

05
Структурная и магнитная неоднородность, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$

© А.В. Пащенко^{1,2}, **В.П. Пащенко**^{1,3}, В.К. Прокопенко¹, Ю.Ф. Ревенко¹, Н.Г. Кисель^{1,3}, В.И. Каменев¹, А.Г. Сильчева⁴, Н.А. Леденев^{1,5}, В.В. Бурховецкий¹, Г.Г. Левченко¹

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина

² Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, Донецк, Украина

³ Донецкий научно-технологический центр „Реактивэлектрон“ НАН Украины, Донецк, Украина

⁴ Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко, Луганск, Украина

⁵ Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

E-mail: alpash@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 сентября 2013 г.)

Рентгеноструктурным, резистивным, магнитным (χ_{ac}), ЯМР ^{55}Mn , магниторезистивным и микроскопическим методами исследована структура, ее дефектность, а также свойства керамических образцов $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$).

Удовлетворительное согласование концентрационных уменьшений параметра решетки a ромбоэдрической ($x = 0, 0.1, 0.2$) и кубической ($x = 0.3, 0.4$) перовскитовой структуры и среднего ионного радиуса \bar{R} получено для решетки, содержащей анионные, катионные вакансии и наноструктурированные кластеры с ионами Mn^{2+} в А-позициях.

С ростом x повышается дефектность вакансионного типа и понижается дефектность кластерного типа, уменьшаются температуры фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} , ферромагнетик–парамагнетик T_C и количество ферромагнитной фазы. Аномальный гистерезис обусловлен появлением однонаправленной обменной анизотропии, возникающей в кластеризованной перовскитовой структуре, состоящей из ферромагнитной матрицы и когерентно связанного с ней антиферромагнитного плоскостного кластера.

Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn свидетельствуют о высокочастотном электронном двойном обмене ($\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$) \leftrightarrow ($\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$) и неоднородности их магнитных и зарядовых состояний вследствие неравномерности окружения ионов марганца другими ионами и дефектами. Изменения резонансной частоты и ширины резонансной кривой связаны с изменениями соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и магнитной неоднородности. С ростом x уменьшается количество ферромагнитной фазы, определенной по зависимостям $4\pi N\chi_{ac}(T)$ и кривым ЯМР ^{55}Mn .

Построена фазовая диаграмма, которая характеризует взаимосвязь состава, дефектности структуры, транспортных, магнитных и магниторезистивных свойств манганит-лантан-неодимовых перовскитов.

Установлена корреляция между дефектностью перовскитовой структуры, магнитной неоднородностью, коэрцитивной силой и магниторезистивным эффектом.

1. Введение

Среди многочисленных редкоземельных (РЗ) манганитов с дискуссионной природой колоссального магниторезистивного (МР) эффекта [1–3] и реальной перспективой его практического применения [4–6] наиболее интересны лантан-стронциевые манганиты [7], содержащие сверхстехиометрический Mn [8,9]. Для таких составов характерны максимальные температуры фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} и ферромагнетик–парамагнетик T_C , вблизи которых при температуре T_p наблюдается пик МР-эффекта.

Вывод об актуальности проведения исследований по установлению закономерностей влияния изовалентных

замещений РЗ-ионами на формирование функциональных свойств манганитов $\text{La}_{0.6-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ можно сделать на примере неодима ($\text{Ln} = \text{Nd}$). При исследовании структуры, ее дефектности и магнитотранспортных свойств необходимо учитывать кристаллохимические особенности и различие электронного строения ионов лантана и РЗ-элемента. Во-первых, ион La^{3+} имеет замкнутую внешнюю $5p^6$ -электронную оболочку и, следовательно, является немагнитным ионом, а ион Nd^{3+} с электронной конфигурацией $4f^3$ обладает отличным от нуля магнитным моментом $\mu_{\text{Nd}^{3+}} = 3.62 \mu_B$ [10]. Во-вторых, наблюдается различие в значениях ионных радиусов [11]. Так, для координационного числа (КЧ), равного 12, радиус лантана $R_{\text{La}^{3+}} = 1.50 \text{ \AA}$, а радиус

