаборатория до производствените халета. С него ние няма да се занимаваме. Поставената цел е да се представи в общ план един съвременен и бързоразвиващ се дял от физическото материалознание, а също така, да се обобщят резултатите от серия експериментални изследвания проведени, както от автора на настоящата рабта и неговия научен ръководител във *Физически факултет* на *СУ*, така и от тесен кръг специалисти от различни институти на *Българска академия на науките*.

2. Обща част

2.1. Описание на проблема

Манганови оксиди [8][9][10] с обща формула $(R_{1-x}A_x)MnO_3$ (R = редкоземен катион, A = алкален или алкалоземен катион), със структура подобна на перовскита $CaTiO_3$, притежават голямо разнообразие от кристалографски, електронни и магнитни фази. В исторически план те водят до появата на нови физични представи, като тези за двойното обменно взаимодействие и полярона на Ян – Телер. По-нови разработки на тънки филми с подобни състави, разкриват нови явления, в това число: колосално магнитосъпротивление в близост до температурата на Кюри и оптично-индуцирани магнитни фазови преходи.

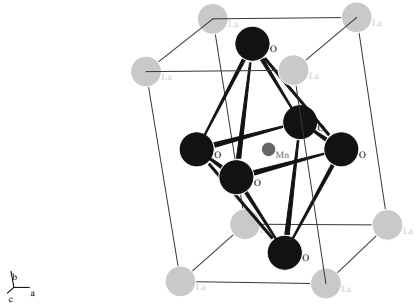
Манганати с перовскитова структура се изучават вече повече от 50 години. Тази система от състави предлага голяма гъвкавост на химическите синтези, която позволява систематично изучаване на структурата, електронните и магнитните свойства. Докато по-ранните изследвания се ръководят от нуждата от разработка на изолиращи феромагнитни материали с голяма намагнитеност за високочестотните приложения, то по-новите разработки са мотивирани от желанието да се разбере и използва голямото отрицателно магнитосъпротивление, което се наблюдава под T_c. Манганатите са също толкова перспективни като твърди електролити, материали за сензори и за нуждите на спиновата електроника.

Тези съединения представят, в кондензиран вид, взаимодействието между експеримент, теория и приложение, което лежи в основата на физиката на твърдото тяло.

2.2. Структура на мангановите перовскити

2.2.1. Кристална структура

Нека разгледаме обикновената перовскитова структура, чиято елементарна клетка е представена на *Фиг. 1*. Структурата може да бъде разгледана като кубична плътна опаковка на кислородните аниони и редкоземните катиони заемащи A (например La) позициите, с малки B (например Mn) катиони във вътрешността на кислородните октаедри.



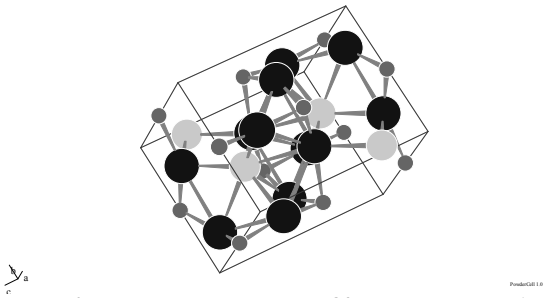
Фигура 1. Елементарна клетка на $LaMnO_3$ (идеализиран вариант).

На основа на геометрични съображения могат да се изведат идеалните катионни радиуси r_A и r_B за съответните позиции. Първите следва да бъдат равни на кислородния радиус, r_O = 0.140 nm, докато вторите следва да са $(2^{1/2} - 1)r_O$ = 0.058 nm. Дефинира се фактор на толерантност:

$$t' = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)},$$

който е равен на нула в идеализирания случай. В същност первскитова структра формират оксидите, за които $0.89 < t' < 1.02$. Възможно е оценката слабо да варира в зависимост от промяната на координационните числа на отделните йони (водеща до промяна на ефективния йонен радиус).

Въпреки че повечето манганати, които са обект на нашите разглеждания имат кристална структура, която се извежда на базата на елементарната кубична клетка от *Фиг. 1*, много малко от тях притежават същата структура в чист вид, поради разместването на атомите от идеалните им позиции. Наблюдава се приспособяване на перовскитовата структура, към несъответствията в йонните радиуси, което води до цял ред удвоени елементарни клетки с по-ниска симетрия. Пример за това предтавлява представената на *Фиг. 2* структура на $LaMnO_3$ при 1.5K отговаряща на 170-та пространствена група по международната класификация, *Pbnm*.



Фигура 2. Реална структура на LaMnO3, при температура 1.5K.

2.2.2. Кристално поле

Кристалното поле в катионните позиции има има изключително влияние върху електронните и магнитните свойства на на манганови оксиди. В идеалната структура, и двете катионни позиции имат една и съща точкова група на симетрия *m*3*m*. За реалните структури точковата симетрия е доста по-ниска.

Кристалното поле в *A позициите* се изследва удобно в съединенията с немагнитен тривалентен йон на позиция B. Систематичните изследвания показват, че обкръжението на редкоземния йон в тази позиция е със силно понижена симетрия. В тези случаи кристалното поле е в състояние напълно да снеме израждането по енергия.

Кристалното поле в *B позициите* има предимно кубична симетрия. За случаите в които делокализацията на Mn-вите атоми може да се пренебрегне, което е изпълнено за незаместените по катионни позиции оксиди, като първо приближение при описанието на взаимодействието между мангановите йони може да се използва енергия на кристалното поле.

2.2.3. Електронна структура

Груба оценка за броя на електроните в d зоните на манганатите може да се направи на базата на отношенията Mn^{3+} към Mn^{4+} и стехиометричната формула (предполагайки, например, че кислородните йони не дават принос). Оценка на кислородната астехиомерия се прави на базата на прецизни неутроннографски данни или с помощта на прецизни химични аналитични методи (например кулонометрично титруване). Съществуват и ред експериментални методи за оределяне на реалното състояние на йоните – спектроскопия на енергетичните загуби на ускорени електрони снопове в веществото *EELS*, ренгенова абсорбционна спектроскопия *XRAS*, и фотоелектронна спектроскопия *XPS* и *UPS*.

Оксидите с перовскитова структура и йон със затворена електронна конфигурация на позиция B, са прозрачни изолатори. Примери в това отношение са $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $LaAlO_3$ и други. Ширината на забранената зона за тези материали е над 5 eV. Валентната зона се образува основно на базата на кислородните 2p електронни състояния, а зоната на проводимост (която в случая е празна и разделена от предишната на около 6 eV) се образува за сметка на 3d електронните състояния.

В сравнително тясната 3d зона, движението на електроните е силно корелирано, и от това следват редица интересни физични ефекти. Традиционият подход към оксидите на преходните метали е те да се разглеждат като йонни съединения с добре дефинирани 3d конфигурации, включващи общия брой локализирани електрони на йон. Този подход дава приемливо обяснение на много аспекти от поведението на оксидите, включително формирането на магнитен момент. Предсказанията на модела могат да бъдат директно проверявани от спектроскопски изследвания. Явления като електронен трансфер и смесване (хибридизация) на орбитални състояния, остават в страни от този подход, и са по-податливи на анализ в зонния модел. Зонния модел, обаче, изисква значителни изчисления, които не са така прозрачни физически. Съществуват подходи, като така нареченото приближение на локалната плътност на спина *LSDA*, които дават възможност да се пресметне магнитния характер на основното състояние. Въпреки всичко, най трудни за третиране остават вътрешно атомните корелации.[15]

Електронните свойства на оксидите на преходните метали се определят от няколко сравними по големина взаимодействия (всички с големина от порядъка на 1eV; точните оценки за тези параметри за $LaMnO_3$ са дадени в скоби) както следва:

1. U_{dd} – взаимодействие на Мот – Хъбърд, или енергията за еднозарядово възбуждане на йонната система с участието на две d състояния (4.0 eV),
2. U_{pd} – взаимодействието обосноваващо зарядовия трансфер между p и d състоянията (4.5 eV),
3. t – интеграла на взаимодействие в d зоната (0.1 eV),
4. U_{ex} – локалната обменна енергия за преобръщането на един спин (2 eV),
5. Δ_{cf} и δ_{JT} – взаимодействията включени в кристалното поле (0.6 eV).

Оценките на ефективния обменен интеграл J_{ij}, който изразява взаимодействието между съседните Mn-ови атоми в Хайзенберговия хамилтониан

$$H = -2\sum_{ij} J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j ,$$

са от порядъка на t^2 / U (0.001 eV за $LaMnO_3$).

2.3. Магнитни свойства

2.3.1. Магнитни структури

Два вида деформации на перовскитовата структура влияят на магнитното подреждане на манганатите. Пъпвият вид е следствие от по-маките размери на катионите в А позиция, и се състои в кооперативното накланяне на кислородните октаедри. Вторият вид е свързан с Ян-Телеровите деформации на октаедрите, съдържащи манганови йони, и тяхното общо подреждане.

Първия механизъм предизвиква двустранно накланяне на октаедрите, под около 1200 К, което води до орторомбична структура с относително малки решетъчни деформации. При по-ниски температури, може да настъпи кооперативно Ян-Телерово подреждане.

Друг съществен фактор, който влияе на магнитната структура е съдържанието и разпределението на Mn^{3+} и Mn^{4+} йоните в решетката. Под влияние на локалните флуктоации в разпределението на различните по големина магнитни моменти (разликата е приблизително един магнетон на Бор) става възможна магнитна фазова сегрегация или преход в магнито неподредено състояние при понижаване на температурата.

Наблюдават се феромагнитни, феримагнитни и антиферомагнитни структури, както и голям набор от неколинеарни магнитни подреждания. Наличието на няколко магнитни фази с различни магнитни структури и различни температурни интервали на стабилност, в голяма част от експериментално синтезираните поликристални керамики, води до сериозни проблеми в прецизното определяне на магнитните им свойства. Наложителен е съвместният анализ на данните от рентгеновата и неутронни дифракции, както и на макроскопичните магнитни свойства .

В някои съединения с частично заместване на редкоземния йон, могат да се получат магнитни структури наподобяващи спинови стъкла, когато подреждането се дължи на случайно разпределените феромагнитно и антиферомагнитно взаимодействия.

2.3.2. Температура на Кюри, намагнитеност и възприемчивост

2.3.2.1. Температура на Кюри

Правят се различни изследвания, целящи да разкрият зависимостта на температурета на Кюри T_C от различните катионни заместявания. Големината на обменните взаимодействия зависи както от междуйонните разстояния, така и от валентните ъгли. Съществува възможност да се оценят ъглите на връзките на кислородните октаедри (от константите на решетката), а с тяхна помощ да се изведат и ъглите на връзките Mn – O – Mn. Съединенията в които редкоземния йон се замества частично с Bi, а именно $(Bi_{1-x}La_x)_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, дават възможност да се изследват деформациите на структурата, които най-често се изразяват в накланяне и завъртане на кислородните октаедри. Внесените по този начин изменения, чувствително променят температурите на кристалографските и магнитните фазови преходи. Забелязва се също така, че намагнитеностите на структурите с намален ъгъл Mn – O – Mn, по-трудно достигат насищане. Този факт вероятно се дължи на наслагването на двойното и свръхобменното взаимодействия, което води до деколинеаризиране на спиновата система.

Забелязва се, че за даден алкален катион, T_C се увеличава с нарастването на атомния радиус (намаляването на атомната маса) на редкоземния йон. По подобен начин, T_C се увеличава и с увеличаването на масата на алкалния катион, вероятно в резултат на промяна на ъгъла на връзките Mn – O – Mn.

При образците с ниски температури на Кюри ($T_C < 100$ K), магнитните преходи притежават ясно изразен температурен хистерезис. Тези особености вероятно се дължат на степените на свобода свързани с неколинеарността на спиновите решетки за някои фази.

Температурите на Кюри, на съставите легирани с магнитни йони (например Fe), са по-ниски, като резултат от промяната на характера на обменното взаимодействие.

Аморфните състави от вида $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$, изготвени по метода на чука и наковалнята, показват $T_C > 380$ K почти в целия интервал на изменение на x.

