

Дефектность наноструктуры, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{0.7}^{3+}\text{Ca}_{0.3-x}^{2+}\text{Sr}_x^{2+}\text{MnO}_{3\pm\delta}$

© А.В. Пащенко, А.А. Шемяков, В.П. Пащенко, В.А. Турченко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, Ю.В. Медведев, Б.М. Эфрос, Г.Г. Левченко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины, Донецк, Украина

E-mail: alpash@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 21 октября 2008 г.)

Рентгеноструктурным, микроскопическим, резистивным, магнитным (χ , ЯМР ^{55}Mn) методами исследованы магниторезистивные керамические образцы $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, спеченные при 1150 и 1350°C. Установлены закономерности влияния состава на тип и параметры перовскитовой структуры, ее дефектность, кристаллитно-пористую структуру, фазовые переходы металл–полупроводник и ферромагнетик–парамагнетик, спектры ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивный эффект. Построена магнитная фазовая диаграмма. Сделаны выводы о неоднородности распределения ионов и вакансий вокруг марганца, участвующего в высокочастотном электронно-дырочном обмене ($\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$), наноструктурном расслоении перовскитовой структуры, содержащей анионные и катионные вакансии, концентрации которых и величина магниторезистивного эффекта уменьшаются, а параметры решетки и температуры фазовых переходов увеличиваются по мере замещения кальция стронцием.

PACS: 61.72.-y, 74.62.Dh, 75.47.Lx, 75.47.Gk, 75.40.Gb, 76.60.-k

1. Введение

Среди многочисленных по составу редкоземельных (РЗ) манганитов с дискуссионной природой колоссального магниторезистивного эффекта [1–5] и перспективой его практического применения [6,7] наиболее интересны манганит-лантановые перовскиты, допированные Ca^{2+} [8,9] и Sr^{2+} [10,11]. Эти манганиты заметно различаются температурами фазовых переходов металл–полупроводник (T_{ms}) и ферромагнетик–парамагнетик (T_C), вблизи которых наблюдается пик магниторезистивного (MR) эффекта при температуре T_P . Попытка объяснить различия T_{ms} , T_C , T_P и MR-эффекта этих и других РЗ-манганитов, допированных, например, Ba^{2+} [12,13] и Pb^{2+} [14,15], различиями ионных радиусов в РЗ-манганитах неубедительна. Так, ионные радиусы Ba^{2+} ($r = 1.75 \text{ \AA}$) и Pb^{2+} ($r = 1.63 \text{ \AA}$) близки, а T_C существенно различаются. Несмотря на большие различия ионных радиусов Ca^{2+} ($r = 1.48 \text{ \AA}$) и Ba^{2+} ($r = 1.75 \text{ \AA}$), температуры фазовых переходов T_{ms} и T_C имеют близкие значения. Не выдерживает критики и предположение о влиянии на T_{ms} и T_C различий ионных радиусов La^{3+} и замещающих его в А-позициях двухвалентных катионов. Более вероятной причиной таких расхождений, как было показано в [16,17], является различная кислородная нестехиометрия и дефектность перовскитовой структуры. Поэтому в общей задаче этой работы — установлении закономерностей влияния замещения ионов Ca^{2+} ионами Sr^{2+} на фазовые переходы и свойства манганит-лантановых перовскитов — отдельный интерес представляло выяснение причин таких различий с учетом взаимосвязи реальной структуры с величиной

MR-эффекта и использованием комплекса методов, в том числе такого локального, как ЯМР ^{55}Mn [18–20].

2. Методы получения и исследования образцов

Объектами исследований являлись керамические образцы, полученные из заданных порошковых смесей $\text{La}(\text{OH})_3$, Mn_3O_4 , CaCO_3 и SrCO_3 марок чда. После синтезирующего отжига при 850°C полученные образцы спекали при 1150°C (серия I), а затем при 1350°C (серия II) с последующим медленным охлаждением на воздухе. Базовый состав исходных образцов $\text{La}_{0.7}^{3+}\text{Ca}_{0.3-x}^{2+}\text{Sr}_x^{2+}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ соответствовал соотношению разновалентных катионов в А-подрешетке $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+} = 2.33$, которое отвечает оптимальному проявлению магнитных свойств и максимальному значению T_C [21–24].

Основными методами исследований являлись следующие.

1) Рентгеноструктурный в Си-излучении на установке Дрон-2 — для определения фазового состава, типа структуры и ее параметров.

2) Микроструктурный на оптическом микроскопе Ахiovevt 40 МАТ фирмы Карл Цейсс — для определения кристаллитно-пористой структуры.

3) Термогравиметрический — для определения относительных изменений массы и содержания кислорода при спекании образцов.

4) Резистивный (четырёхконтактный) — для определения удельного сопротивления ρ и температуры фазо-

вого перехода металл-полупроводник T_{ms} в температурном интервале 77–400 К.

5) Магнитный метод дифференциальной магнитной восприимчивости — для определения температурной зависимости абсолютных значений χ_{ac} (77–400 К, $h = 0.1$ Ое, $\nu = 600$ Hz), температуры магнитного упорядочения T_C и построения диаграммы магнитного фазового состояния.

6) ЯМР ^{55}Mn по методу спин-эхо — для определения локальных магнитных и валентных состояний ионов марганца и неэквивалентности их окружения ионами и вакансиями.

7) Магниторезистивный метод — для определения магниторезистивного эффекта $\text{MR} = \Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$, где ρ_0 и ρ_H — удельное сопротивление при $H = 0$ и 5 кОе соответственно.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Кристаллическая и кристаллитно-пористая структуры. Согласно рентгеноструктурным данным, все исследуемые образцы были однофазными и до $x = 0-0.12$ содержали кубическую ($Pbnm$), а при $x = 0.18-0.3$ — ромбоэдрически ($R\bar{3}c$) искаженную перовскитоподобную структуру. Увеличение параметра решетки и объема элементарной ячейки при повышении x (рис. 1) можно объяснить тем, что в А-позициях (координационное число 12) меньшие по размеру ионы ($r(\text{Ca}^{2+}) = 1.48$ Å) замещали большими ($r(\text{Sr}^{2+}) = 1.58$ Å) при $r(\text{O}^{2-}) = 1.26$ Å [25]. Изменение же типа структуры при $x = 0.15$ требует дополнительного анализа с учетом не только изменений ионных радиусов, но и возможных изменений степени ковалентности, кислородной нестехиометрии и дефектности решетки [17,26]. Аномалии в изменении свойств при $x \approx 0.15$, по-видимому, обусловлены структурными превращениями [27].

На основании расчетов, выполненных с учетом различий ионных радиусов, и двух возможных механизмов зарядовой компенсации — за счет образования Mn^{4+} или анионных вакансий $V^{(a)}$, были получены молярные формулы реальной перовскитовой структуры. Долевой вклад в электронейтральность за счет образования анионных вакансий для Ca^{2+} - и Sr^{2+} -содержащих манганитов [26,28] составил 30% [17] и 20% [26] соответственно.

Молярные формулы реальной перовскитовой структуры, определенные с учетом различных факторов, приведены в таблице. Расчет молярных формул проводили с учетом механизма дефектообразования [28], электронейтральности элементарной ячейки и ее кристаллохимических особенностей (тип, параметры решетки, координационное окружение ионов, зависимость ионного радиуса от координационного числа и спинового состояния).