неодима $R_{Nd^{3+}} = 1.41 \text{ \AA}$. В-третьих, ион лантана проявляет стабильность в сохранении валентности La^{3+} , в то время как неодим в процессе получения образцов валентность меняет: $Nd^{3+} \rightarrow Nd^{2+} \rightarrow Nd^{3+}$. Первое отличие может повлиять на изменение магнитных свойств, второе — на возникновение структурных особенностей, а третье может проявиться в изменении кислородной нестехиометрии и дефектности перовскитовой структуры [12–14] и, как следствие, в изменении магнитотранспортных свойств за счет нарушения высокочастотного двойного обмена [15]. Необходимо также отметить, что на формирование кинетических свойств, обусловленных спин-поляризованным электронным транспортом [16], должны оказывать влияние и различные структурные (вакансии, кластеры) и магнитные (кластеры, примеси) неоднородности. Поскольку магнитные и транспортные свойства манганитов зависят не только от валентного состояния ионов Mn, но и от дефектности перовскитовой структуры, представляет интерес проведение комплексных исследований манганитов $La_{0.6-x}Ln_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$ и т.д.) при оптимальном содержании стронция $Sr_{0.3}^{2+}$ и сверхстехиометрического марганца $Mn_{1.1}$, который, растворяясь в перовскитовой фазе, образует наноструктурные кластеры [14,17,18].

2. Объекты и методы исследований

Керамические образцы были получены твердофазным синтезом из тщательно перемешанных и измельченных в течение 2 h порошковых смесей $La(OH)_3$, $Nd(OH)_3$, Mn_3O_4 , $SrCO_3$ после синтезирующего отжига при 1000°C в течение 20 h, повторного измельчения, прессования таблеток ($\varnothing 8 \text{ mm}$, $h = 2\text{--}3 \text{ mm}$) и спекания при 1200°C (20 h) в режиме медленного нагрева и охлаждения.

Были исследованы керамические образцы пяти составов $La_{0.6-x}Nd_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$.

При исследованиях использовались следующие методы: рентгеноструктурный в Си-излучении на установке ДРОН-3; термогравиметрический ($\Delta m/m_0$); сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) на микроскопе JSM-6490LV (Япония); четырехзондовый резистивный метод (ρ); метод дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} ($h_{ac} = 0.1 \text{ Oe}$, $\nu = 600 \text{ Hz}$) с пересчетом в абсолютные значения удельной по объему восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}$, ее полевых $4\pi N\chi_{ac}(H)$ ($H \in [-600, +600] \text{ Oe}$, $H \parallel h_{ac}$) и температурных $4\pi N\chi_{ac}(T)$ ($T = 77\text{--}400 \text{ K}$) зависимостей; ЯМР ^{55}Mn при 77 K по методу „спин-эхо“; магниторезистивный метод $MR = \Delta\rho/\rho = (\rho - \rho_H)/\rho$ при наложении магнитного поля $H = 5 \text{ kOe}$ в интервале температур $T = 77\text{--}400 \text{ K}$.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные свойства. Согласно рентгеноструктурным данным, однофазные образцы с

$x = 0, 0.1, 0.2$ имели ромбоэдрически $R\bar{3}c$ искаженную перовскитовую структуру, параметр решетки которой уменьшался от $a = 7.759 \text{ \AA}$ ($x = 0$) до 7.747 \AA ($x = 0.1$) и 7.734 \AA ($x = 0.2$). Угол a слабо уменьшался с x от 90.37 до 90.35° . Образцы с $x = 0.3$ и 0.4 имели псевдокубическую ($\alpha = 90^\circ$) перовскитовую структуру с уменьшающимся от $a = 7.735 \text{ \AA}$ ($x = 0.3$) до 7.726 \AA ($x = 0.4$) параметром решетки по мере замещения лантана неодимом. Образец с $x = 0.2$ наряду с основной ромбоэдрической структурой содержал следы кубической симметрии. Уменьшение параметра решетки a и степени ее ромбоэдрического искажения $\alpha \rightarrow 90^\circ$ обусловлено прежде всего уменьшением ионных радиусов [11] при замещении La^{3+} ($R_{La^{3+}} = 1.50 \text{ \AA}$) меньшими ионами Nd^{3+} ($R_{Nd^{3+}} = 1.41 \text{ \AA}$), а также изменениями кислородной нестехиометрии δ и дефектности перовскитовой структуры.