2.3.2.2. Намагнитеност

Нискотемпературната намагнитеност на феромагнитните образци трудно достига насищане дори при силни полета. Резултантните стойности за магнитния момент са значително по-ниски от очакваната стойност за спинов магнетизъм. Това често се дължи на фази с неколинеарни спинови конфигурации. Намагнитеността на съединенията, които са феромагнитни, но чиято спонтанна намагнитеност е доста по-малка от очакваната стойност (при участие само на спина), има принципно различно поведение при намагнитване след охлаждане в нулево или ненулево поле, а коерцитивната сила расте бързо при понижаване на температурата.

Освен това, се наблюдава и силен парапроцес при високи полета, който е твърде голям за да бъде обяснен с модела на Паули за електронния парамегнетизъм. Тези състояния са типични за структури с многобройни и почти-изродени спинови конфигурации (поведение сходно с това на спиновите стъкла). Зависимостите могат да бъдат моделирани като нехомогенна спинова клъстеризация. Наблюдавания момент е по-малък от очаквания и за образци с катионна астехиометрия; само отделни състави легирани с Sr имат нормални феромагнитни отнасяния.

Доменната структура се наблюдава върху тънки филми от някои състави с помощта на тунелни микроскопи снабдени с подходящите за целта магнитни глави. Големината на домените за филми с дебелина 0.3-0.5 μm достига няколко микрона.

2.3.2.3. Възприемчивост

Измерванията на магнитната възприемчивост на голямо количество състави води до следните изводи за вида на свръхобменното и двойното обменни взаимодействия. В най общ план тези зависимости са следните:

- $Mn^{3+} – O – Mn^{3+}$ взаимодействието е феромагнитно ако разстоянието отговаря на условието a > 3.8Å, в противен случай (a < 3.8Å) е антиферомагнитно;
- $Mn^{4+} – O – Mn^{4+}$ взаимодействието е винаги антиферомагнитно;
- $Mn^{4+} – O – Mn^{3+}$ взаимодействието е винаги феромагнитно.

Някои състави демонстрират забележими отклонения от стандартните зависимости на Кюри – Вайс

$$\chi = \frac{C}{T - \theta},$$

(където C е константата, а θ е температурата на Кюри) в парамагнитната област; в близост до температурата на прехода. Тези отклонения се тълкуват по няколко начина:

1. в близост до температурата на прехода настъпва клъстеризация на спиновата подсистема;
2. преобладаващо влияние на зарядовото подреждане което се наблюдава при голяма част от съставите;
3. магнитната структура преминава в квази-двумерно състояние.

За окончателното изясняване на този проблем са необходими прецизни неутронно-дифракционни и ренгеново-поляризационни измервания, при достатъчно ниски температури.

2.3.3. Магнитен резонанс и колективни възбуждения

За манганатите, които са феромагнитни и проводящи, има направени значителен брой изслевания на феромагнитния резонанс. В повечето от тези материали, ширината на феромагнитните резонанси показва необичайни температурни зависимости, с минимум около T_C, възлизащ на няколко десетки mT, и нараства до около 0.2 T, при ниски температури. Първоначално този характер на зависимистите се свързва с естествена магнитна нехомогенност на материалите. По-късни изследвания показват, че по-силни са зависимостите от големината на образеца, или на кристалитите (за поликристалните керамики). Резонансните линии на тънки филми са тясни (около 5 mT) и практически не зависят от температурата. Релните профили на резонансните линии зависят изключително от дължината на проникване, свързана със скин ефекта, като има огромно количествено разминаване между съпротивлението на обемните образци и оценките които се получават от изследванията на феромагнитния резонанс (до 2 – 3 порядъка). Повечето експерименти подвърждават наличието на отрицателно магнитосъпротивление при честоти в микровълновия диапазон, аналогично на ефекта, наблюдаващ се при постоянен ток.

От честотите на феромагнитен резонанс, е възможно да се направят оценки на спонтанната намагнитеност M_s и полето на анизотропия H_A.[17] Резонансното поле практически не зависи от температурата, а магнитната анизотропия е пренебрежима при почти всички образци (с изключение на напрегнатите тънки епитаксиални слоеве). Тези факти се съгласуват с данните от квазистатичните криви на намагнитване при ниски температури.

Изследванията на електронния парамагнитен резонанс на манганатите над T_C, показват експоненциално намаляване на интензитета на линиите. Темпът на деклъстеризация е такъв, че около 20K над температурата на Кюри, сигналът съответства на клективна прецесия на групи от около 30 спина. Смята се, че температурната зависимосг на ширината на линията е свързана с едно-фононни процеси на релаксация на спиновата система.

2.3.4. Баромагнитни и магнитострикционни ефекти

Класическите магнитострикционни ефекти са обемната и линейната магнитострикция. Обемната магнитострикция е обкновено, изотропен ефект, несвързан с ориентацията на намагнитеността, който зависи от свободата енергия свързана с зависимостите от разстойанието на обменните интеграли. Ефектът е ясно изразен под T_C, където относителното изменение на обема:

$$\omega = -(\Delta V / V)_{T=const},$$

достига стойности от 1% за някои състави. Когато обемната магнитострикция е отрицателна (материала се разширява под действието на магнитното поле), тя може да компенсира, в определен температурен интервал, температурното разширение, и да се достигнат почти нулеви изменения на обема.

Линейната магнитострикция λ е изменението на размера по посока на намагнитеността, което се придружава от напречно относително изменение от $-\lambda / 2$. Тя е много малък ефект , стойността на насищане λ_s е от порядъка на 10^{-6}.

За всички манганати, без тези с кислородна астехиометрия и ниски температури на прехода T_C, феромагнитното състояние се стабилизира от прилоено външно налягане, при ръст на критичната температура $(dT_C / dP)_{H=\text{const}} \approx 10 - 30$ K/GPa.

Следва да се отбележи факта, че влиянието на налягането, и това на химчното налягане (постигано чрез катионни замествния), са протвоположни. Това се обяснява качествено от следните съображения; налягането увеличава интеграла на приокриването на мангановите атоми, а с това и ширината на зоната W, като при това се увеличава T_C; заместването с по-малки катиони води до намаляване на ъглите на връзките Mn – O – Mn, като по този начин ефективно намалява обменния интеграл. Показва се също така, че налягането подтиска зарядовото подреждане и предизвиква преходи към феромагнитно метално състояние.

2.3.5. Фазови преходи под действието на магнитно поле

При манганатите, чиито състави са близки да границата антиферомагнитно-феромагнитно състояние се наблюдаяват интересни ефекти при прилагане на външно поле. Преходите между различните колинеарни и неколинеарни феромагнитни подреждания също могат да се осъществяват с помощта на магнитно поле. Преходите са най-често от първи род, със значителен хистерезис и, обикновено, са придружени с разрушаване на зарядово-подреденото състояние [22]. Феромагнитното, зарядово-неподредено състояние е обикнновено с метален характер и притежава значително магнитосъпротивление.

За някои състави се наблюдават метамагнитни преходи [5][7], при полета с големина 6T и температура 4.2K, придружени с скок в проводимостта от около 10 порядъка. Забележителен е и факта, че подобни промени могат да бъдат предизвикани от осветяване с ултравиолетови или рентгенови лъчи (устойчива фотопроводимост), или от големи приложени напрежения.

При голяма част от съставите, има сведения за клъстеризация и фазова сегрегация в наномащаба, която оказва влияние върху магниторезистивните ефекти, както и на разрушаването на спиново-подреденото състояние при силни полета [6].

2.4. Други свойства

2.4.1. Транспортни свойства

Първите изследвания на транспортните свойства на манганови перовскити се правят на състави $(La_{1-x}A_x)MnO_3$ (A = Ca, Sr, Ba) и целят изясняването на зависимостите на съпротивлението от състава и температурата. Главия резултат от тези измервания е, че има силна корелация между съпротивлението и магнитните свойства на материала.[26][27] Извън зоната на феромагнитните фази (в концентрационните фазови диаграми)[12], съпротивленията са високи и термично активирани, като съпротивлението аномално нараства около областта на магнитния фазов преход, при това се преминава от термично-активиран, към метален характер на съпротивлението. Откриването на гигантския магниторезистивен ефект (*GMR*) в тези съединения води до рязък скок в броя на изследванията, както на поликристални керамични материали, така и на монокристали и наноразмерни епитаксиални структури.

Най-голямо магнитосъпротивлеие се наблюдава, обикновено, около T_C, която може да е и над стайни температури за някои състави. Изотропния магниторезистивен ефект достига насищане едва при приложено поле над 1T. Максималната стойност на магнитосъпротивлението за почти всички състави е обратно-проорционална на самата температура на Кюри. При стайни температури *GMR* е, често от порядъка на чисто геометричното магнитосъпротивление при силни полета, но може да бъде няколко порядъка по-голямо при ниски температури.

Различен по своя характер е анизотропния магниторезистивен ефект, наблюдаван най-често в тънки слоеве. При него съпротивлението зависи от взаимната ориентация на тока и намагнитеността и се променя четири пъти (имайки предвид симетрията на перовскитовата структура) при въртене на намагнитеността в равнината на израстване на слоя. Ефектът е малък, от порядъка на –0.2 %.

2.4.1.1. Съпротивление и магнитосъпротивление

Базовият член на фамилията манганати $LaMnO_3$ е полупроводник с активационни енергии от 0.10 до 0.36 eV[14][16]. Ширината на забранената зона зависи от образеца и е по-малка от енергията на възбуждане необходима за зарядов трансфер, която измерена оптично възлиза на около 1 eV; както и от ширината на забранената зона измерена чрез фотогалванична спектроскопия (около 1.3 eV), но е сравнима с теоретичната за непрякозонна структура.

При повечето манганати се наблюдава преминаване в режим на скоков електронен транспорт от един манганов атом към друг, със запазване направлението на спина (така наречената "спинова памет"), когато материалът премине във феромагнитно състояние [16][20][21]. Ето защо феромагнитното взаимодействие се свързва с високи електронни подвижности и ниски специфични съпротивления. Съпротивлението на легираните образци зависи силно от зарядовото подреждане и локализация [29]. Монокристалните образци показват анизортопна проводимост, от 2 до 5 пъти по голяма в равнината, отколкото по издължената орторомбична ос (повечето състави кристализират в прости или удвоени елементарни клетки с орторомбична симетрия). Голяма част от измерванията на монокристали, във феромагнитно състояние, показват степенен характер на зависимостта на специфичнто съротивление от температурата, красноречиво доказателство за метален характер.[11] Голямото остатъчно съпротивление на почти всички състави при хелиеви температури говори, освен за наличието на голямо количство дефекти, така и на магнитни нехомогености, разсейващи спиново поляризираните електрони на нивото на ферми E_F. Наблюдават се силни зависимости на съпротивлението от налягането – изменения с повече от порядък на GPa.

2.4.1.2. Хол ефект

За разлика от нормалните метали и полупроводници, изразът за Хол-ефектът при магнитните материали съдържа допълнителен член, който представя зависимостта от манагнитеността:

$$\rho_{xy} = R_0 B + \mu_0 R_E M ,$$

където нормалния коефициент на Хол R_0, в първо приближение е –1/ne, и коефициентът на аномалния ефект на Хол R_E зависи от асиметричното разсейване на електроните, което се дължи на спин-орбиталното взаимодействие. R_E може да бъде, както положителен, или отрицателен, така и

нула в някои частни случаи. Във феромагнитни материали, втория член на Хол е често (но не винаги) на порядък по-голям от нормалния. При всяко реално измерване следва освен горните да добавим и член съответстващ на на падът на напрежение *IR*, дължащ се на нееквипотенциалността на контактите. При условие че имаме добре дефинирана униполярна проводимост, то от измерванията на константата на Хол R_0 и съпротивлението ρ, както е добре известно може да се определи и холовата подвижност:

$$\mu_H = R_0 / \rho .$$

Знакът на холовите носители във феромагнитно състояние на манганатите, следва силно да зависи от Ян – Телеровото разцепване на e_g зоната. Ако разцепването е пълно, то тогава концентрацията на носителите на заряд следва да бъде x за дупки ($x < 0.5$), докато при липса на разцепване, концентрацията следва да бъде $1 - x$ за електрони.