Механизм (модель) дефектообразования заключается в том, что часть ионов Mn^{3+} при изменении температу-

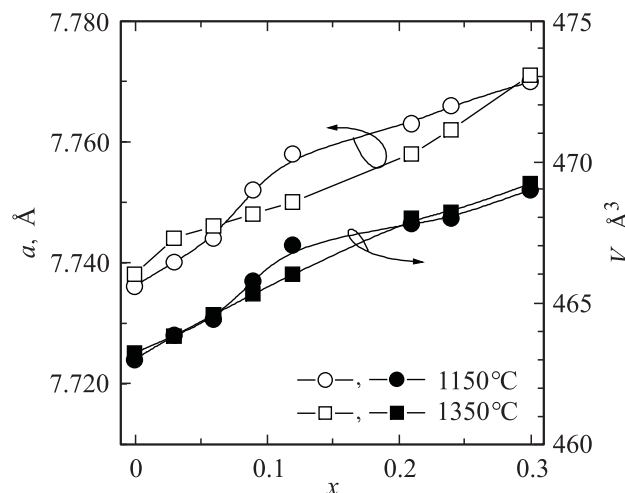


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки a и объема элементарной ячейки V образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, спеченных при 1150 и 1350°C.

ры синтеза и спекания переходит в суперпозицию разновалентных состояний: $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}_{0.5}^{2+}$ с сохранением общей электронейтральности. Количество ионов Mn^{3+} , переходящих в такую суперпозицию, увеличивается с повышением содержания марганца и расширением интервала температурных изменений при получении и отжиге образцов. Образование анионных вакансий вызвано термической диссоциацией при повышенных температурах ($t > 1000^\circ\text{C}$), когда уходит кислород. Процесс охлаждения сопровождается поступлением кислорода из газовой среды преимущественно в приповерхностный слой. Вследствие более высокой реакционной диффузии (подвижности) из глубины образца диффундируют катионы (а не кислород диффундирует в глубь образца), образуя вместе с кислородом новые элементарные ячейки. Особенностью такого механизма является то, что поступающий кислород не забивает анионные вакансии, а способствует образованию катионных вакансий. В результате такого термического цикла (нагрев, отжиг, охлаждение) происходит накачка вакансий: при повышенных температурах — анионных, а при пониженных температурах — катионных вакансий. Из принципа локальной электронейтральности вблизи ионов марганца низкой положительной валентности (Mn^{2+} и Mn^{3+}) находятся анионные вакансии с преобладанием электронной проводимости. Вблизи ионов Mn^{4+} находятся катионные вакансии с преобладанием дырочной проводимости.

Такая модель справедлива для твердых растворов, содержащих ионы переменной валентности, в которых реакционная диффузия катионов преобладает над подвижностью анионов при температурах отжига. Отмеченное перераспределение разновалентных ионов марганца и вакансий способствует наноструктурному цепочному и плоскостному расслоению, в котором участвуют

Молярные формулы дефектной перовскитовой структуры и усредненные ионные радиусы для керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, спеченной при $t_{\text{ann}} = 1150$ и 1350°C

x	$t_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	Молярные формулы реальной перовскитовой структуры	$\bar{r}, \text{\AA}$
0	1150	$\{\text{La}_{0.65}^{3+}\text{Ca}_{0.28}^{2+}\text{V}_{0.07}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.65}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}\text{V}_{0.07}^{(c)}]_B \text{O}_{2.79}^{2-}\text{V}_{0.21}^{(a)}$	1.202
	1350	$\{\text{La}_{0.64}^{3+}\text{Ca}_{0.27}^{2+}\text{V}_{0.09}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.64}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}\text{V}_{0.09}^{(c)}]_B \text{O}_{2.73}^{2-}\text{V}_{0.27}^{(a)}$	1.203
0.03	1150	$\{\text{La}_{0.65}^{3+}\text{Ca}_{0.25}^{2+}\text{Sr}_{0.03}^{2+}\text{V}_{0.07}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.65}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}\text{V}_{0.06}^{(c)}]_B \text{O}_{2.80}^{2-}\text{V}_{0.20}^{(a)}$	1.204
	1350	$\{\text{La}_{0.64}^{3+}\text{Ca}_{0.25}^{2+}\text{Sr}_{0.03}^{2+}\text{V}_{0.08}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.64}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}\text{V}_{0.08}^{(c)}]_B \text{O}_{2.76}^{2-}\text{V}_{0.24}^{(a)}$	1.205
0.06	1150	$\{\text{La}_{0.66}^{3+}\text{Ca}_{0.22}^{2+}\text{Sr}_{0.06}^{2+}\text{V}_{0.06}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.66}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}\text{V}_{0.06}^{(c)}]_B \text{O}_{2.81}^{2-}\text{V}_{0.19}^{(a)}$	1.206
	1350	$\{\text{La}_{0.65}^{3+}\text{Ca}_{0.22}^{2+}\text{Sr}_{0.06}^{2+}\text{V}_{0.07}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.65}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}\text{V}_{0.07}^{(c)}]_B \text{O}_{2.78}^{2-}\text{V}_{0.22}^{(a)}$	1.206
0.09	1150	$\{\text{La}_{0.66}^{3+}\text{Ca}_{0.20}^{2+}\text{Sr}_{0.08}^{2+}\text{V}_{0.06}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.66}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}\text{V}_{0.06}^{(c)}]_B \text{O}_{2.82}^{2-}\text{V}_{0.18}^{(a)}$	1.207
	1350	$\{\text{La}_{0.65}^{3+}\text{Ca}_{0.20}^{2+}\text{Sr}_{0.08}^{2+}\text{V}_{0.07}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.65}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}\text{V}_{0.07}^{(c)}]_B \text{O}_{2.79}^{2-}\text{V}_{0.21}^{(a)}$	1.207
0.12	1150	$\{\text{La}_{0.66}^{3+}\text{Ca}_{0.17}^{2+}\text{Sr}_{0.11}^{2+}\text{V}_{0.06}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.66}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}\text{V}_{0.06}^{(c)}]_B \text{O}_{2.82}^{2-}\text{V}_{0.18}^{(a)}$	1.207
	1350	$\{\text{La}_{0.65}^{3+}\text{Ca}_{0.17}^{2+}\text{Sr}_{0.11}^{2+}\text{V}_{0.07}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.65}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}\text{V}_{0.07}^{(c)}]_B \text{O}_{2.80}^{2-}\text{V}_{0.20}^{(a)}$	1.208
0.21	1150	$\{\text{La}_{0.66}^{3+}\text{Ca}_{0.08}^{2+}\text{Sr}_{0.20}^{2+}\text{V}_{0.06}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.66}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}\text{V}_{0.06}^{(c)}]_B \text{O}_{2.83}^{2-}\text{V}_{0.17}^{(a)}$	1.210
	1350	$\{\text{La}_{0.66}^{3+}\text{Ca}_{0.08}^{2+}\text{Sr}_{0.20}^{2+}\text{V}_{0.06}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.66}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}\text{V}_{0.06}^{(c)}]_B \text{O}_{2.81}^{2-}\text{V}_{0.19}^{(a)}$	1.210
0.24	1150	$\{\text{La}_{0.66}^{3+}\text{Ca}_{0.06}^{2+}\text{Sr}_{0.23}^{2+}\text{V}_{0.05}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.66}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}\text{V}_{0.05}^{(c)}]_B \text{O}_{2.84}^{2-}\text{V}_{0.16}^{(a)}$	1.219
	1350	$\{\text{La}_{0.66}^{3+}\text{Ca}_{0.06}^{2+}\text{Sr}_{0.23}^{2+}\text{V}_{0.05}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.66}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}\text{V}_{0.05}^{(c)}]_B \text{O}_{2.83}^{2-}\text{V}_{0.17}^{(a)}$	1.219
0.30	1150	$\{\text{La}_{0.67}^{3+}\text{Sr}_{0.29}^{2+}\text{V}_{0.04}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.67}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}\text{V}_{0.04}^{(c)}]_B \text{O}_{2.88}^{2-}\text{V}_{0.12}^{(a)}$	1.221
	1350	$\{\text{La}_{0.67}^{3+}\text{Sr}_{0.29}^{2+}\text{V}_{0.04}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.67}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}\text{V}_{0.04}^{(c)}]_B \text{O}_{2.87}^{2-}\text{V}_{0.13}^{(a)}$	1.221

