

05

## Влияние высокого давления с кручением на структуру, микронапряжения, ЯМР $^{55}\text{Mn}$ и магниторезистивные свойства нанопорошков $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$

© А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.З. Спусканюк,  
Н.Г. Касатка, В.А. Турченко, А.А. Шемяков

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,  
Донецк  
E-mail: alpash@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 ноября 2009 г.  
В окончательной редакции 11 февраля 2010 г.

Рентгеноструктурным, низкотемпературной адсорбцией Ar, электронной микроскопией, резистивным, магнитным ( $\chi_{ac}$ , ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ ) и магниторезистивным методами впервые исследовали влияние высокого давления (3 GPa) с деформацией кручения на структуру и свойства нанопорошковых прессовок нестехиометрических лантан-стронциевых манганитперовскитов  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ . Установлены закономерности влияния такой барической обработки на структуру, локальные валентные и магнитные состояния ионов марганца и неоднородность их окружения другими ионами и дефектами, на удельное сопротивление, микронапряжения; коэрцитивную силу, температуру Кюри и магниторезистивный эффект нанопорошковых прессовок  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ . Впервые обнаружено положительное влияние на магниторезистивный эффект нескольких циклов кручения под давлением.

В физике и технике твердого тела актуальным является получение и исследование наноструктурных редкоземельных манганитов с дискуссионной природой колоссального магниторезистивного эффекта [1]. Комплексные исследования поведения нестехиометрических манганит-лантановых перовскитов (МЛП), особенно в экстремальных условиях, представляют не только научный, но и практический интерес [2]. Большинство исследований по влиянию температуры, магнитного поля и высокого давления выполнено на керамических [3], монокристаллических [4] и пленочных [5] образцах. Менее исследованы

нанопорошковые МЛП [6]. Отсутствуют данные о влиянии высоких давлений (ВД), совмещенных с деформацией кручения [7], на структуру и свойства нанопорошковых МЛП со сверхстехиометрическим марганцем [8]. Целью работы является выяснение эффекта влияния интенсивной пластической деформации методом кручения под давлением на структуру, магнитные, транспортные и магниторезистивные свойства нанопорошковых стронциевых МЛП.

Объектами исследований являлись прессовки из нанопорошка ( $d = 70 \text{ nm}$ ) магниторезистивного манганит-лантан-стронциевого перовскита  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , синтезированного твердофазной реакцией из порошковой смеси  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$  при  $1000^\circ\text{C}$ . Тщательно измельченные синтезированные порошки предварительно формировали обычным анизотропным прессованием  $P = 0.2 \text{ GPa}$  в металлической пресс-форме (образец № 1). Такие прессовки в дальнейшем подвергали изостатическому ВД  $3 \text{ GPa}$  вначале без кручения (число полных оборотов  $N = 0$ , образец № 2), затем с одним оборотом ( $N = 1$ , образец № 3), двумя оборотами ( $N = 2$ , образец № 4) и тремя оборотами ( $N = 3$ , образец № 5).

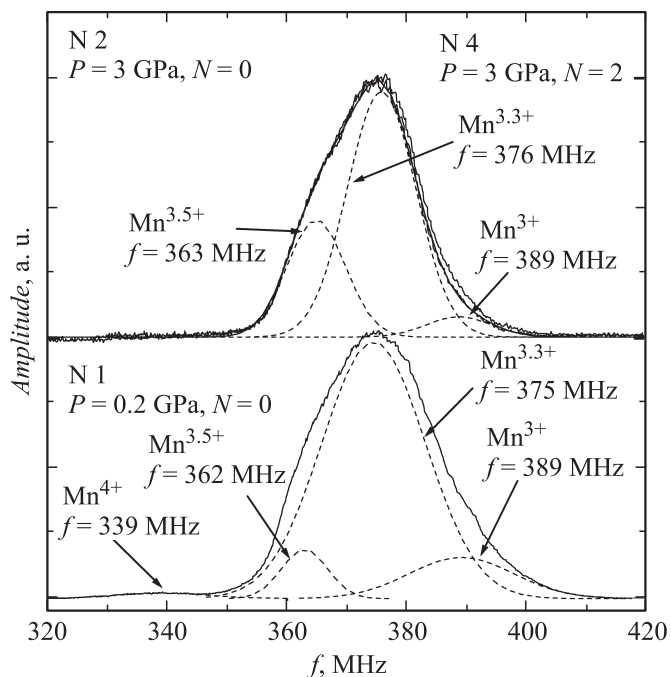
Рентгеноструктурным методом в Си-излучении на модернизированной установке Дрон-2 определяли фазовый состав, тип и параметры перовскитовой структуры и уширения дифракционных максимумов, которые связаны с микронапряжениями и размерами нанопорошков ( $d$ ). Методом низкотемпературной адсорбции Ar (БЭТ) определяли удельную поверхность ( $S$ ) частиц. Кристаллитно-пористую структуру и размер наночастиц контролировали микроскопическими методами на оптическом (NEOFOT) и сканирующем электронном (JSM.6490 LV) микроскопах. Четырехконтактным резистивным методом в интервале температур  $77\text{--}400 \text{ K}$  определяли удельное сопротивление ( $\rho$ ) и температуру фазового перехода „металл–полупроводник“ ( $T_{ms}$ ). Температуру магнитного упорядочения ( $T_c$ ), коэрцитивную силу ( $H_c$ ) и магнитную неоднородность определяли по температурным  $\chi_{ac}(T)$  и полевым  $\chi_{ac}(H)$  зависимостям дифференциальной магнитной восприимчивости ( $h_{ac} = 0.1 \text{ Oe}$ ,  $\nu = 600 \text{ Hz}$ ) в интервале внешних магнитных полей до  $1 \text{ kOe}$ . ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  ( $77 \text{ K}$ ) по методу „спин-эхо“ использовали для определения резонансных частот и неоднородности магнитных и валентных состояний ионов Mn. Температурную зависимость магниторезистивного эффекта  $MR(T) = [\rho(T) - \rho_H(T)]/\rho(T)$  определяли по изменению  $\rho$  в магнитных полях  $H = 0.5$  и  $5.0 \text{ kOe}$ .