При измерванията на ефекта на Хол при манганатите се срещат доста трудности. Един от проблемите е, невъзможността да се достигне магнитно насищане. Дори доста под T_C, кривите на намагнитване на повечето манганати показват голям дял на парапроцеса, което означава, че аномалния ефект на Хол наподобява нормалния. Друг проблем възниква в случаите, когато магнитосъпротивлението е голямо; всеки дисбаланс на холовите електроди води до възникването на съпротивителен сигнал, който маскира приноса на Хол ефекта, и прави наложително разделянето на четни и нечетни ефекти.

Ранните измервания, на ефекта на Хол при манганатите, дават отрицателни стойности за коефицента на Хол, като изведената въз основа на тях електронна концентрация продиворечи на разултатите от измерванията на термоелектродвижещо напрежение. Измерените стойности за подвижността са също твърде ниски за феромагнитното квази-метално състояние - от порядъка на 10^{-5} $m^2V^{-1}s^{-1}$.

2.4.1.3. Термоелектродвижещо напрежение

Измерванията на електричното поле предизвикано от температурни градиенти напречни на образеца, дава информация, която допълва данните за съпротивление и Хол-ефект. Коефициентът на Зеебек се дефинира като, термоелектродвижещото напрежжение на градус температурна разллика:

$$S = \Delta V / \Delta T = (grad_T V)_{I=0} .$$

Термоелектродвежещото напрежение не зависи от преходното съпротивление между отделните проводящи области в образеца и термоелектродвижещите напрежения на оделните области са адитивни, поради изискването през образеца да не тече ток. За фазите с метална проводимост е подходящ изразът от модела на свободни електрони:

$$S = \frac{k}{|e|}\left(\frac{kT}{E_F}\right) .$$

Образци с метален характер на проводимостта под T_C, показват много малки термоелектродвижещи напрежения ($S < 2$ μVK^{-1}), без ясно изразен температурен ход. Тези факти най-често се интерпретират, като доказателство за наличието на стабилно вибронно състояние, в което квазичастиците са електрони свързани с подвижни Ян – Телерови дисторсии, които практически нямат дисперсия. Само някои данни, получени на тънки филми и монокристали, показват различно поведение, което може да се интерпертира като суперпозиция от метален, феромагнитен и фононен членове.

Двата режима, които най-често се открояват в зависимостите на съпротивлението от температурата намират своето отражение и върху термоелектродвижещото напрежение. Под T_C, ефектът е почти нула и не зависи от T, и е пропорционален на T за образците показващи метална проводимост. За неметалните състояния с катионна астехиометрия по-голяма от 0.01, чиито специфични съпротивления имат активационен характер в целия температурен интервал, както и за образците с метален характер над T_C, S се изменя пропорционално на $1/T$.

Когато съпротивлението има термоактивационен характер, термоелектродвижещото напрежение може също да демонстрира поведение подобно на това при полупроводниците. Коефициентът на Зеебек за полупроводник се дава от

$$S = -\frac{k}{|e|}\left(\frac{\Delta}{kT} + B\right),$$

където Δ е активационната енергия, положителна за електроните и отрицателна дупките, а B е константа от порядъка ln2, свързана с ентропията на носителите. Активационната енергия получена от $1/T$ - зависимостите е с около 3 до 10 пъти по-малка от тази получена от термоактивационните зависимости, което е показателно за наличието на скокова проводимост. Наблюдава се също така силна зависимост на S от магнтното поле, особено около T_C, което показва, че токовите носители имат магнитен характер.

2.4.1.4. Хетероструктури

От феромагнитни манганати се изготвят хетероструктури, от типа сандвич, с немагнитни дистанционни слоеве, които магат да са изолаторни, метални или свръхпроводящи.

В свръхрешетките се наблюдава повишено магнитоспротивление, в сравнение с чист слой от даденото вещество, дължащо се на спиново-зависимо разсейване от интерфейсите [13]. Изготвят се перспективни спинови вентили с тунелен ефект, които представляват два феромагнитни слоя разделени с квантово прозрачен изолиращ бариер. В тунелните преходи с напълно поляризирани електроди, преминаването на електрони е класично забранено, когато електродите имат антипаралелни намагнитености. В подобни структури се докладва магнитосъпротивление от порядъка на 100% при 4.2K. Изключително силната зависимост от полето (достатчни са 10 mT за насищане) е една от най-силните получени до момента.

Като мярка за спиновата поляризация на системата може да се въведе

$$\eta = \frac{(S_{\uparrow\uparrow} - S_{\uparrow\downarrow})}{(S_{\uparrow\uparrow} + S_{\uparrow\downarrow})} = (1-2a)^2,$$

където $S_{\uparrow\uparrow}$ и $S_{\uparrow\downarrow}$ са проводимостите при паралелна и антипаралелна ориентация, а a е частта на носителите с спин нагоре. Достигнати са степени на поляризация до 95% [8].

Магнитосъпротивлението на спиновите тунелни преходи намалява значително с повишаването на температурата. Този факт намира обяснение, при наличие на кислородна астехиометрия в тънък слой от манганата около туналния бариер, с по-висока температура на Кюри, който предизвиква обръщане на спина на преминаващите носители. Същия проблем се среща и при дребнозърнестите поликристални керамики. Възможността да се контролира намагнитеността на интерфейсите, е от изключителна важност, за постигането на достатъчно голям магнитосъпротивителен ефект, при стайни температури.[28]

Благодарение на подобната структура на високотемпературните свръхпроводници, става възможно изготвянето на хетероструктури от тези две фамилии материали. Наблюдават се тунелни свръхпроводящи токове през бариерите с дебелина до около 500Å.

В заключение може да се отбележи, че измерванията на транспортните свойства в равнината на прехода показват независимост на свръхпроводимостта и магнетизма. Интересно би било да се изследва взаимодействието, между двете семейства материали, с помощта на измервания извън равнината на епитаксия, като спин-поляризираните електрони бъдат заставени да минат пред свръхпроводящите области, или куперовите двойки да се движат в магнитните слоеве. Главната трудност в това направление е подготовката на интерфейсите. Въпреки това, вече се изготвят *MOSFET* елементи с хистерезис на съпротивлението от порядъка на 100% (включително и такива с сегнето електричен затвор).

2.4.2. Термични свойства

2.4.2.1. Топлинен капацитет

Измерен е топлинният капацитет на няколко състава стехиометричен и астехиометричен $LaSrMnO_3$, при ниски температури, от Соеу и сътрудници. Данните са апроксимирани с помощта само на електронен и решетъчен член, т. е.

$$C = \gamma T + \beta T^3.$$

Получените стойности варират в интервала γ= 5 – 8 mJ.mol^{-1}.K^{-2}, което съответства на електронна плътност около нивото на Ферми

$$N(E_F) = 3\gamma/(\pi k_B)^2,$$

възлизаща на около 4×10^{28} m^{-3} eV^{-1}. Тази стойност е сравнително висока за метал, но е възможно това да се дължи на липсата на корекция за остатъчното съпротивление при ниски температури.

В съединенията на редкоземните елементи, често характера на нискотемпературния топлинен капацитет се доминира от възбудените едноатомни състояния на редкоземните йони; такъв е и случая с манганови оксиди.

Наблюдават се някои аномалии в топлинния капацитет, около температурата на Кюри, които се предполага, че се дължат на разликата на ентропията на подреждащата се спинова подсистема, и тази дължаща се на зарядовата локализация. Промяната на ентропията под действието на магнитно поле, се изчислява на базата на кривите на намагнитване използвайки термодинамичното съотношение

$$\Delta S_m = \int_0^H (dM/dT)_H \, dH$$

С особености в поведението на топлинния капацитет, се проявяват и двата фазови прехода наблюдавани в някои образци, този свързан с зарядовото подреждане, и структурния преход O →O'.

2.4.2.2. Топлопроводност

Подобно на съпротивлението, топлопроводността k също има особеност около температурата Кюри T_C, която може да бъде променяна с помощта на външно поле. Наблюдава се увеличение от около 30%, при приложено външно поле 6 T и температура 265K. Аномалния положителен температурен коефициент dk/dT > 0, над T_C, се обяснява с големите динамични нарушения на кристалната решетка, които придружават зарядовия пренос в близост до T_C, в изолиращата фаза.

Факторът на Дебай – Валер (тензорът на средно-квадратичните отклонения на атомите в даден базис) рязко намалява с увеличаване на температурата, което е показател, за важността на нелинейните трептения на решетката.

2.4.3. Оптични свойства

2.4.3.1. Магнитооптика

По-ранните експерименти по оптично характеризиране на манганови перовскити, целят определяне на годността на съединенията като материали за магнитооптичен запис на информация. Правят се изследвания на магнитооптичния ефект на Кер, и на ефекта на Фарадей, като функция на дължината на вълната (т.е. може да се работи, както в режим на пропускане, така и в режим на отражрние). Магнитооптичната активност е най-голяма около максимумите в поглъщането дължащи се на вътрешно атомните d → d (1.8 eV) преходи, и зарядовия трансфер 2p(O) →3d(Mn) (3 eV), което е указание, че спиново-поляризираните Mn-ови d нива имат отношение и към двата прехода. Ъгълът на въртене при ефекта на Кер достига максимална стойност от 0.2° при 3.2 eV, в $LaSrMnO_3$, докато ефекта на Фарадей достига максимална стойност от 40000° cm^{-1}, при същата енергия. Тънките филми от същото вещество имат голяма магнитна анизотропия в направление ортогонално на равнината на израстване, и са перспективни за запис (по метода на преминаване на температурата на Кюри), и четене използвайки ефекта на Кер.

2.4.3.2. Поглъщане на рентгенови лъчи

Настоящата степен на развитие на синхротронните източици на рентгеново лъчение дава възможности за изследване на електронната структура на твърдотелните материали. Поглъщането на рентгенови лъчи е мощен инструмент за изследването на локалната електронна структура на атомите формиращи съединението. Използването на кръгово поляризирани рентгенови лъчи дава информация за спиновия характер на електронните състояния; рентгеновите *Magnetic Circular*

Dichroism спектри се получават изваждайки спектрите, снети при паралелни и антипаралелни ориентации, на магнитното поле и падащия кръгово поляризиран фотон.

Общия извод от измерванията на поглъщането на рентгенови лъчи е, че локалната симетрия не се изменя при промяна на характера на съпротивлението, което води до извода, че локалните електронни конфигурации (поне за интервали от време от порядъка на времето за осъществяване на фотоелектричния процес – 10^{-19} s) са едни и същи, за металното и за изолиращото състояние на оксидите. Естествено, флуктоации в по-голям времеви мащаб дават принос, но като тегловна сума. *MCD* спектрите се интерпретират, като уникален вид електронна конфигурация на Mn–вите атоми на оксидите със смесени валентни състояния.

3. Специална част

В настоящата част на работата, се описва процедурата на синтез и изследване на серия от образци, основната част от която са 10 образеца с обща формула $Bi_{0.5}R_{0.5}(Ca, Sr, Ba)Mn_2O_6$. Както ще стане ясно по-нататък, подобна система от оксиди, позволява известна гъвкавост при оптимизацията на структурните, транспортните и магнитните параметри.

3.1. Синтез

3.1.1. Изходни вещества

Поради характера на керамичната техология всички необходими елементи се вкарват в реакционната смес във вид на оксиди, нитриди и карбиди. Използват се съответно Bi_2O_3, R_2O_3 (R = La, Nd, Gd, Ho), $Sr(NO_3)_2$ и $CaCO_3$. Като консумативи се използват също така ацетон 2N7 и дестилирана и дейонизирана вода 10 MΩ.cm. Всички твърдофазни реагенти са с аналитична чистота по-добра от 3N5. Поради участието на атмосферен кислород в реакциите на синтез, изотопните съотношения са тези за стандартна атмосфера.

3.1.2. Процедура

3.1.2.1. Подготвителна част

На основа на моларните маси на реагентите се извършва предварително изчисление на стехиометричните и общите количества необходими за синтеза.

Извършва се накаляване на редкоземните силнохигроскопични оксиди R_2O_3 в продължение на 3 h, с цел да не се се опорочи следващото измерване на масите.