в нашем случае и ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} с различной склонностью их к образованию и локализации вакансий.

Расчитанные из этих данных концентрационные зависимости относительных изменений усредненного ионного радиуса всех ионов ($\Delta r/r_0$) в сопоставлении с относительными изменениями объема элементарной ячейки ($\Delta V/V_0$) иллюстрирует рис. 2. Качественное согласование характера изменений $\Delta r/r_0$ и $\Delta V/V_0$ свидетельствует о правильности выбранных нами моделей достиже-

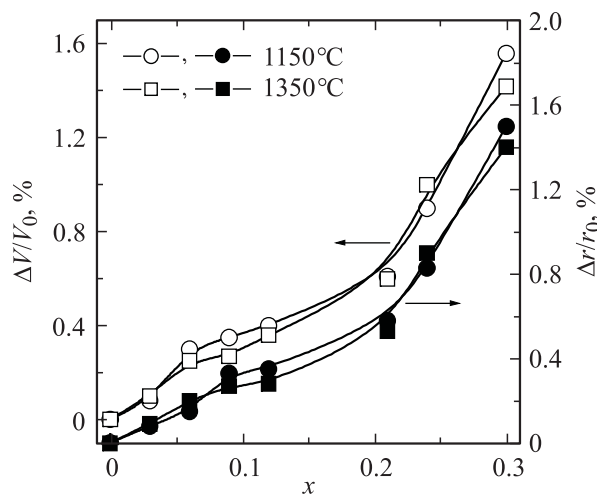


Рис. 2. Концентрационные зависимости относительных изменений объема элементарной ячейки $\Delta V/V_0$ и усредненного ионного радиуса $\Delta r/r_0$ образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, спеченных при 1150 и 1350°C .

ния электронейтральности и дефектности перовскитовой структуры (см. таблицу), содержащей катионные ($V^{(c)}$) и анионные ($V^{(a)}$) вакансии, концентрации которых уменьшаются по мере замещения кальция стронцием. Причиной этого являются различия энергии связи ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} с O^{2-} и, как следствие, различная концентрация образующихся при отжиге анионных вакансий, а при охлаждении — и катионных вакансий [28]. Поэтому дефектность структуры и кислородная нестехиометрия Ca-содержащих манганит-лантановых перовскитов выше, а температуры фазовых переходов T_{ms} и T_{C} — ниже, чем в Sr-содержащих.

Заслуживает особого внимания более высокая концентрация вакансий как для Ca-содержащих образцов, так и для повышенных температур спекания (1350°C). Количественные расхождения величин $\Delta V/V_0$ и $\Delta r/r_0$, особенно в среднем интервале концентраций (рис. 2), по нашему мнению, связаны с плоскостным расслоением, в котором участвуют различные ионы и вакансии. Такое расслоение мы не смогли учесть при расчетах.

Подтверждением более высокой концентрации анионных вакансий в образцах, спеченных при 1350°C , является корреляция концентрационных зависимостей относительных уменьшений массы ($\Delta m/m_0$) и содержания анионных ($V^{(a)}$) вакансий (рис. 3). Максимальные расхождения между ними тоже характерны для среднего диапазона концентраций, в котором заметнее наблюдаются структурные превращения от кубической ($x < 0.15$) к ромбоэдрической ($x > 0.15$) фазе и наноплоскостные расслоения.

Наряду с кристаллической структурой исследовали и кристаллитно-пористую структуру керамических образцов [29] на микроскопе, а твердость — на микротвердометре ПМТ-3. Для керамики, спеченной при 1350°C , характерна меньшая пористость и больший размер кристаллитов. Микроструктура нескольких составов образцов, спеченных при 1350°C , приведена на рис. 4. Сравнительно низкая (5–7%) пористость (темные участки) свидетельствует о качественном спекании образцов. Два вида кристаллитов (серые и белые) связаны с различной их кристаллографической ориентацией на поверхности. Максимальные размеры кристаллитов ($d \sim 10\ \mu\text{m}$) характерны для образца с минимальным содержанием Sr ($x = 0.03$) и максимальным содержанием Ca, т.е. с максимальной (8%) дефектностью перовскитовой структуры. Минимальными размерами кристаллитов ($d \sim 5\ \mu\text{m}$) обладают образцы с $x = 0.3$, т.е. с минимальной (4%) дефектностью (см. таблицу). Уменьшение размера кристаллитов с ростом x мы объясняем уменьшением дефектности решетки и связанной с ней пониженной рекристаллизационной диффузией.

Максимальной микротвердостью ($\bar{H}_M = 5500\ \text{MPa}$) обладают образцы среднего диапазона концентраций ($x = 0.12$). Минимальная микротвердость ($\bar{H}_M = 1430\ \text{MPa}$) характерна для образца с минимальным более однородным размером кристаллитов ($x = 0.3$) и минимальной дефектностью перовскитовой структуры. Можно предположить, что наноструктурная плоскостная дефектность аналогично дислокационному упрочнению повышает твердость материалов. Различия кристаллитной структуры должны проявиться в свойствах, особенно в низкотемпературном ($T \approx 77\ \text{K}$) туннельном MR-эффекте, наблюдаемом на межкристаллитных зонах в керамических образцах.

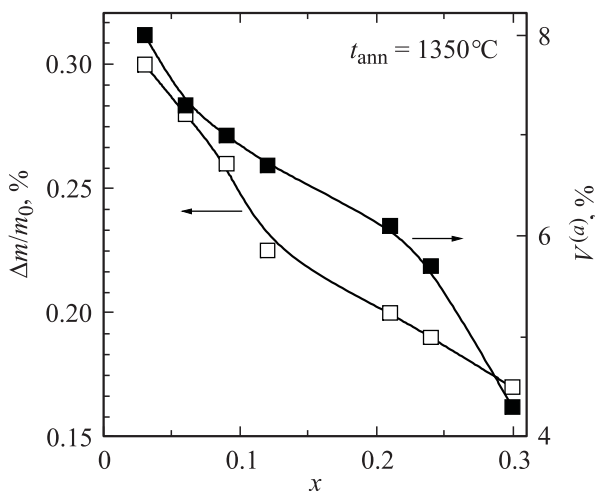


Рис. 3. Концентрационные зависимости относительного уменьшения массы $\Delta m/m_0$ и концентрации анионных вакансий $V^{(a)}$ керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ga}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, спеченной при 1350°C .