Дефектность перовскитовой структуры определялась согласно механизму дефектообразования, в котором учитываются суперпозиция разновалентных ионов $Mn^{3+} \equiv Mn_{0.5}^{3+} + Mn_{0.25}^{2+} + Mn_{0.25}^{4+}$ [14] и цикличность изменений содержания кислорода, а соответственно валентностей ионов марганца и концентрации вакансий. Так, при повышенных температурах $t_{ann} > 1100^\circ\text{C}$ образуются анионные $V^{(a)}$, а при охлаждении — катионные $V^{(c)}$ вакансии [19]. При этом учитывалась возможность дополнительного образования анионных вакансий за счет частичного вклада в электронейтральность ионов Sr^{2+} ($\sim 20\%$) и перехода $Nd^{3+} \rightarrow Nd^{2+}$ ($\sim 30\%$). Наиболее вероятные молярные формулы дефектной перовскитовой структуры, рассчитанной с учетом всех перечисленных факторов, приведены в таблице, из которой виден сложный характер дефектности решетки, содержащей анионные, катионные вакансии, а при $x = 0\text{--}0.2$ и наноструктурные кластеры с Mn^{2+} в А-позициях. Состав кластеров, когерентно связанных с матричной перовскитовой структурой, близок к Mn_3O_4 ($Mn^{2+}Mn_{1.5}^{3+}Mn_{0.5}^{4+}O_4^{2-}$), они состоят из разновалентных ионов марганца Mn_A^{2+} , Mn_B^{3+} , Mn_B^{4+} , катионных $V^{(c)}$ и анионных $V^{(a)}$ вакансий. Наличие кластеризованного марганца Mn_A^{2+} характерно для искаженной перовскитовой структуры, содержащей сверхстехиометрический марганец [18]. Магнетизм таких кластеров со скошенной ферромагнитной структурой [20] проявляется ниже 45 K в виде необратимости кривых температурных ZFC- и FC-зависимостей намагниченности (ZFC- и FC-режимы измерения намагниченности образца: при нагреве образца после его охлаждения в нулевом и отличном от нуля магнитном поле соответственно) [9]. Причиной такой необратимости является возрастание роли релаксационных процессов, происходящих при взаимодействии между ферромагнитной (ФМ) матричной структурой и упорядоченной по отношению к ней антиферромагнитной (АФМ) структурой плоскостных кластеров. Ионы Mn^{2+} в нестехиометрических РЗ-манганитах наблюдали при сверхнизких температурах ($\sim 4.2 \text{ K}$) методами ЯМР ^{55}Mn [21] и резонансной электронной фотоэмиссии [22].

Молярные формулы дефектной перовскитовой структуры, ее средний ионный радиус \bar{R} и концентрация анионных вакансий $V^{(a)}$ в керамике $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{анн}} = 1200^\circ\text{C}$)

x	Молярная формула	\bar{R} , Å	$V^{(a)}$, %
0	$\{\text{La}_{0.56}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.03}^{2+})_{\text{cl}}V_{0.13}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}]_B\text{O}_{2.80}^{2-}V_{0.20}^{(a)}$	1.208	6.7
0.1	$\{\text{La}_{0.45}^{3+}\text{Nd}_{0.09}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.02}^{2+})_{\text{cl}}V_{0.16}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}]_B\text{O}_{2.76}^{2-}V_{0.24}^{(a)}$	1.206	8.0
0.2	$\{\text{La}_{0.36}^{3+}\text{Nd}_{0.18}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.01}^{2+})_{\text{cl}}V_{0.17}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.72}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}]_B\text{O}_{2.74}^{2-}V_{0.26}^{(a)}$	1.206	8.7
0.3	$\{\text{La}_{0.27}^{3+}\text{Nd}_{0.27}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.73}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}]_B\text{O}_{2.72}^{2-}V_{0.28}^{(a)}$	1.205	9.3
0.4	$\{\text{La}_{0.18}^{3+}\text{Nd}_{0.36}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.72}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}V_{0.01}^{(c)}]_B\text{O}_{2.70}^{2-}V_{0.30}^{(a)}$	1.204	10.0