Претеглят се необходимите количества от реагентите с помощта на аналитична везна "Sartorius" с клас на точност III и максимална абсолютна грешка 1.10^{-8}kg.

Вече претеглените количества се стриват в продължение на 30min. в ахатова мелница, както в сухо състояние, така и в ацетонова баня.

Разпадането на карбонатите и нитратите се осъществява чрез предварително прогряване на смесите в продължение на 8 h. при 800° C.

3.1.2.2. Същински синтез

Готовите реакциони смеси се пресоват при налягане 430 MPa до таблетки с диаметър 12 mm. и височина 5 mm. Извършва се предсинтезно прогряване в продължение на 12 h. при 900° C. Следва двукратно дванадесет-часово прогряване за осъществяване на дифузионната фаза на хетерогенния химичен процес, като след всеки цикъл се извършва стриване и ново таблетиране с цел хомогенизация.

Същинската химична реакция се извършва при две последователни прогрявания при 1000 и 1150° C в продължение на 24 h. без образуване на течна фаза.

3.2. Структура

3.2.1. Методи

3.2.1.1. Рентгенови прахови дифрактограми

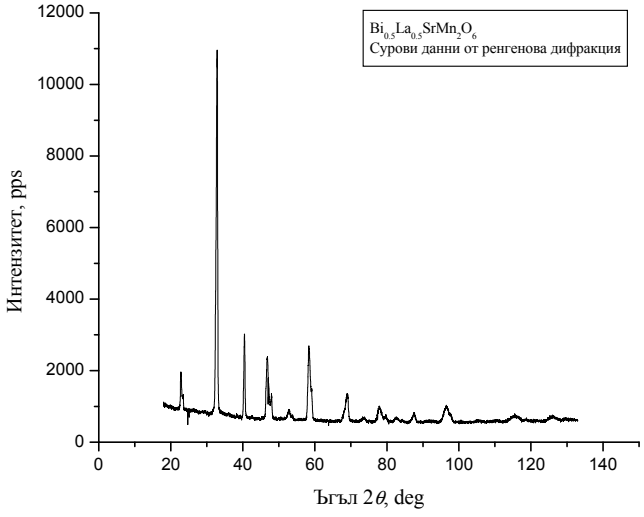
Праховите ренгенограми се получават с помощта на компютърно управляван прахов дифрактометър "ДРОН - 3". Използва се филтрувано Cu - K_α рентгеново лъчение получено в ренгенова тръба с мощност 3.5 kW. Регистрацията на дифрактиралия сноп се осъществява с помощта на стандартен сцинтилационен детектор с ФЕУ. Данните са събирани в ъгловия интервал 15° – 150° (2θ), със стъпка от 0.02°, в режим на постоянно време на стъпка 5 s/step. Параметрите на елементарната клетка се уточняват с помощта на програми работещи по метода на най-малките квадрати – "PDI" и "PpowderCell".

3.2.1.2. Неутронни прахови дифрактограми

Неутронно-дфракционните измервания се извършват на прахов дифрактометър с средна разделителна способност "PSD" в Будапеща. Измерванията се извършват при стайна температура с дължина на вълната 1.0577 Å. Уточняването на параметрите на елементарната клетка се извършва с помощта на работещия по метода на "Rietveld" програмен пакет "Fullprof"

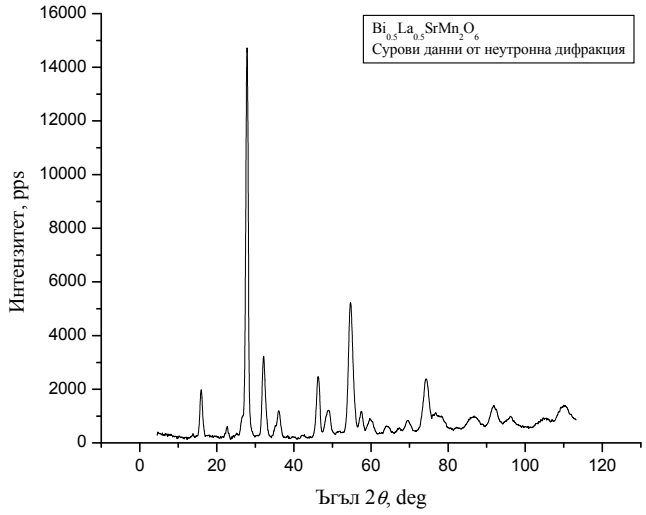
3.2.2. Резултати

Примерна ренгенова прахова дифрактограма е дадена на *Фиг. 3*. Лесно се виждат линиите дължащи се на основната перовскитова структура. Прецизният числен анализ дава възможност да се охарактеризира структурата, като съставена от наклонени на малък ъгъл (от порядъка на един градус) кислородни октаедри. Получават се също така оценки за възможната астехиометризация на различните Mn-ови йони. Също така се извършва частичен фазов анализ, с точност 2 – 3 %, който показва ренгенова монофазност на изследваните образци и служи за контрол на процеса на синтез (като ренгенограми се регистрират на всеки от междинните етапи на синтеза, които включват стриване и претаблетиране на керамичните заготовки). Подобен анализ позволява да се оптимизират температурите при които се извършват отделните стадии - хетерогенен процес, и дифузионната твърдофазна реакция. Отсъствието на явно изразена свръхструктура на дифрактограмата, дава основание да се заключи, че различните катиони на A позиции са разпределени статистически равномерно в кристалната решетка.



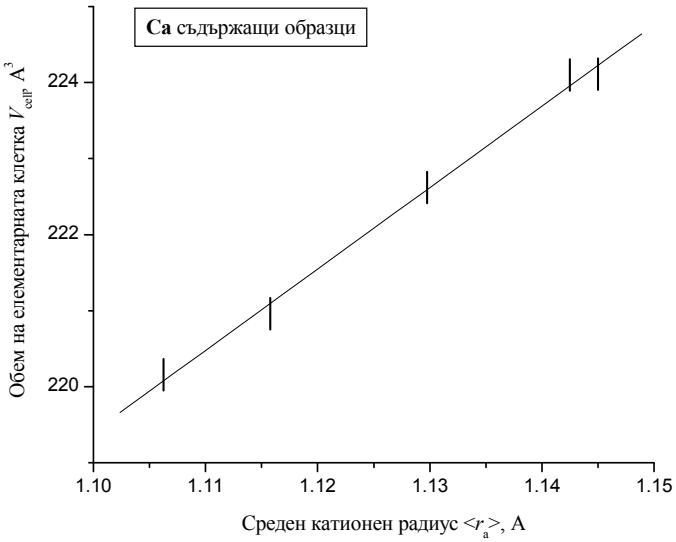
Фигура 3. Рентгенова дифрактограма на образец от основната серия.

На *Фиг 4* е представена праховата неутронограма на същия образец. Подробния съвместен числен анализ на ренгеновите и неутронните дифрактограми позволява да се оточнят допълнително параметрите на елементарната клетка, както и да се разграничат фази с различно магнитно подреждане (за образците, чиито температури на Кюри са над температурата при която са регистрирани неутронограмите).

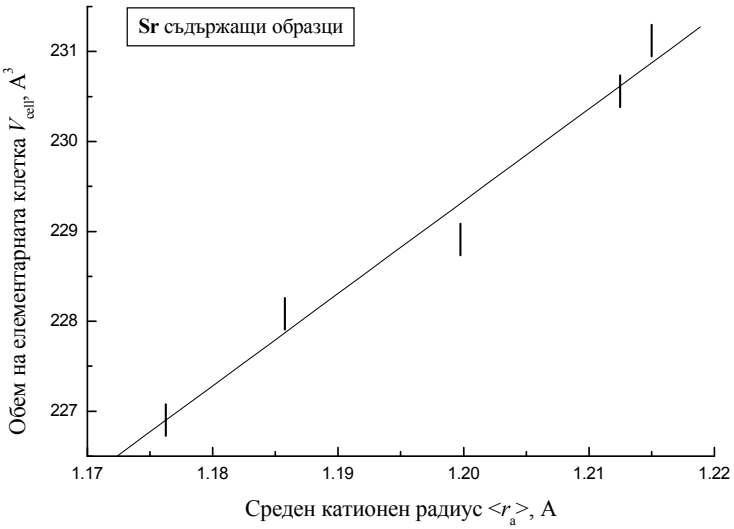


Фигура 4. Неутронна прахова дифрактограма на образец от основната серия

Като доказателство за коректността на определените параметри на елементарната клетка, могат да се приведат зависимостите на средния катионен радиус на позиция A. На *Фиг. 5* и *Фиг. 6* са дадени съответните графики за Ca-ната и Sr-ната подсерии. По-задълбочения анализ на параметрите на структурата и обемите на елементарната клетка позволява да се заключи, че с последната се извършва трансформация с приблизително запазване на обема.



Фигура 5. Зависимост на обема на елементарната клетка от средния катионен радиус на Ca заместените оксиди от серията.



Фигура 6. Зависимост на обема на елементарната клетка от средния катионен радиус на Sr заместените оксиди от серията.

Дифрактограмите на почти всички образци от серията се индексират еднозначно като възпроизведени от кристални решетки със орторомбична група на симетрия Pnma. Данните от процедурите по уточняване на решетъчните параметри са представени в *Табл. 1*. Същите параметри се използват при анализа на магнитните свойства на съединенията.

Таблица 1. Параметри на елементарната клетка на манганатите от основната серия

No	Състав	a, Å	b, Å	c, Å	Обем, Å^3
1.	$BiCaMn_2O_6$	5.4737 ± 0.0016 **5.4824**[*]	7.5354 ± 0.0011 **7.5255**	5.4198 ± 0.0018 **5.4328**	**158.494**
2.	$BiSrMn_2O_6$	5.497 ± 0.003 **5.4851**	7.591 ± 0.002 **7.6050**	5.512 ± 0.003 **5.5406**	**231,122**
3.	$Bi_{0.5}La_{0.5}CaMn_2O_6$	5.425 ± 0.002 **5.4176**	7.616 ± 0.002 **7.6671**	5.4067 ± 0.0022 **5.3992**	**158,581**
4.	$Bi_{0.5}La_{0.5}SrMn_2O_6$	5.4839 ± 0.0015 **5.4793** 5.4805 ±0.0026	7.6399 ± 0.0013 **7.6239** 7.6392 ± 0.0024	5.5046 ± 0.0018 **5.5192** 5.5076 ± 0.0032	**230,557**
5.	$Bi_{0.5}Nd_{0.5}CaMn_2O_6$	5.424 ± 0.002 **5.4254**	7.599 ± 0.003 **7.6218**	5.3927 ± 0.0023 **5.3836**	**157,415**
6	$Bi_{0.5}Nd_{0.5}SrMn_2O_6$	5.4718 ± 0.0028 **5.4652**	7.6028 ± 0.0024 **7.6135**	5.4906 ± 0.0026 **5.5014**	**228,909**

[*] Курсив – Параметри на решетката от рентгенова дифракция (± 0.001 - 0.003)

7.	$Bi_{0.5}Ho_{0.5}CaMn_2O_6$	5.4628 ± 0.0015 **5.4610**	7.5321 ± 0.0018 **7.5097**	5.3555 ± 0.0013 **5.3683**	**155,674**
8.	$Bi_{0.5}Ho_{0.5}SrMn_2O_6$	5.4560 ± 0.0032 **5.4431**	7.6583 ± 0.0033 **7.6661**	5.4480 ±0.0026 **5.4377**	**226,901**
9.	$Bi_{0.5}Gd_{0.5}CaMn_2O_6$	**5.4531**	**7.5288**	**5.3820**	**156,242**
10.	$Bi_{0.5}Gd_{0.5}SrMn_2O_6$	**5.4919**	**7.6162**	**5.4530**	**228,084**

3.3. Магнитни измервания

3.3.1. Методи

3.3.1.1. Парамагнитна възприемчивост и възприемчивост в променливо магнитно поле

Възприемчивостта на образците се измерва с помощта на транслационна фарадеева магнитна везна, конструирана от екипа по магнитни измервания на *Физически Факултет*. Устройството на везната позволява измерванията да се провеждат в интервала от стайни температури до 1100K. Грешката в отчитането на температурата е не по-голяма от 5 K (при високи температури). Чувствителността възлиза на 10^{-6} emu/g, при грешка от порядъка на 1 %. Грешката в поддържането на магнитното поле не превишава 1 %. Измерването се извършва с помощта на капацитивен мост [1].