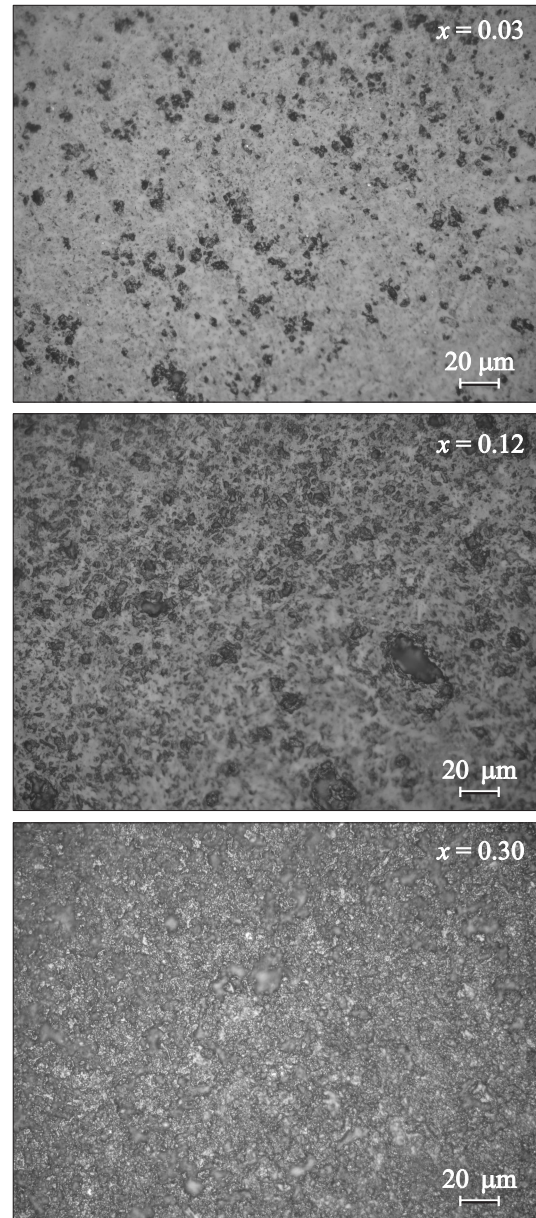


Рис. 4. Кристаллитно-пористая микроструктура керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, спеченной при 1350°C .

3.2. Магнитные свойства. Температурные зависимости абсолютных значений дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} образцов различных составов (x) и температур спекания ($1150, 1350^\circ\text{C}$) иллюстрирует рис. 5. Калибровку проводили с учетом размагничивающего фактора (N) образцов на ферромагнитном никеле. Для всех образцов аналогично [27,30] температура фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик (T_C) повышается с ростом содержания Sr(x). При этом повышается и доля ферромагнитной фазы. Особый интерес представляет размытие фазового перехода ΔT_C , которое характеризует магнитную неоднородность, связанную со структурной. Из рис. 5 следует вывод о

меньшей магнитной неоднородности образцов, спеченных при 1350°C . Большая магнитная неоднородность (ΔT_C) образцов, спеченных при 1150°C , связана с меньшей концентрацией сравнительно равномерно распределенных вакансий и большей наноструктурной плоскостной кластеризацией, обусловленной неравномерностью распределения ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} . Это подтверждает ранее отмеченные расхождения $\Delta r/r_0$ с $\Delta V/V_0$ и максимальные значения ΔT_C для образцов среднего диапазона концентраций ($x = 0.09$ и 0.12). Уменьшение магнитной неоднородности (ΔT_C) образцов, спеченных при 1350°C , возможно, связано с более однородным распределением ионов и вакансий. Напрашивается вывод, что вакансии стабилизируют кристаллическую решетку, уменьшая ее наноструктурную и связанную с ней магнитную неоднородность. Действительно, согласно [31], анионные вакансии стабилизируют кубическую структуру. Это подтверждают и наши данные, приведенные в таблице. Тогда меньшая магнитная неоднородность образцов, спеченных при 1350°C , связана с более равномерным распределением ионов и вакансий при большей степени упорядочения ионов марганца.

Из анализа температурного размытия магнитной восприимчивости (рис. 5) с учетом температур начала и окончания магнитного упорядочения, которые согласуются с Sr- и Ca-содержащими манганит-лантановыми перовскитами [32–34], следует о возможном магнитном (наноструктурном) плоскостном расслоении перовскитовой решетки типа: $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 \rightarrow (1-x/0.3)(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3) + x/0.3(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)$ при $0 \leq x \leq 0.3$. Одновременно с таким расслоением должно происходить и расслоение

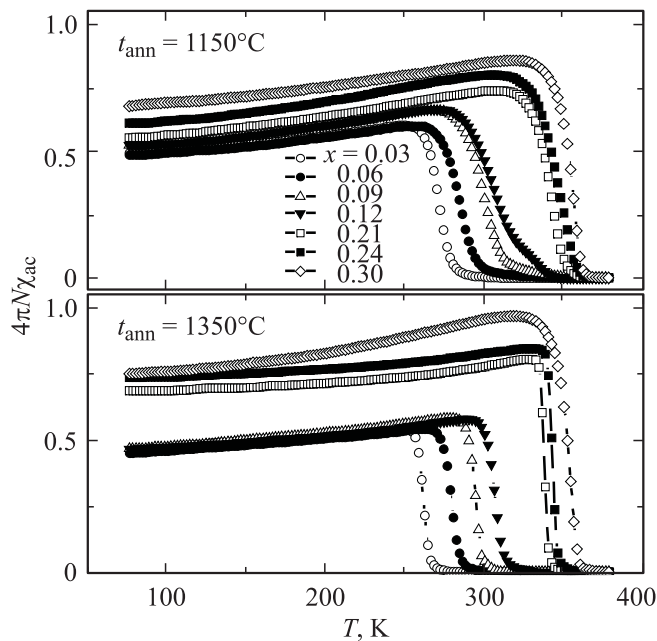


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для различных составов x и температур спекания t_{ann} .