Влияние барической обработки с кручением ( $N$ ) на ширину дифракционных линий на их полувысоте ( $\Delta 2\Theta_{(200)}$ ), удельное сопротивление ( $\rho$ ), коэрцитивную силу ( $H_c$ ) при 77 К и энергию активации ( $E_a$ ) нанопорошковых компактов  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$

№ образца	$P$ , GPa	$N$	$\Delta 2\Theta_{200}$ , deg	$\rho$ , $\Omega \cdot \text{cm}$ ( $T = 77 \text{ K}$ )	$H_c$ , Oe ( $T = 77 \text{ K}$ )	$E_a$ , meV
1	0.2	0	0.32	360	90	163
2	3	0	0.69	13	165	147
3	3	1	1.05	5	191	121
4	3	2	1.07	22	163	203
5	3	3	1.44	10	165	212

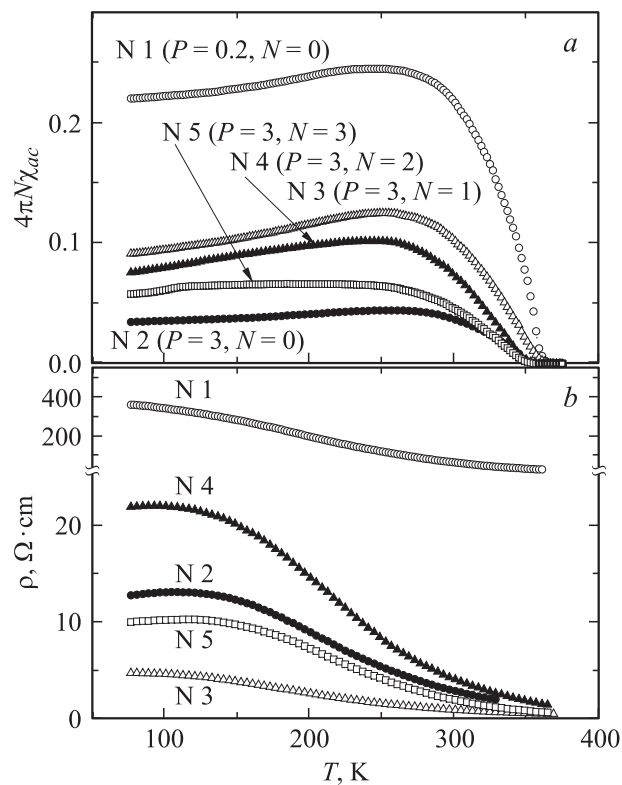
Согласно БЭТ, удельная поверхность исходных синтезированных и измельченных порошков составляла  $S = 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ , которой (с учетом рентгеновской плотности нанопорошков) соответствует линейный размер наночастиц  $d = 70 \text{ nm}$ . Этот размер наночастиц был подтвержден также данными электронной микроскопии. По рентгеноструктурным данным нанопорошки содержали перовскитоподобную фазу: образец № 1 — ромбоэдрическую ( $R\bar{3}c$ ) с параметрами решетки  $a = 7.767 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.6^\circ$ , остальные образцы (№ 2 — 5) — псевдокубическую с  $a = 3.880 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ .

В таблице приведено влияние ВД и трех циклов кручения на уширение рентгеновских дифракционных линий  $\Delta 2\Theta_{(200)}$  от плоскости (200), обусловленное увеличением микронапряжений и дроблением частиц. Снижение удельного сопротивления от 360 (№ 1) до  $5 \Omega \cdot \text{cm}$  (№ 3) вызвано, прежде всего, улучшением межчастичных контактов при уплотнении нанопорошков. Увеличение энергии активации ( $E_a$ ), рассчитанной из зависимостей  $\rho(T)$  диффузионного типа [8], для образцов с  $N = 4$  и 5 связано с уменьшением емкости наночастиц, между которыми происходит перенос заряда путем туннелирования. Такое уменьшение емкости [9] вызвано двумя факторами: 1) уменьшением размера наночастиц вследствие их дробления и 2) увеличением анизотропии формы при их расплющивании в процессе кручения под давлением. Микроскопические исследования показали наличие в образцах спиралеподобных треков, возникающих при деформации кручения.



**Рис. 1.** Спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  (77 К) нанопорошковых прессовок  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , подвергнутых различной барической обработке.

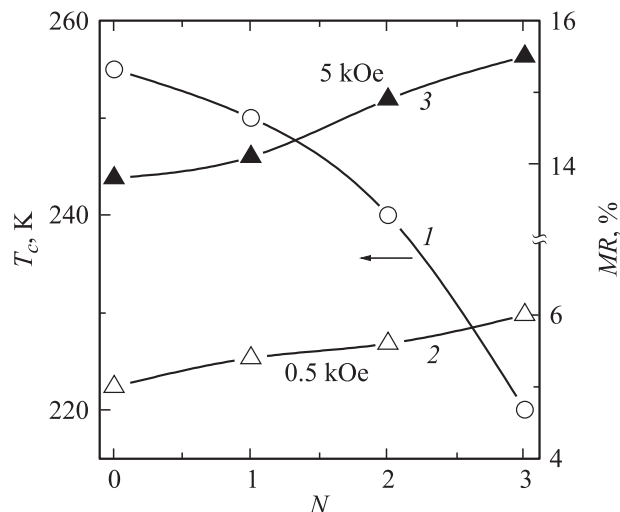
Ценную информацию о локальных магнитных и валентных состояниях ионов Mn и неоднородности их окружения дают спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  [10,11]. Компьютерное разложение и анализ широких асимметричных спектров (рис. 1) подтверждают высокочастотный электронно-дырочный обмен между ионами  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  в B-позициях, неоднородность их локальных состояний и окружения другими ионами ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) и дефектами [7,11]. Асимметричное уширение в низкочастотную область связано с частичной локализацией ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , вблизи которых находятся ионы  $\text{Sr}^{2+}$  и катионные вакансии в A-позициях. Поэтому для более окисленного образца № 1, не подвергавшегося ВД, выделяется сателлит с меньшей частотой ( $f = 339$  MHz). Это согласуется с его ромбоэдрическим



**Рис. 2.** Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости (а) и удельного сопротивления (б) нанопорошковых прессовок с различной барической обработкой.

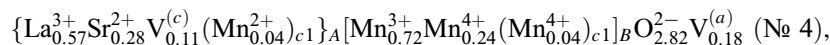
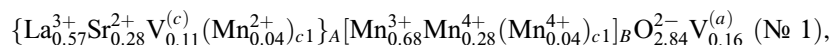
искажением перовскитовой структуры. Промежуточные частоты для № 1 (362 и 375 MHz) и для образцов № 2 и 4 (363 и 376 MHz) связаны с иными промежуточными валентными состояниями ионов Mn. Наиболее высокочастотная составляющая ( $f = 389$  MHz) объясняется частичной локализацией ионов  $Mn^{3+}$ , вблизи которых находятся ионы  $La^{3+}$  и анионные вакансии (из принципа локальной электронейтральности).

Анализ рентгеновских и ЯМР данных, с учетом суперпозиции разновалентных ионов марганца  $2Mn^{3+} \rightarrow Mn_1^{3+} + Mn_{0.5}^{4+} + Mn_{0.5}^{2+}$  [7,12]



**Рис. 3.** Влияние количества циклов кручения ( $N$ ) под давлением на температуру фазового перехода „ферро-парамагнетик“ (1) на величину магниторезистивного эффекта в поле 0.5 kOe (2) и 5 kOe (3).