Възприемчивостта в променливо магнитно поле в областта от стайни температури до около 600° C се измерва на апаратура, конструирана от екипа по магнитни измервания на *Физически Факултет*. Конструкцията позволява измерването да се извършва във вакуум или контролирана газова среда (ако това е необходимо). Апаратурата позволява измерването на възприемчивости от порядъка на 10^{-5} emu/g, с точност от порядъка на 0.1 % (във феромагнитната област). Измерванията на променливотоковите сигнали и потенциали се използва фазочувствителен селективен нановолтметър "EG&G 5208 Lock-in Amplifier - Princeton Applied Research". Постояннотоковите сигнали и потенциали се измерват с помощта на нановолтметър "7081 Precision Digital Voltmeter – Solartron Instruments". И двата измервателни уреда имат гарантирани метрологични характеристики, за периоди над 15 години от датата на калибровка.

3.3.1.2. Ниско и високотемпературна намагнитеност

Зависимостите на намагнитеноста на образците $\boldsymbol{\sigma}$ от магнитното поле $\boldsymbol{H}$ и от температурата T се измерват с помощта на два вибрационни магнитометъра снабдени със съответните възли за поддържане на ниски и високи температури, разработени от екипа по магнитни измервания на *Физически Факултет*. Конструкцията и на двата измерителни възела позволява измерванията да се извършват, както във вакуум, така и в контролирана атмосфера (ако това е необходимо). Двете апаратури обхващат измерителния интервал от азотни температури –77 K до 1000 K. Относителната грешка на измерванията възлиза на около 1 %. Интензитетът на магнитното поле достига 6200 Oe. Употребява се аналогичен набор електронна апаратура.

3.3.2. Резултати

При анализа на експерименталнте данни за високотеператрурната възприемчивост се използва моделът на Огучи [4]. Този метод принадлежи на класа приближения на молекулярното поле и

представлява развитие на метода на Вейс, отчитащо точно взаимодействието в рамките на така наречените двуядрени клъстери. Въпреки своята принципна простота, методът на Огучи е качествено подобрение на теорията на молекулярното поле на Вайс. В неговите рамки намират описание явленията свързани с наличието на близко подреждане над температурата на Кюри, а именно: отличната от нула топлоемкост, различието между T_C и θ, и хода на температурната зависимост на парамагнитната възприемчивост в близост до точката на прехода [2]. Ще приведем схематично описание на основните положения от метода използвани при обработката на експерименталните данни в настоящата работа.

Израза за ефективното поле е аналогичен на същия в модела на Вайс [3]

$$\vec{H}_e = \gamma \vec{M},$$

$$\vec{H}_e = \frac{2(z-1)J}{Ng^2\beta^2}\vec{M},$$

където ***M*** е пълният магнитен момент на образеца, N е броят на атомите в образеца, g е факторът на Ланде, β е магнетонът на Бор, J е обменният интеграл в стандартния хайзенбергов хамилтониан, а z е броят на най-близките съседи; разликата се състои в замянята на z с (z - 1), поради факта, че за всеки атом от двуядрения клъстер, едно взаимодействие се отчита точно, а (z - 1) взаимодействия се представят в приближение на ефективното поле.

Относителната простота на модела, позволява получаването на аналитичен израз за магнитната възприемчивост

$$\chi = \frac{C}{T}\frac{4}{e^{-2j} + 3 - 2(z-1)j},$$

където $j = J / kT$ (k е константата на Болцман), а C е константата на Кюри давана с израза

$$C = \frac{Ng^2\beta^2 J(J+1)}{3k}.$$

Развивайки в израза за възприемчивостта експонентата в ред и пренебрегвайки всички членове от ред над втори, получаваме израза

$$\chi = \frac{C}{T}\frac{1}{(1 - \frac{zJ}{2kT} + \frac{J^2}{2k^2T^2})};$$

полагайки в настоящия израз класическата асимптотична температура на Кюри

$$\theta' = \frac{zJ}{kT},$$

и въвеждайки нова константа d с размерност [K^2] и съответно втора характеристична температура $d^{1/2}$

$$d = \frac{J^2}{2k^2},$$

получаваме следния приближен израз за температурната зависимост на магнитната възприемчивост

$$\chi \approx \frac{C}{T - \theta' + \frac{d}{T}}.$$

Лесно се вижда, че горния израз (за разлика от класическия закон на Кюри - Вейс няма особенност от типа нула в знаменател), като при асимптотичната температура на прехода имаме краен максимум на магнитната възприемчвост при температура

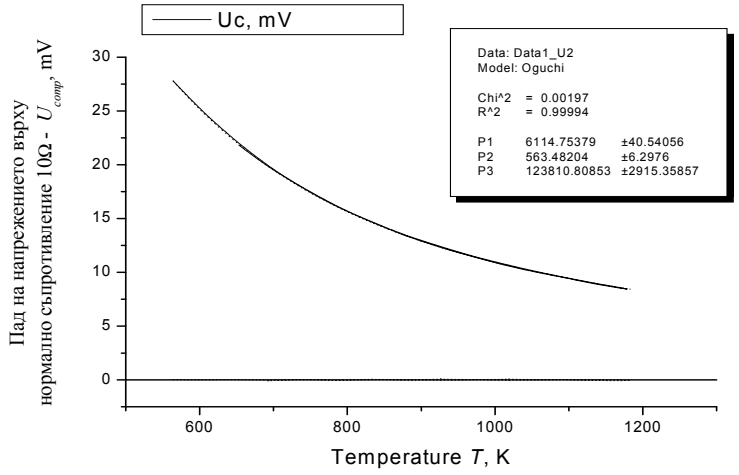
$$\theta = \frac{\theta'}{2}.$$

Резултатите от обработката на екстерименталните данни за цялята серия изследвани образци са представени в *Табл. 2*.

Таблица 2. Макроскопични магнитни параметри на манганатите от основната серия

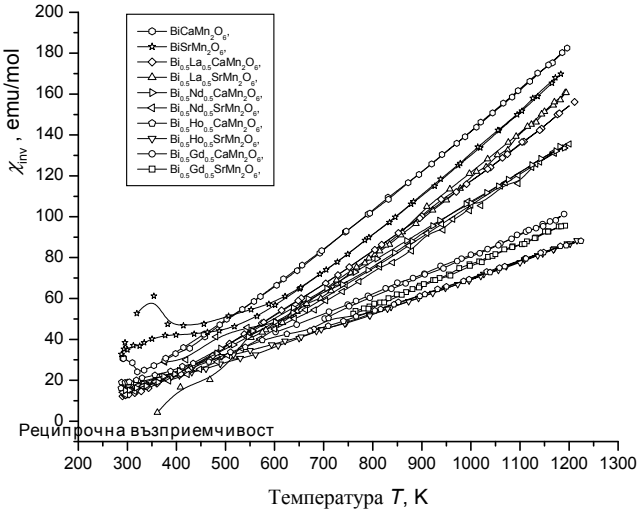
No	Състав	Θ K	C_{exp}	$d \times 10^4$ K^2	J eV	C_{teor}	x (Mn^{3+})
1.	$BiCaMn_2O_6$	189 ± 4	4.7 ± 0.1	5.7 ±4 %	0.029	4.8 ± 0.2	0.9 ± 0.3
2.	$BiSrMn_2O_6$	280 ± 7	4.3 ± 0.1	12.3±5%	0.043	4.8 ± 0.2	0.6 ± 0.2
3.	$Bi_{0.5}La_{0.5}CaMn_2O_6$	212 ± 5	5.3 ± 0.2	5.8± 4 %	0.029	4.8 ± 0.2	1.4 ± 0.4
4.	$Bi_{0.5}La_{0.5}SrMn_2O_6$	354±11	3.9 ± 0.1	17.5±6%	0.051	4.8 ±0.2	0.9 ± 0.7
5.	$Bi_{0.5}Nd_{0.5}CaMn_2O_6$	199 ± 5	6.1 ± 0.2	5.7 ±5 %	0.029	5.6 ± 0.2	1.4 ± 0.4
6.	$Bi_{0.5}Nd_{0.5}SrMn_2O_6$	207 ± 9	6.4 ± 0.3	6.2 ±8 %	0.030	5.6 ± 0.2	1.7 ± 0.5
7.	$Bi_{0.5}Ho_{0.5}CaMn_2O_6$	259 ± 8	13,9 ±0.6	2.9± 6 %	0.037	11.6 ±0.3	1,7 ± 0.4
8.	$Bi_{0.5}Ho_{0.5}SrMn_2O_6$	97 ±11	12.1 ±0.4	2.7±19%	0.020	11.6 ±0.3	1.5 ± 0.6
9.	$Bi_{0.5}Gd_{0.5}CaMn_2O_6$	172±23	9.1 ± 0.4	8 ± 30 %	0.035	8.8 ±0.4	1.3 ± 0.6
10.	$Bi_{0.5}Gd_{0.5}SrMn_2O_6$	206±35	8.9 ± 0.4	9 ± 39 %	0.037	8.8 ±0.4	1.1 ± 0.6

Като доказателство за обосноваността на прилагането на модела на Огучи за определяне на магнитните характеристики на манганатите от изследвания клас може да послужат приведените на *Фиг. 7* данни от аппроксимацията по метода на максималното правдоподобие на суровите данни за парамагнитната възприемчивост на образеца, който вече послужи като илюстрация при разглеждането на методите за анализ на структурата. На фигурата са приложени стойностите за фактора на съгласие (критерий на Пирсън) χ^2, чиито стойности за всички проведени приближения са под критичните за доверителен интервал от 98 %. Следва да се подчертае, като съществено предимство на метода, възможността за директна оценка на обменните интеграли и параметрите на клъстеризация за всички изследвани образци. Съществен напредък, спрямо елементарното моделиране по Кюри – Вейс, е извличнето на информация от хода на възприемчивостта в близост до точката на прехода.



Фигура 7. Апроксимация по метода на най-малките квадрати на експерименталните данни от измерването на парамагнитната възприемчивост за същия образец от основната серия.

Лошата обусловеност на модела на Кюри – Вейс може да бъде лесно установена от явно нелинейния характер на зависимостите на реципрочната възприемчивост от темературата. Същите са представени на *Фиг. 8* за всички образци от основната серия.



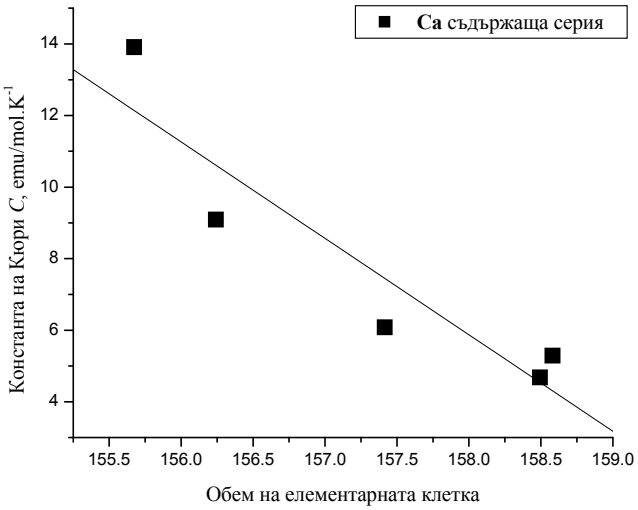
Фигура 8. Зависимости на реципрочните парамагнитни възприемчивости за образците от основната серия.