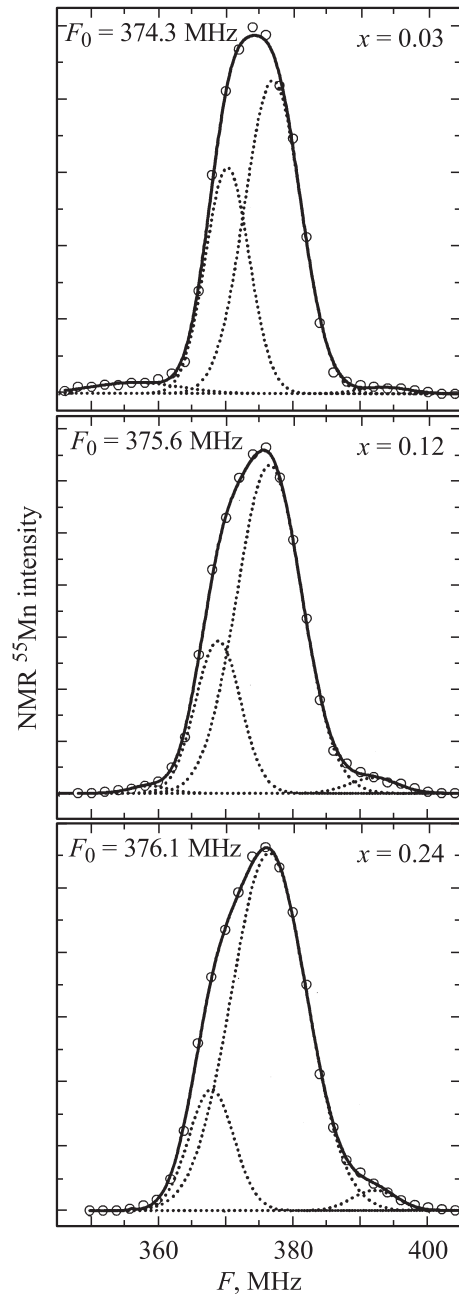


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{55}Mn ($T = 77\text{ K}$) керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, спеченной при 1350°C (F_0 — основная резонансная частота).

с участием разновалентных ионов марганца и вакансий, образующих наноструктурные кластеры, что особенно проявляется при повышенном содержании сверхстехиометрического Mn [28,35]. В отличие от индивидуальных фаз такие наноструктурные плоскостные кластеры когерентно связаны с основной перовскитовой структурой, вызывая микронапряжения и деформации решетки. В структурное и магнитное расслоение вносят определенный вклад и вакансии, анизотропно ослабляющие взаимодействия между ионами марганца в решетке.

Ценную информацию о локальных магнитных и зарядовых состояниях ионов марганца и обменных взаимодействиях между ними с учетом неэквивалентности их окружения другими ионами и вакансиями дают исследования ЯМР ^{55}Mn [36,37]. Компьютерное разложение и анализ резонансных спектров керамических образцов различных составов и температур спекания (1150 и 1350°C) показали неоднородность окружения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , участвующих в электронно-дырочном обмене. На рис. 6 приведены характерные спектры ЯМР ^{55}Mn образцов с $x = 0.03, 0.12$ и 0.24 и температурой отжига 1350°C. Наилучшее описание спектров ЯМР ^{55}Mn получено с помощью разложения экспериментальной кривой на четыре гауссиана. Обоснованность такого разложения связана с влиянием на ионы марганца, находящиеся в *B*-подрешетке, различных видов ближайшего катионного окружения *A*-подрешетки (La^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) и вакансий. Четыре наиболее вероятных типа ближайшего окружения ионов марганца изображены на рис. 7. Для бездефектного $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ виды катионного окружения (рис. 7, *b* и *c*) наиболее близки к стехиометрическим составам $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и вносят наибольший вклад в асимметрично уширенный спектр ЯМР ^{55}Mn (рис. 6) в виде двух гауссианов с частотами F_2 и F_3 соответственно. Как видно из рис. 7, значения локальной средней валентности находящегося в центре элементарной ячейки марганца ($\text{Mn}^{\omega+}$), полученные из принципа электронейтральности, хорошо коррелируют с валентностью марганца, соответствующей резонансной частоте каждого из четырех гауссианов. Неэквивалентность окружения ионов Mn^{3+} – Mn^{4+} ,

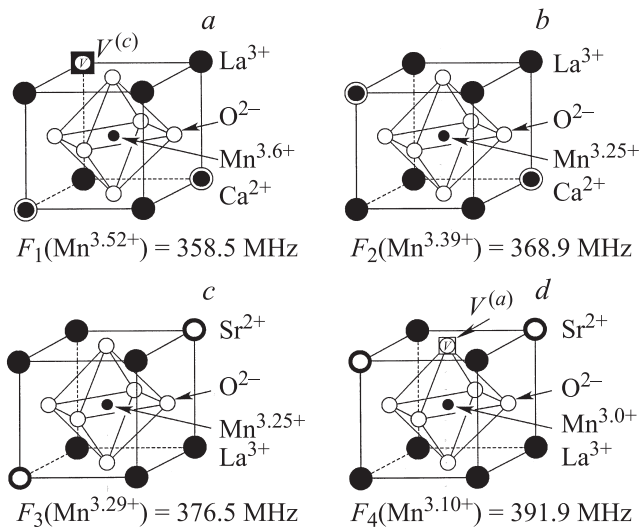


Рис. 7. Наиболее вероятное ближайшее катионное окружение Mn в дефектной структуре $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Для сравнения приведены средние значения валентности ионов марганца, соответствующие резонансным частотам F_1, F_2, F_3 и F_4 каждого из четырех гауссианов для образца с $x = 0.12$ (рис. 6). Электронейтральность при наличии $V^{(a)}$ (часть *d*) достигается при условии распределения одной анионной вакансии на восемь элементарных ячеек.

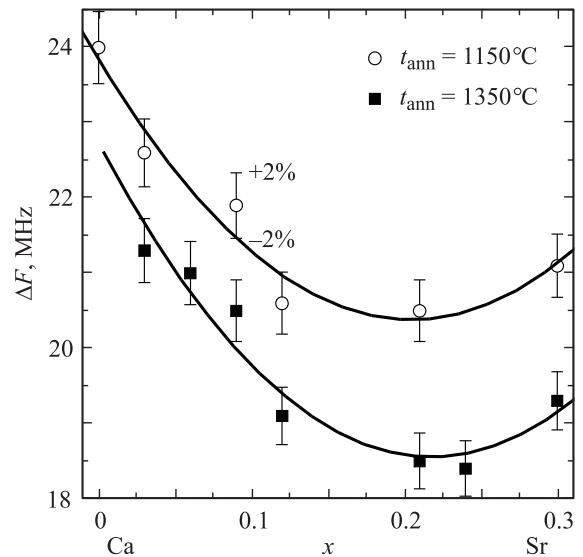


Рис. 8. Концентрационные зависимости ширины спектров ЯМР ^{55}Mn ($T = 77 \text{ K}$) керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, спеченной при 1150 и 1350°C.

находящихся в высокочастотном электронно-дырочном обмене, вызывает плоскостное наноструктурное расслоение, когда наряду с основным La^{3+} вблизи Mn^{3+} находятся преимущественно Sr^{2+} и анионная вакансия $V^{(a)}$ (рис. 7, *d*), а вблизи Mn^{4+} — Ca^{2+} и катионная вакансия $V^{(c)}$ (рис. 7, *a*).

Удовлетворительное согласие между основной амплитудной резонансной частотой, которая имеет тенденцию к повышению при росте x от $F_0 = 374.4 \text{ MHz}$ ($x = 0.03$) до 376.1 MHz ($x = 0.24$) для $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ (рис. 6), и рассчитанной из молярных формул (см. таблицу) получено, когда иону Mn^{3+} должна соответствовать частота $F = 400 \text{ MHz}$, а Mn^{4+} — $F = 320 \text{ MHz}$. Эти значения резонансных частот близки к данным работ [36,37]. Пониженное значение F иона Mn^{3+} в нашем случае по сравнению с его локализованными состояниями ($F = 410 \text{ MHz}$) мы объясняем влиянием дефектов, в частности вакансий, расположенных вблизи этих катионов с пониженной положительной зарядностью вследствие принципа локальной электронейтральности. Обнаружена концентрационная зависимость (рис. 8) ширины спектров ЯМР ^{55}Mn на их полувысоте (ΔF). Уширение спектров возможно вследствие искажений и микронапряжений, обусловленных либо различиями ионных радиусов La^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , которые минимальны для $x = 0.06$, либо дефектностью, которая минимальна для $x = 0.24$. Поскольку минимальные значения ΔF , как и дефектность, характерны для $x = 0.24$, вклад последних в уширение спектров в нашем случае более существенный.