и механизма дефектообразования [7,11], позволил определить дефектность перовскитовой структуры исследованных образцов. Молярные формулы наиболее вероятной дефектности перовскитовой структуры (например, для № 1 и 4) имеют вид:



здесь  $V^{(a)}$  — анионные и  $V^{(c)}$  — катионные вакансии. Сверхстехиометрический марганец в дефектной перовскитовой структуре находится в виде наноструктурных кластеров [13,14].

Приведенные на рис. 2, а зависимости  $\chi_{ac}(T)$  показывают, что повышение давления и количества циклов кручения приводят к уменьшению ферромагнитной составляющей. Это связано как с ростом микронапряжений, нарушающих обменные взаимодействия, так и с увеличением объемной доли слабомагнитного поверхностного слоя расплюснутых гранул (влияние однонаправленной магнитной анизотропии).

Характер зависимостей  $\rho(T)$  (рис. 2, *b*) свидетельствует о преобладании полупроводникового типа проводимости при туннелировании на мезоструктурных межчастичных контактах. Перегиб на зависимостях  $\rho(T)$ , более четко проявившийся для образцов № 2 и 5 ( $T_{ms} = 120$  и  $140$  К соответственно), связан с изменением характера зависимости  $\rho(T)$  от полупроводникового типа к металлическому и свидетельствует о наличии фазового перехода „металл–полупроводник“ при температуре  $T_{ms}$ .

Понижение  $T_c$  при увеличении  $N$  (рис. 3) связано с повышением кислородной нестехиометрии и микронапряжений. Повышение давления и увеличение  $N$  приводит к росту  $H_c$  вследствие уменьшения размера наночастиц. Поскольку исследованные нанопорошковые прессовки представляют особый интерес в связи с их *MR* эффектом, на рис. 3 приведено влияние  $N$  на *MR* при  $T = 77$  К в поле  $H = 0.5$  кОе (кривая 2) и  $5$  кОе (кривая 3). Впервые обнаруженное повышение *MR* эффекта при увеличении количества циклов кручения можно объяснить изменением функции распределения наночастиц по размерам при их дроблении и увеличением магнитной анизотропии при их расплющивании [9].

На основании комплексных исследований нанопорошковых ( $70$  nm) прессовок  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , полученных высоким давлением ( $3$  GPa) с несколькими циклами кручения, установлены закономерности их влияния на структуру и свойства и впервые обнаружено положительное влияние интенсивной пластической деформации под давлением на магниторезистивный эффект.

## Список литературы

- [1] Nagaev E.L. // Phys. Rep. 2001. V. 346. P. 387.
- [2] Khizroev S., Hijazi Y., Chomko R., Mukherjee S., Chantrell R., Wu X., Carley R., Litvinov D // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 042502.
- [3] Пащенко В.П., Кучеренко С.С., Поляков П.И., Шемяков А.А., Дьяконов В.П. // ФНТ. 2001. Т. 27. С. 1370.
- [4] Архипов В.Е., Гавико В.С., Демчук К.М., Дякина В.П., Королев А.В., Муковский Я.М., Нейфельд Э.А., Поморцев Р.В. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. С. 169.
- [5] Кучеренко С.С., Пащенко В.П., Поляков П.И., Харцев С.И., Штаба В.А. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 27. С. 24.

- [6] *Валиев Р.З., Александров И.В.* // Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ „Академкнига“, 2007. С. 325.
- [7] *Дьяконов В.П., Пащенко В.П., Зубов Э.Е., Михайлов В.И., Буханцев Ю., Фита И.М., Турченко В.А., Дорошенко Н.А., Шевчик А., Жуберек Р., Шимчак Г.* // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 870.
- [8] *Нейфельд Э.А., Архипов В.Е., Угрюмова Н.А., Королев А.В., Муковский Я.М.* // ФНТ. 2007. Т. 33. С. 354.
- [9] *Мейлихов Е.З., Raquet V., Rakoto H.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. В. 5. С. 937–941.
- [10] *Savosta M.M., Novak P.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 137 204.
- [11] *Пащенко В.П., Шемяков А.А., Пащенко А.В., Прокопенко В.К., Ревенко Ю.Ф., Турченко В.А., Варюхин В.Н., Дьяконов В.П., Шимчак Г.* // ФНТ. 2007. Т. 33. С. 870.
- [12] *Dass R.I., Goodenough J.B.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 67. P. 014 401.
- [13] *Зубов Э.Е., Дьяконов В.П., Шимчак Г.* // ЖЭТФ. 2002. Т. 122. С. 1212.
- [14] *Пащенко А.В., Пащенко В.П., Шемяков А.А., Кисель Н.Г., Прокопенко В.К., Ревенко Ю.Ф., Сильчева А.Г., Шимчак Г.* // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1257.