Зависимостите на константите на Кюри от обема на елементарната клетка са представени на *Фиг. 9* и *Фиг 10*, съответно за Ca-вата и Sr-вата подсерии. Емпиричните зависимостти за ефективните магнитни моменти за образците от двете подсерии са:

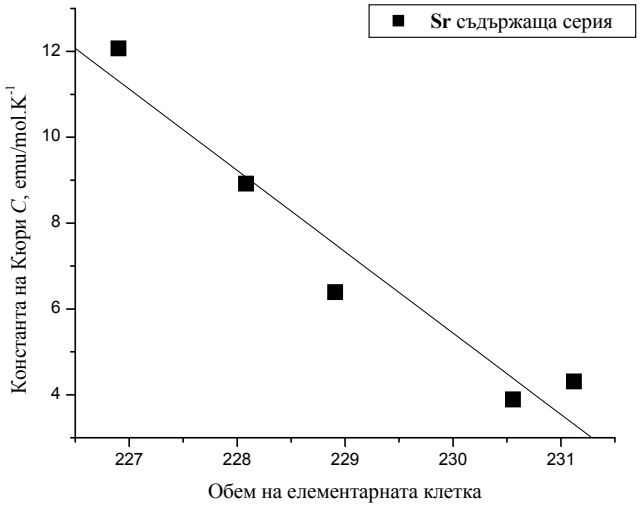
$$\mathbf{Ca} \rightarrow \mu_{eff} = \sqrt{8(431 - 2.7V_{cell})},$$

$$\mathbf{Sr} \rightarrow \mu_{eff} = \sqrt{8(441 - 1.9V_{cell})}.$$

Горните зависимости, разбира се, са само ориентировъчни. Те не отчитат коректно магнитния момент на редкоземния йон (когато същия е отличен от нула).



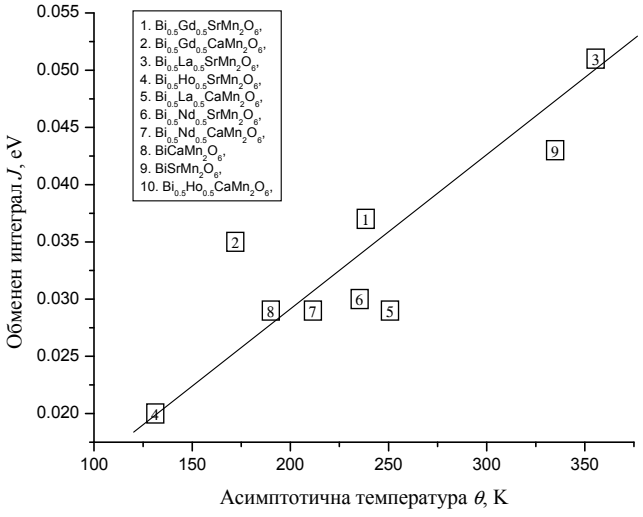
Фигура 9. Зависимост на константата на Кюри от обема на елементарната клетка за Ca съдържащите образци от главната серия.



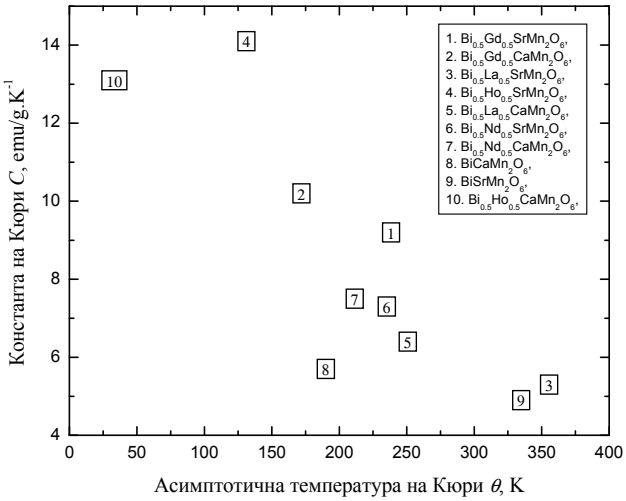
Фигура 10. Зависимост на константата на Кюри от обема на елементарната клетка за Sr съдържащите образци от главната серия.

Разпределението на стойностите на обменния интеграл, оценен на базата на парамагнитната възпремчивост на образците от главната серия е представено на *Фиг. 11*. Фигурата дава представа за грешките в определянето на обменните интеграли. Теоретичната зависимост следва да е линейна, и да минава през началото на координатната система. Важността на микро-параметрите, като обменния интеграл, напълно оправдава опитите за определянето им чрез макроскопични магнитни измервания, въпреки значителните грешки, които са характерни за този клас методи.

На *Фиг. 12* е представено разпределението на образците по макроскопичните параметри константа и температура на Кюри. Зависимостите, които се наблюдават, водят до идеята за синтезиране на Ва заместени оксиди. Както ще стане ясно по-късно, те притежават някои интересни магнитни и транспорти свойства.

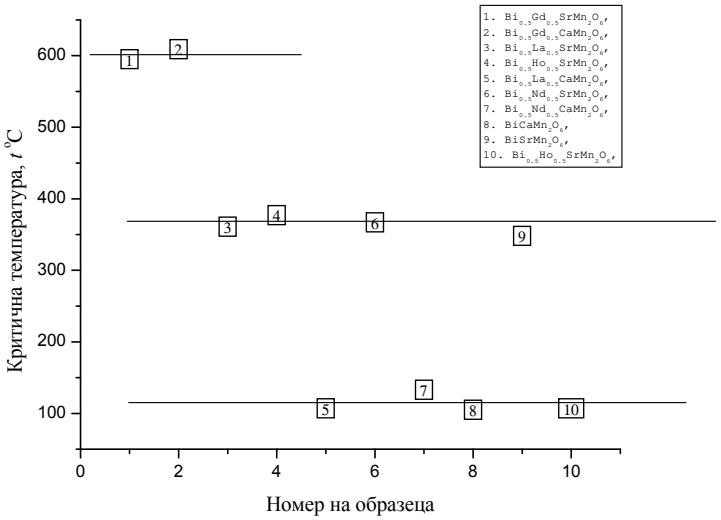


Фигура 11. Зависимост на емпиричните стойности на обменните интеграли на изследваните манганати от асимптотичната темература на Кюри.



Фигура 12. Разпределение на образците от основната серия по макроскопични магнитни параметри.

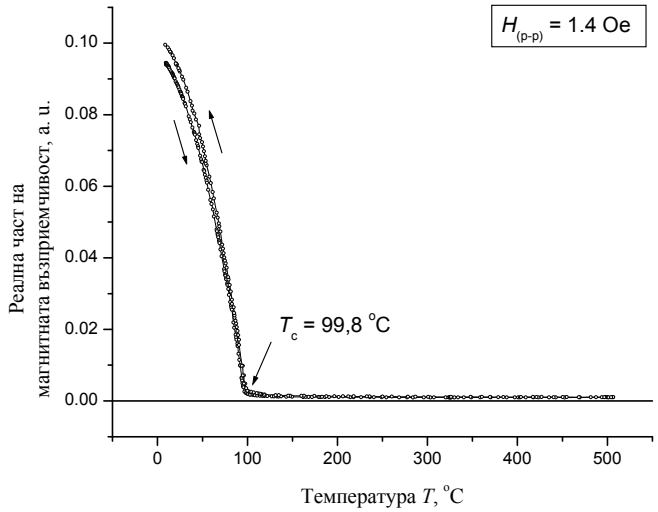
В експерименталните зависимости на парамагнитната възприемчивост от температурата се наблюдава несъответствие на кривите получени при квазистатичното нагряване и охлаждане на образците. Критичните температури при които става това разцепване на зависимостите са представени на *Фиг. 13*. Може да се предположи, че тези особености са свързани с зарядовото подреждане, което се наблюдава при подобни магнитни оксиди. Ясно се вижда групирането на образците по състав.



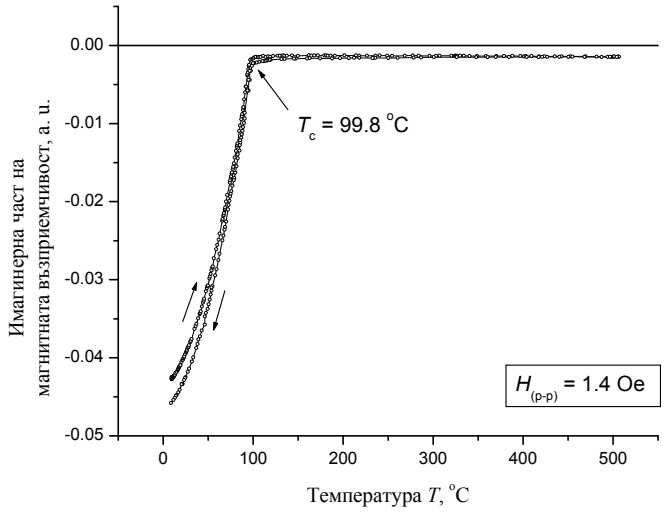
Фигура 13. Разпределение на изследваните манганати по критични температури.

С цел проверка на магнитната монофазност на два от образците, както и по-точното определяне на температурите на магнитния преход, се извършват измервания на възприемчивост при променливо поле. Използва се магнитно поле с минимален интензитет, който позволява устойчиво детектиране на полезния сигнал. Полета с голям интензитет са в състояние да изместят температурата на прехода, както и да променят неговия характер. Като пример ще разгледаме отново образеца със състав $Bi_{0.5}La_{0.5}SrMn_2O_6$.

Както при всички обобщени възприемчивости, може да се въведе комплексна магнитна възприемчивост, чиято имагинерна част, е най-общо, пропорционална на загубите в образеца. Зависимостите на реалната и имагинерната част на магнитната възприемчивост са представени съответно на *Фиг. 14* и *Фиг. 15*.



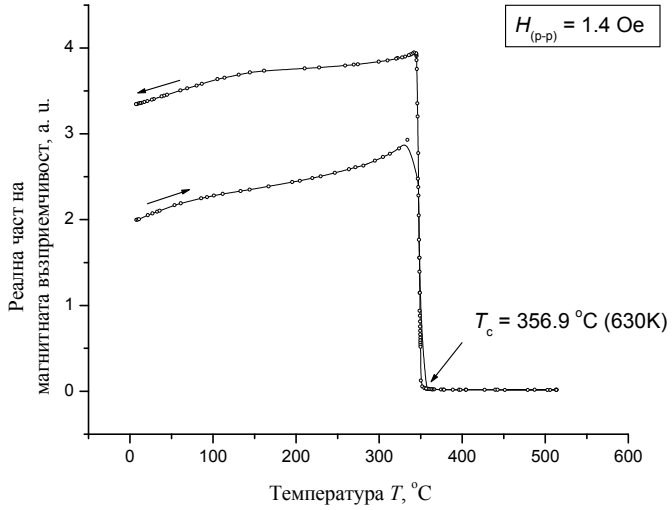
Фигура 14. Температурна зависимост на реалната част на магнитната възприемчивост на представителен образец от основната серия, в променливо поле (ν = 800Hz).



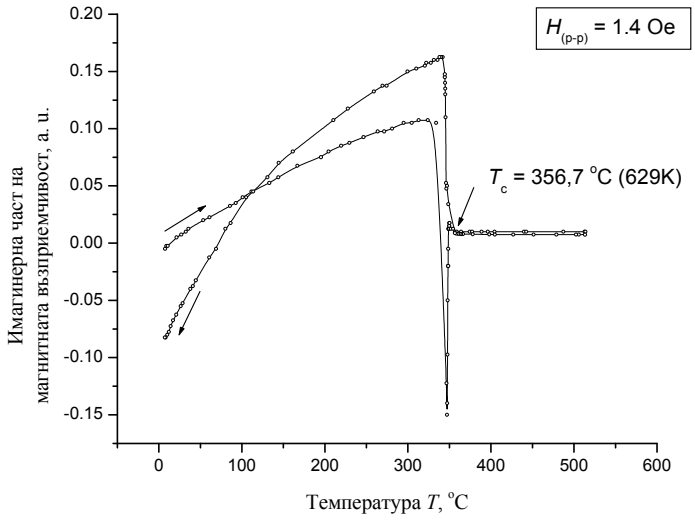
Фигура 15. Температурна зависимост на имагинерната част на магнитната възприемчивост на представителен образец от основната серия, в променливо поле (ν = 800Hz).

Както се вижда, системата е магнитно монофазна, в рамките на чувствителността на апаратурата. Лесно може да бъде определена точната температура на магнитния преход. Точността с която става определянето на T_C, значително превъзхожда тази на останалите магнитни измервания, и може да достигне точността на поддържане и отчитане на температурата. Лесно забележими са измененията на възприемчивостта при нагряване и охлаждане, които най-вероятно са свързани с термо-релаксационни процеси в силно дефектната структура на поликристалната керамика.