Такой подход при компьютерном разложении и анализе спектров открывает новые возможности ЯМР ^{55}Mn в исследованиях наноструктурных дефектных твердых растворов, содержащих различные точечные и более сложные дефекты кластерного типа.

3.3. Резистивные свойства. Температурную зависимость удельного сопротивления (ρ) различных составов и температур спекания образцов иллюстрирует рис. 9. Максимальное значение ρ , причем с явно выраженным фазовым переходом металл–полупроводник при T_{ms} , имеют образцы с повышенным содержанием Са

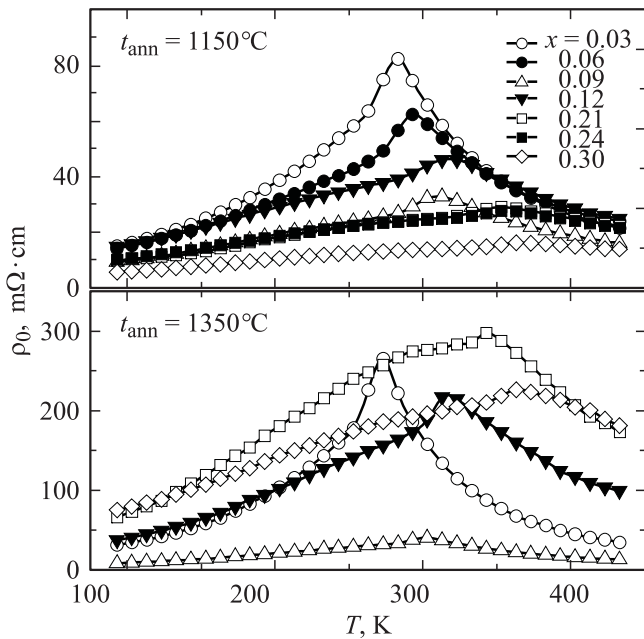


Рис. 9. Температурные зависимости удельного сопротивления керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для различных составов x и температур спекания t_{ann} .

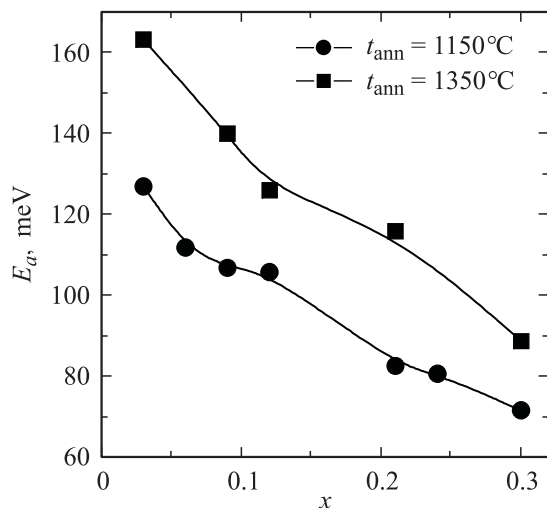


Рис. 10. Концентрационные зависимости энергии активации E_a керамических образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, спеченных при 1150 и 1350°C.

($x = 0.03, 0.06$). С ростом содержания $\text{Sr}(x)$ уменьшается удельное сопротивление и повышается T_{ms} . Фазовый переход металл–полупроводник при этом размывается, что свидетельствует о повышении и резистивной неоднородности Sr -содержащих образцов, связанной с мезомасштабным фазовым расслоением на проводящие (металлические) и диэлектрические (полупроводниковые) области. Такой характер концентрационного изменения неоднородности согласуется с ранее сделанными выводами для магнитной неоднородности как по температурным зависимостям χ_{ac} , так и по ЯМР спектрам на ^{55}Mn . Более высокие значения ρ для образцов, спеченных при 1350°C, согласуются с более высокой концентрацией катионных вакансий, которые ослабляют электронно-дырочный обмен между Mn^{3+} и Mn^{4+} в B -позициях.

В модели полярона малого радиуса [38], используемой при описании магнитных и транспортных свойств РЗ-манганитов [39], важную роль играет наличие поляронной зоны E_p , ширина которой в адиабатическом пределе [40], соответствующем парамагнитному состоянию, связана с энергией активации E_a соотношением $2E_p \approx 4E_a$. Применение этой модели для описания резистивных свойств лантан-кальциевого манганита приводит к температурной зависимости проводимости следующего вида: $\sigma(T) = (A/T) \exp(-E_a/k_B T)$ [41]. Анализ изображенных на рис. 9 температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T) = 1/\sigma(T)$ исследованных образцов позволил определить значения энергии активации, концентрационная зависимость которой изображена на рис. 10. Увеличение содержания стронция приводит к уменьшению E_a и ширины поляронной зоны. Сопоставительный анализ концентрационных зависимостей энергии активации и температурных зависимостей магниторезистивного эффекта показал, что уменьшение MR-эффекта при температуре его пика (T_p) с ростом x и с понижением t_{ann} вызвано уменьшением ширины поляронной зоны.

3.4. Магниторезистивные свойства. Поскольку исследуемые образцы представляют особый интерес как магниторезистивные материалы, в данном разделе приведены результаты измерений MR-эффекта. Температурную зависимость MR-эффекта в поле $H = 5 \text{ kOe}$ керамических образцов различных составов, спеченных при 1150 и 1350°C, иллюстрирует рис. 11. Для всех образцов характерно наличие двух типов магниторезистивного эффекта: 1) при температуре пика MR-эффекта (T_p) вблизи температур фазовых переходов T_{ms} и T_C ; 2) при низких температурах ($T < 200 \text{ K}$); при $T = 77 \text{ K}$ он заметно превышает первый. Если природа MR-эффекта вблизи T_p связана с рассеянием носителей заряда на наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры внутри кристаллитов, то при низких температурах — с туннелированием и рассеянием на мезоструктурных межкристаллитных границах [42,43]. Равенство величин туннельного MR-эффекта ($\sim 20\%$) для образцов, спеченных при 1150°C, свиде-

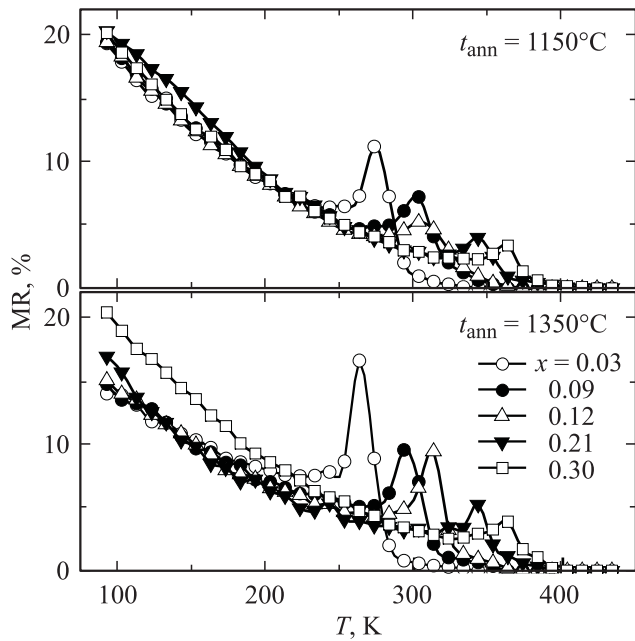


Рис. 11. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для различных составов x и температур спекания t_{ann} .

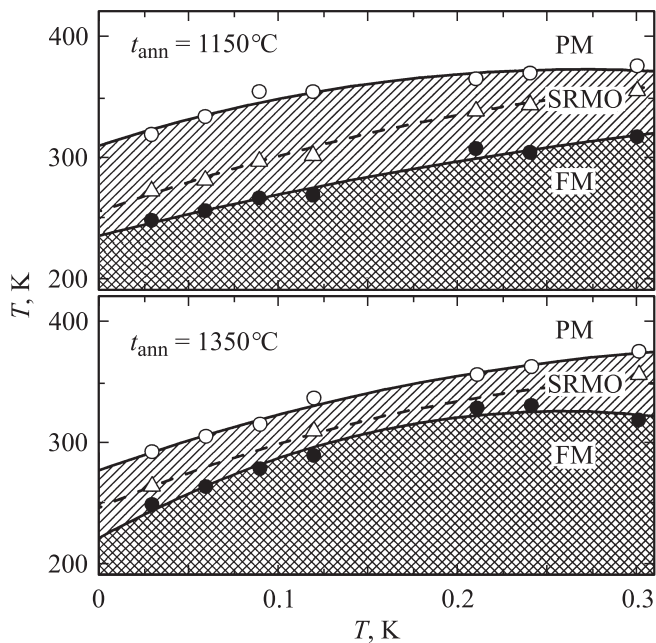


Рис. 12. Фазовая диаграмма магнитного состояния керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($t_{\text{ann}} = 1150$ и 1350°C). PM — парамагнитное состояние, FM — ферромагнитное состояние, SRMO — область установления ближнего магнитного порядка (short-range magnetic order). Кружки — данные, полученные из магнитных измерений (χ_{ac}), треугольники — из резистивных (T_P). Штриховая линия соответствует температуре, при которой наблюдается максимальная скорость упорядочения магнитного момента ($|\partial\chi_{\text{ac}}/\partial T| = \max$).

тельствует о большей однородности размеров их кристаллитов. Значения туннельного MR-эффекта при низких температурах существенно превышают MR-эффект при T_P и слабее зависят от x . Величина последнего уменьшается, а температура его пика повышается при увеличении x (рис. 11). Для образцов, спеченных при 1150°C , изменение x от 0.03 до 0.3 приводит к уменьшению MR-эффекта от 11 до 3%, т.е. в 3.6 раза, и к повышению T_P — от 275 до 375 К, т.е. на 100 К. Для образцов, спеченных при 1350°C , такое повышение x приводит к уменьшению MR-эффекта от 17 до 5% (в 3.4 раза) и повышению T_P — от 212 до 316 К, т.е. на 150 К. Заслуживает внимания противоположный характер концентрационных зависимостей $\text{MR}(x)$ у магниторезистивного эффекта, обусловленного рассеянием носителей заряда на неоднородностях решетки вблизи температуры T_P (внутрикристаллитный MR-эффект), и магниторезистивного эффекта, связанного с рассеянием носителей заряда на межкуристаллитных границах в низкотемпературной области ~ 77 К (MR-эффект туннельного типа). Это различие заметнее для образцов, спеченных при 1350°C , для которых рост x приводит к уменьшению MR при T_P и его увеличению при 77 К. Увеличение последнего с ростом x коррелирует с уменьшением размера кристаллитов (рис. 4), туннельный эффект в которых обусловлен межкуристаллитными зонами.

Отдельный интерес представляет магнитная фазовая диаграмма, приведенная на рис. 12. Построение фазовой диаграммы было основано на анализе зависимостей $\chi_{\text{ac}}(T)$. Резкое возрастание значений χ_{ac} при понижении температуры (рис. 5) соответствует возникновению ферромагнитных взаимодействий между ионами марганца. Дальнейшее понижение температуры приводит к установлению полного ферромагнитного (FM) состояния при T_C (максимальное значение магнитной восприимчивости на зависимостях $\chi_{\text{ac}}(T)$). Внутри температурного интервала ΔT_C имеется точка перегиба, при которой производная восприимчивости по температуре принимает максимальное по модулю значение. Физический смысл этой температуры заключается в том, что она соответствует максимальной скорости упорядочения магнитного момента. Экспериментальные значения всех трех температур соответствуют трем различным областям магнитного состояния (рис. 12) — парамагнитному (PM) состоянию, флуктуационной области установления ближнего магнитного порядка (SRMO, short-range magnetic order) и FM-области. С учетом слоистого характера структуры манганитов лантана при понижении температуры переход из PM в FM наступает при возникновении внутриплоскостных FM-взаимодействий между ионами марганца, которые сначала носят двумерный характер. Дальнейшее понижение температуры приводит к возникновению магнитных взаимодействий между плоскостями, и FM-состояние приобретает трехмерный характер. В интервале ΔT_C максимальная скорость упорядочения магнитного момента наступает при температуре, когда между плоскостями

начинают возникать магнитные взаимодействия. Как видно из рис. 12, именно этой температуре соответствует температура пика магниторезистивного эффекта (T_P).

4. Заключение

На основании комплексных исследований керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, спеченной при 1150 и 1350°C, сделаны следующие выводы.

Замещение Ca^{2+} ионами Sr^{2+} приводит к смене типа перовскитовой структуры от кубического к ромбоэдрическому и увеличению объема элементарной ячейки (V). Относительные изменения $\Delta V/V_0$ согласуются с относительными изменениями усредненного ионного радиуса $\Delta r/r_0$, если с повышением x увеличивается вклад в электронейтральность перехода $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ с 70 до 80%, а вклад за счет образования анионных вакансий уменьшается от 30 до 20% для Ca^{2+} - и Sr^{2+} -содержащих манганитов соответственно.

Перовскитовая структура содержит анионные и катионные вакансии, образовавшиеся при получении образцов вследствие циклических изменений температуры, содержания кислорода и соотношения разновалентных ионов марганца. Дефектность решетки уменьшается с ростом x и понижением температуры спекания.

Повышение температуры фазовых переходов T_{ms} и T_C и уменьшение MR-эффекта при T_P с ростом x связаны с понижением дефектности кристаллической решетки и уменьшением ширины поляронной зоны.

Из анализа размытия и смещения температур фазовых переходов T_{ms} и T_C и компьютерного разложения спектров ЯМР ⁵⁵Mn (77 K) сделан вывод о неоднородности распределения ионов, вакансий и плоскостном расслоении перовскитовой структуры.