За съпоставка могат да се използват аналогичните зависимости за еталонен образец от Ni, представени на *Фиг. 16* и *Фиг. 17*.



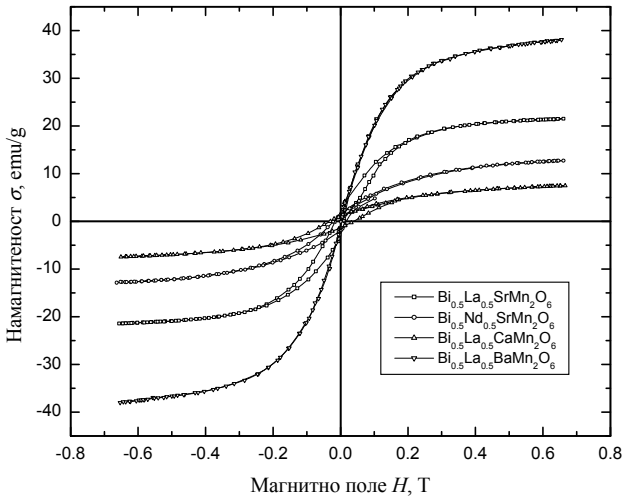
Фигура 16. Зависимост на реалната част на магнитната възприемчивост за еталонен образец от Ni, в променливо поле (ν = 800Hz).



Фигура 17. Зависимост на имагинерната част на магнитната възприемчивост за еталонен образец от Ni, в променливо поле (ν = 800Hz).

Лесно може да се оцени точността на определяне на температурата използвайки табличната стойност на T_C за Ni (629K).

Освен измерванията на магнитни възприемчивости, важни за правилното характеризиране на веществата са и ниско и високотемпературните намагнитености и техните зависимости от магнитното поле и температурата. Особено важни са тези данни при особености в магнитното поведение на веществата, като антиферомагнитно подреждане, при положителна асимптотична температура на Кюри. На *Фиг 18* са приведени хистерезисните криви (при T = 77K) на всички състави от серията, които проявяват макроскопична намагнитеност над азотни температури. Обобщените параметри на същите съединяния са дадени в *Табл. 3*.



Фигура 18. Зависимост на намагнитеността на някои образци от външното магнитно поле.

Таблица 3. Основни магнитни характеристики на проявяващите феромагнитно поведение състави.

No	Състав	σ, emu/mol	T_C, K	H_c, Oe	μ, μ_B/f. u.	$\lvert T_C - \theta \rvert$, K
1.	$Bi_{0.5}La_{0.5}BaMn_2O_6$	16911	328	35	3.0	40
2.	$Bi_{0.5}La_{0.5}SrMn_2O_6$	10846	308	182	1.9	47
3.	$Bi_{0.5}Nd_{0.5}SrMn_2O_6$	5589	287	243	1.0	52
4.	$Bi_{0.5}La_{0.5}CaMn_2O_6$	2976	281	347	0.5	30

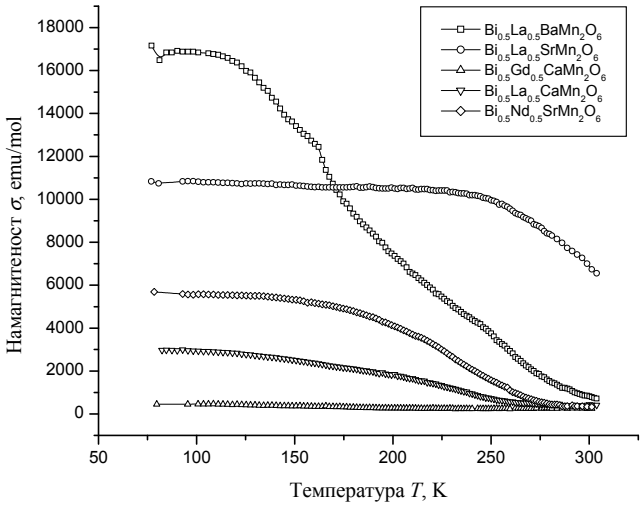
Общите наблюдения, които следва да се направят са:

- наличието на малки коерцитивни сили H_c, и следователно сравнително малка локална анизотропия, намаляваща с увеличаването на размерите на йона в поредицата (Ca, Sr, Ba), или ефект на симетризиране на обкръжението;
- сравнително голям парапроцес и трудно насищане;
- резултантен магнитен момент, по малък от очаквания за спинов магнетизъм;
- сравнително големи разлики между температурата на прехода T_C и асимптотичната температура θ.

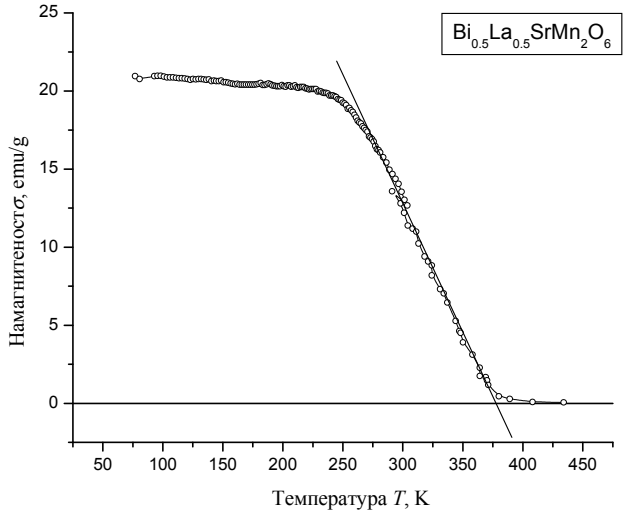
Анализът на температурните зависимости на намагнитеността (представени на *Фиг. 19*), води до аналогичен извод, за липса на насищане при ниски температури, и наличие на различни неколинеарни магнитни фази, или собствено състояния от типа спиново стъкло. Освен това, има признаци за магнитна хетерогенност на допълнително синтезирания Ba заместен оксид. Когато температурата на магнитния фазов преход е около 300 K, се налага използването и на двата описани комплекта апаратура (за ниско- и високотемпературни измервания), и съвместна обработка на резултантните данни. Пример в това отношение, отново представлява образеца $Bi_{0.5}La_{0.5}SrMn_2O_6$, чиято температурна зависимост на намагнитеността (при постоянно магнитно поле H = 5000 Oe) е представена на *Фиг. 20*.

Общ извод, от изследването на макроскопичните магнитни свойства, е възможността за управляване на критичните температури и вида на магнитното подреждане с помощта на различни заместявания R(Ca, Sr, Ba).

Взаимната свързаност на магнитните и транспортните свойства на манганови перовскити, дава възможност, чрез управление на химичния състав, да се получават материали с широко приложение, при конструирането на високотемпературни спинови поляризатори и анализатори.



Фигура 19. Температурни зависимости на намагнитеността на образците, притежаващи макроскопична намагнитеност над азотни температури, при постоянно поле (H = 5000Oe).



Фигура 20. Температурна зависимост на намагнитеността на $Bi_{0.5}La_{0.5}SrMn_2O_6$, При постоянно магнитно поле (H = 5000Oe).

3.4. Магнитосъпротивление

3.4.1. Методи

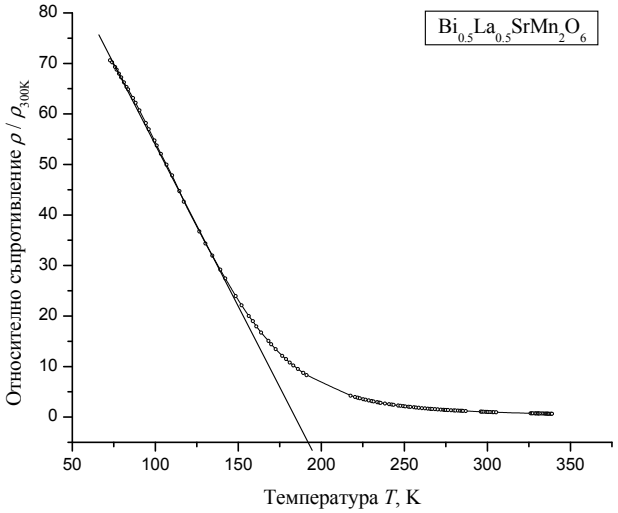
Магнитосъпротивлението се измерва на апаратура конструирана от екипа по магнитни измервания на *Физически Факултет*. Апаратурата позволява измервания в температурния интервал от 77 K до 400 K. Интензитета на магнитното поле достига 8100 Oe. Чувствителността на измерването, при постоянна температура, достига стойности по-малки от 5.10^{-3} %, а грешката на измерването при постоянно поле възлиза на 0.1 %. Измерванията се реализират по различни дву- и

четириконтактни методи, с помощта на променливотокови компенсатори и фазо-чувствителна селективна техника аналогична на използваната при другите магнитни измервания.

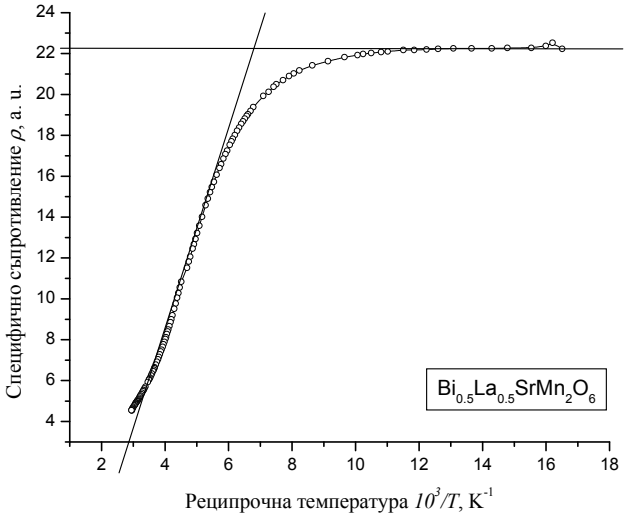
3.4.2. Резултати

С помощта на метода на термосондата е доказана електронната проводимост на два образеца. Транспортните свойства на същите, са изследвани по-детайлно.

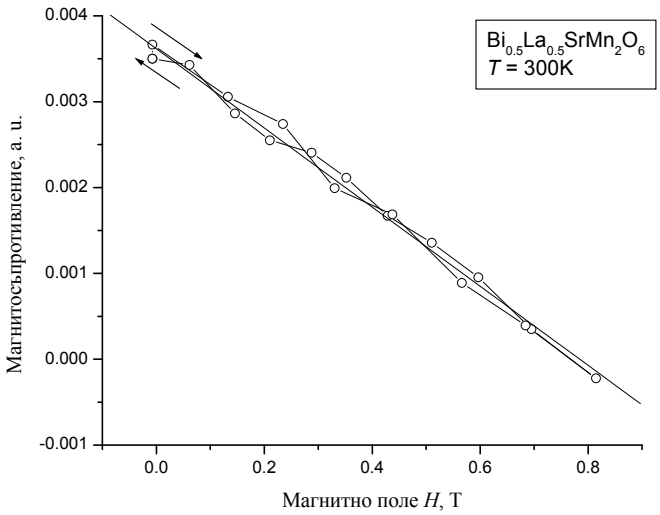
Температурните зависимости на съпротивлението имат ясно изразен активационен характер, който зависи от режима на синтез на керамичните материали и последващото сцинтироване на образците за измерване. На *Фиг. 21* и *Фиг. 22* са представени температурните зависимости на съпротивлението на представителен образец от основната серия. Ясно се вижда промяната на характера на съпротивлението при повишаване на температурата. Промяната на съпротивлението варира за различните образци от 20 до 200 пъти при понижаване на температурата до 77 K.