Тенденция к увеличению основной резонансной частоты при росте x и концентрационная зависимость ширины спектров ЯМР ⁵⁵Mn вызваны изменениями дефектности перовскитовой структуры и неоднородности окружения ионов $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ другими ионами и вакансиями.

Для образцов, спеченных при 1350°C, наблюдается противоположный характер изменения магниторезистивного эффекта, обусловленного рассеянием на внутрикристаллитных неоднородностях при T_P и низкотемпературного (~ 77 K), обусловленного туннелированием и рассеянием носителей заряда на межкуристаллитных границах.

Анализ фазовых диаграмм показал, что замещение ионов Ca^{2+} ионами Sr^{2+} и повышение температуры спекания приводит к повышению ферромагнитной составляющей в магнитоупорядоченной фазе. Установление дальнего магнитного порядка происходит через флуктуационную область установления ближнего магнитного порядка. Максимальной скорости упорядочения магнитного момента во флуктуационной области соответствует

температура пика магниторезистивного эффекта. Повышение температуры спекания приводит к уменьшению магнитной неоднородности и сужению флуктуационной области.

Список литературы

- [1] L. Sheng, D.Y. Xing, D.N. Sheng, C.S. Ting. Phys. Rev. Lett. **79**, 1710 (1997).
- [2] A.S. Alexandrov, A.M. Bratkovsky. Phys. Rev. Lett. **82**, 141 (1999).
- [3] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
- [4] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН **171**, 577 (2001).
- [5] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [6] Young Suk Cho, Jin Seok Hwang-Bo, Yeon Hee Kim, Seung-Iel Park, Sang Won Lee, Chul Sung Kim. J. Magn. Mater. **226–230**, 754 (2001).
- [7] В.П. Пащенко, М.И. Носанов, О.А. Шемяков. Високочувливий магніторезистор. Патент UA № 45153. Бюл. № 9 (2005).
- [8] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, M.A. López-Quintela. Phys. Rev. B **60**, 2998 (1999).
- [9] J.C. Loudon, S. Cox, A.J. Williams, J.P. Attfield, P.B. Littlewood, P.A. Midgley, N.D. Mathur. Phys. Rev. Lett. **94**, 097 202 (2005).
- [10] Z.B. Guo, W. Yang, Y.T. Shen, Y.W. Du. Solid State Commun. **105**, 89 (1998).
- [11] X. Xiong, B. Dabrowski, O. Chmaisnen, Z. Bukowski, S. Kolesnik, R. Dybziński, C.W. Kimbal, J.D. Jorgensen. Phys. Rev. B **60**, 101 186 (1999).
- [12] P. Mandal, B. Ghosh. Phys. Rev. B **68**, 014 422 (2003).
- [13] R.V. Demin, L.I. Koroleva, Ya.M. Mukovskii. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 221 (2005).
- [14] L.K. Leung, A.H. Morrish. Phys. Rev. B **15**, 2485 (1977).
- [15] V.N. Krivoruchko, V.P. Pashchenko, Yu.V. Medvedev, S.I. Khartsev, A.A. Shemyakov, M.M. Savosta, V.I. Kamenev, A.D. Loyko, G.K. Volkova, V.I. Volkov. Phys. Lett. A **245**, 163 (1998).
- [16] V.P. Pashchenko, S.S. Kucherenko, P.I. Polyakov, A.A. Shemyakov, V.P. Dyakonov. Low Temp. Phys. **27**, 1010 (2001).
- [17] В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, И.В. Жихарев, В.К. Проккопенко, А.В. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, А.Г. Сильчева, Е.В. Игнатъева, В.В. Пащенко. Металлофиз. новейшие технол. **27**, 1567 (2005).
- [18] G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, T.G. Maris, G. Kallias, M. Pissas, D. Niarchos, C. Dimitropoulos, J. Dolinsek. Phys. Rev. Lett. **84**, 761 (2000).
- [19] В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, М.М. Савоста, С.И. Харцев, В.Н. Деркаченко, В.К. Проккопенко, В.А. Турченко, А.В. Пащенко, В.П. Дьяконов, Ю. Бухацев, Г. Шимчак. ФНТ **29**, 1200 (2003).
- [20] M.M. Savosta, P. Novák. Phys. Rev. Lett. **87**, 137 204 (2001).
- [21] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. B **51**, 14 103 (1995).
- [22] J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, S.D. Bader. Phys. Rev. B **54**, 6172 (1996).
- [23] Т.И. Арбузова, И.Б. Смоляк, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, А.В. Королев. ЖЭТФ **119**, 115 (2001).
- [24] A.N. Ulyanov, I.S. Maksimov, E.B. Nyeanchi, Seong-Cho Yu, Yu.V. Medvedev, N.Yu. Starostyuk, B. Sundqvist. J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 927 (2002).

- [25] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A: Found. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
- [26] В.А. Турченко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, А.В. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.Я. Сычева, В.Д. Бахмацкий, А.И. Бажин, И.В. Жихарев. *Порошковая металлургия* **9/10**, 35 (2006).
- [27] I.S. Maksimov, E.B. Nyenchi, Yu.V. Medvedev, A.N. Ulyanov, N.I. Mezin, B. Sundqvist. *Phys. Status Solidi A* **189**, 281 (2002).
- [28] V.P. Pashenko, S.I. Khartsev, O.P. Cherenkov, A.A. She-myakov, Z.A. Samoilenko, A.D. Loiko, V.I. Kamenev. *Inorganic Mater.* **35**, 1294 (1999).
- [29] J.S. Park, C.O. Kim, Y.P. Lee, Y.S. Lee, H.J. Shin, H. Han, B.W. Lee. *J. Appl. Phys.* **96**, 2033 (2004).
- [30] J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, A. Loidl. *Phys. Rev. B* **66**, 094 410 (2002).
- [31] С.В. Труханов. *ЖЭТФ* **127**, 107 (2005).
- [32] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [33] Н.И. Солин, С.В. Наумов, Т.И. Арбузова, Н.В. Костромитина, М.В. Иващенко, А.А. Саранин, Н.М. Чеботаев. *ФТТ* **50**, 1831 (2008).
- [34] С.М. Дунаевский. *ФТТ* **46**, 193 (2004).
- [35] В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.Н. Варюхин, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак. *ФНТ* **33**, 870 (2007).
- [36] M.M. Savosta, P. Novák, Z. Jiráček, J. Hejtmánek, M. Maryško. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4278 (1997).
- [37] К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.Е. Архипов, А.В. Королев, Я.М. Муковский, А.А. Арсенов. *Письма в ЖЭТФ* **72**, 867 (2000).
- [38] T. Holstein. *Ann. Phys.* **8**, 325 (1959).
- [39] D.M. Edwards. *Adv. Phys.* **51**, 1259 (2002).
- [40] D. Emin, T. Holstein. *Ann. Phys.* **53**, 439 (1969).
- [41] D.C. Worledge, L. Miéville, T.H. Geballe. *Phys. Rev. B* **57**, 15 267 (1998).
- [42] A.O. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, K.I. Kugel, M.Yu. Kagan, I.V. Brodsky. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 296 (2003).
- [43] Ajay Singh, D.K. Aswal, C.S. Viswanadham, G.L. Goswami, L.C. Gupta, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi. *J. Cryst. Growth* **244**, 313 (2002).