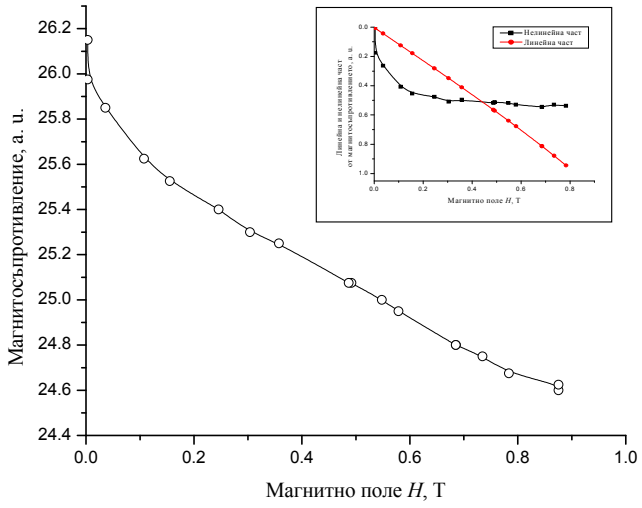
Фигура 21. Температурна зависимост на специфичното съпротивление на образец от основната .серия (предварително отгрят при високи температури).



Фигура 22. Температурна зависимост на специфичното съпротивление на образец от основната .серия (без предварително отгряване при високи температури).



Фигура 23. Зависимост на магнитосъпротивлението от магнитното поле за представителен образец от основната серия.



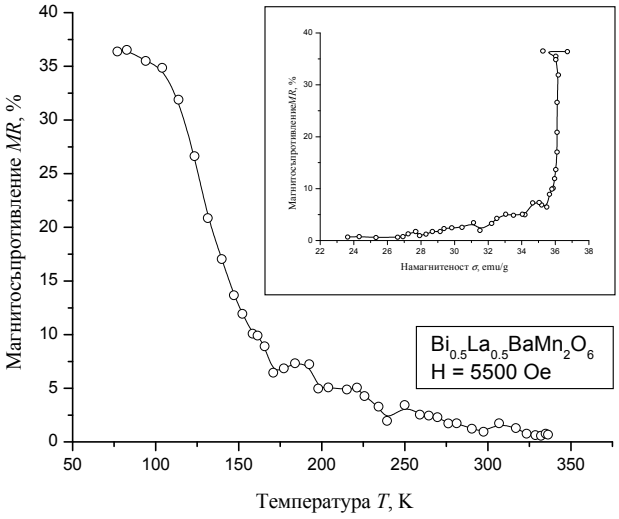
Фигура 24. Зависимост на магнитосъпротивлението от магнитното поле, заедно с разделянето му на линейна и нелинейна части, за $Bi_{0.5}La_{0.5}SrMn_2O_6$, при азотна температура.

Както може да се забележи на *Фиг. 23*, при стайна температра магнитосъпротивлението е от порядъка на 0.4% при интензитет на магнитното поле 8000 Oe. Заедно с нарастването на съпротивлението при азотни температури, нараства и магнитосъпротивлението, като се проявява и нелинейния му характер. Разделянето на нелинейна и линейна част може да се извърши с помощта на метода на максималното правдоподобие. Резултатът от подобна процедура, може да се види на вметната част на *Фиг. 24*. Оттук може да се заключи, че е възможно паралелното съществуване на два механизма на магнитосъпротивителния ефект. Единият от тях, условно можем да го наречем колосално магнитосъпротивление е, вероятно, свързан с интегралното сечение на разсейване спин-спин и зависи линейно от локалните полета в рамките на един домен. Вторият механизъм, следва да е свързан с разсейването от къстери и доменни граници и търпи насищане като е пропорционален на

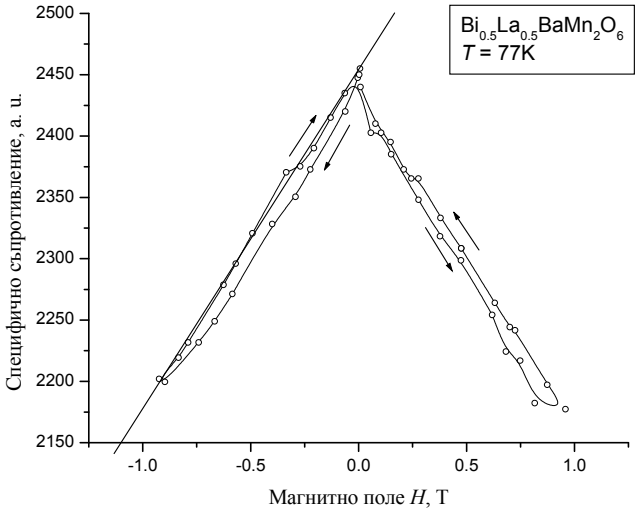
техническата намагнитеност на образеца, а не на външното поле. Нека го наречем гигантско магнитосъпротивление.

Характера на температрната зависимост на магнитосъпротивлението за Ва-ев манганат е представена на *Фиг. 25*, заедно с функцията на магнитосъпротивлението от намагнитеността на образеца.

Силен линеен ефект (36 % при H = 6000 Oe) се наблюдава в зависимостта на съпротивлението от магнитното поле за легиран с Ва манганат, въпреки доказаната му нееднофазност и магнитна нееднородност.



Фигура 25. Зависимост на гигантското магнитосъпротивление,
на Ва заместен манганат, от температурата и намагнитеността.



Фигура 26. Зависимост от магнитното поле на магнитосъпротивлението
На легиран с Ва манганат, при азотни температури.

Може да се предположи, че при евентуален успех в синтезирането на монофазен $Bi_{0.5}La_{0.5}SrMn_2O_6$, неговите магнитни и транспортни свойства ще се окажат подходящи за конструирането на бързи спинови-затвори (без памет). Елементи, които са, и ще бъдат, от изключително значение като елементна база за спиновата електроника.

4. Заключение

Извършено е пълно макроскопично магнитно охарактеризиране на серия от десет, предварително синтезирани, и кристалографски определени, състава на редкоземни манганати със смесени валентни състояния. Определени са температурите на Кюри, температурите на магнитните фазови преходи, ефективните магнитни моменти в парамагнитната област, степента на астехиометризация на различните манганови йони. Оценени са обменните интеграли и температурите на зарядово подреждане, както и резултантните магнитни моменти при азотни температури. За част от образците е определен характера на проводимостта и температурния и ход. Синтезирани са, и структурно охарактеризирани, два образеца на които е открито е и измерено гигантско отрицателно магнитосъпротивление от порядъка на 40% (при магнитно поле 0.7 T и температура 77K), с перспектива, при постигане на структурна и магнитна монофазност, то да може да се използва за практически приложения.

Приятно задължение на авторът е, да изкаже своята благодарност за отзивчивостта, помощта и съветите на:
Михаил Михов, Васил Костадинов, Даниела Ковачева, Костадин Петров, Кирил Крежов, Митра Балева, Борис Арнаудов, Климент Брънзалов, Емилия Трифонова, Славка Тодорова.

Днес модерна – утре класическа…
Джей Орир

В общата част на настоящата работа се описват основите на една съвременна област от физиката на материалите. За да се превърне тя в класическа ще са необходими множество добре планирани и задълбочени проучвания, както на новосинтезирани, така и на вече известни материали. Пример за подобна серия комплексни изследвания са [18][19][23][24][25].

Специалната част представлява кратко обобщение на резултатите от поредица експерименти, целяща проучването и първоначалното охарактеризиране на специален клас манганови перовскити, както и определяне на тяхното място сред по-добре изучените сродни материали.

Литература

[1] АПОСТОЛОВ А., МИХОВ М., *Магнетизъм,* Наука и изкуство, София, 1978.
[2] МЕХАНДЖИЕВ Д., АНГЕЛОВ С., *Магнито-химия на твърдото тяло,* Наука и изкуство, София, 1979.
[3] ВОНСОВСКИЙ С. В., *Магнетизъм,* Наука, Москва, 1971.
[4] СМАРТ Дж., *Ефективное поле в теории магнетзма,* Мир, Москва, 1968.
[5] ЗАВАДСКИЙ Э. А., ВАЛЬКОВ В. И., *Магнитные фазовые преходы,* Наукова думка, Киев, 1980.
[6] НАГАЕВ Э. Л., *Физика магнитных полупроводников,* Наука, Москва, 1979.
[7] БЕЛОВ К. П., *Магнитные превращения,* Госуд. издат. физ.-мат. литературы, Москва, 1959.
[8] COEY J. M. D., VIRET M., *Mixed-valence Manganites,* Advances in Physics, 1997, **48**, 2, 167-293.
[9] NAGAEV E. L., *Colossal-magnetoresistance Materials: Manganites and Conventional Ferromagnetic Semiconductors,* Physics Reports, 2001, **346**, 387-531.
[10] RAO C. N. R., ARULRAJ ANTHONY, *Charge-Ordering in Manganates,* Chemistry of Materials, 1998, **10**, 2714-2722.
[11] JIN S., TIEFEL H., *Thousandfold Change in Resistiviti in Magnetoressistive La-Ca-Mn-O Films,* Science, 1994, **264**, 413-415.
[12] MITRA C., RAYCHAUDHURI P., *Evolution of transport and magnetic properties with dysprosium doping in $La_{0.7-x}Dy_xSr_{0.3}MnO_3$ (x = 0 – 0.4),* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, **192**, 130-136.
[13] LEVY P. M., *Giant Magnetoresistance in Magnetic Layered and Granular Materials,* Science, 1992, **256**, 972-973.
[14] NIKEL J., *Magnitoressistance Overview,* Hewlerd-Packard Company, HPL-95-60, 1995.
[15] IBARRA M. R., DE TERESA J. M., *Colossal Magnetoressistance in Manganites: Role of Electronic Phase Segregation,* Materials Science Forum, 1999, **302-303**, 125-133.
[16] KUSTERS R. M., SINGLETON J., *Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$,* Physica B, 1989, **155**, 362-365.
[17] RAMOS C. A., CAUSA M. T., *Magnetization and FMR in $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$, single crystals*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998, **177-181**, 867-868.
[18] SEARLE C. W., WANG S. T., *Studies of the ionic ferromagnet (LaPb)MnO_3. Electric transport and ferromagnetic properties,* Canadian Journal of Physics, 1970, **48**, 2023.
[19] MORRISH A. H., EVANS B. J., *Studies of the ionic ferromagnet (LaPb)MnO_3 Grouth and characteristics of single crystals,* Canadian Journal of Physics, 1969, **47**, 2691.
[20] SCHIFFER P., RAMIREZ A. P., *Low Temperature Magnetoresistance and the Manetic Phase Diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$,* Physical Review Letters, 1995, **75**, 18.
[21] NAKAMURA S., NANBA K., *Possible giant magnetoresistance effect in $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A: Li, Na),* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998, **177-181**, 884-885.
[22] RADAELLI P. G., COX D. E., *Simultaneous Structural, Magnatic, and Electronic Transitions in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ with x = 0.25 and 0.50,* Physical Review Letters, 1995, **75**, 24.
[23] ORETZKI M. J., GAUNT P., *Studies of the ionic ferromagnet (LaPb)MnO_3. Lattice distortion and ferromagnetism,* Canadian Journal of Physics, 1970, **48**, 346.
[24] SEARLE C. W., WANG S. T., *Studies of the ionic ferromagnet (LaPb)MnO_3. Ferromagnetic ressonance studies,* Canadian Journal of Physics, 1969, **47**, 2703.
[25] SEARLE C. W., WANG S. T., *Studies of the ionic ferromagnet (LaPb)MnO_3. Antiresonance and the Ferromagnetic Ressonance Line Shape,* Canadian Journal of Physics, 1971, **49**, 387.
[26] LIU J. Z., CHANG C. I., *Giantmagnetoresistance at 300K in single crystals of $La_{0.65}(PbCa)_{0.35}MnO_3$,*, Applied Physics Letters, 1995, **66**, 23.
[27] JIA Y. X., LU LI, *Magnetotransport properties of $La_{0.6}Pb_{0.4}MnO_{3-\delta}$ and $Nd_{0.6}(Sr_{0.7}Pb_{0.3})_{0.4}MnO_{3-\delta}$ single crystals,* Physical Review B, 1995, **52**, 13.
[28] VLAKHOV S. E. CHAKALOV R. A., *Influence of substrate on growth and magneoressistance of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin films deposited by magnetron sputtering,* Journal of Aplied Physics, 1998, **83**, 4.
[29] HWANG H. Y., CHEONG S. W., *Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped $LaMnO_3$,* Physical Review Letters, 1995, **75**, 5/914.