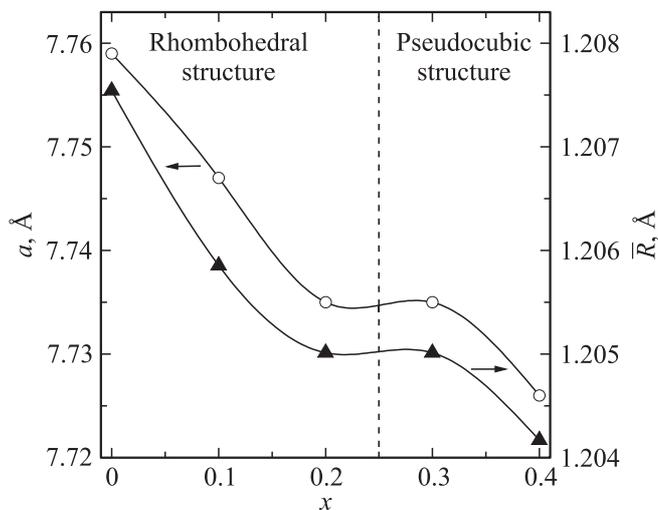


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки a и среднего ионного радиуса \bar{R} перовскитовой структуры $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Следует отметить, что переход от ромбоэдрической (гексагональной) к кубической структуре, как правило, связан с изменением кислородной нестехиометрии. Это проявилось в нашем случае в уменьшении содержания кислорода, т.е. в повышении концентрации анионных вакансий.

Приведенная в таблице дефектность перовскитовой структуры и ее концентрационные изменения подтверждают удовлетворительное согласование концентрационных зависимостей параметра решетки a с аналогичными зависимостями как среднего ионного радиуса перовскитовой структуры \bar{R} (рис. 1), так и с относительной убылью массы $\Delta m/m_0$ в режиме термообработки образцов при их спекании. Относительному уменьшению параметра решетки $\Delta a/a_0$ от 0 ($x = 0$) до 0.2% ($x = 0.1$), 0.3% ($x = 0.2$), 0.3% ($x = 0.3$) и 0.4% ($x = 0.4$) соответствует уменьшение относительного среднего ионного радиуса $\Delta \bar{R}/\bar{R}_0$ от 0 ($x = 0$) до 0.2% ($x = 0.1$), 0.3% ($x = 0.2$), 0.3% ($x = 0.3$) и 0.4% ($x = 0.4$). При этом происходит увеличение $\Delta m/m_0$ (при спекании) от 0.6% ($x = 0$) до 1.0% ($x = 0.2$) и 1.1% ($x = 0.4$). Переход от ромбоэдрической к кубической

структуре сопровождается нарушением монотонного характера концентрационных зависимостей параметра a и радиуса \bar{R} (рис. 1).

С ростом концентрации x в керамике $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ повышается дефектность структуры вакансионного типа от 6.7 до 10.0% (см. таблицу). Такие изменения концентрации вакансий коррелируют с $\Delta m/m_0$. При этом уменьшается кластеризация, связанная с Mn^{2+} в А-позициях (см. таблицу). Концентрационные изменения дефектности структуры вакансионного и кластерного типов должны, безусловно, влиять на фазовые переходы и физические свойства РЗ-манганитов.

3.2. Резистивные свойства. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ керамических образцов $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ различного состава приведены на рис. 2.

Для всех составов характерен фазовый переход металл–полупроводник, температура которого T_{ms} с ростом x понижается от $T_{\text{ms}} = 379$ К ($x = 0$) до 372 К

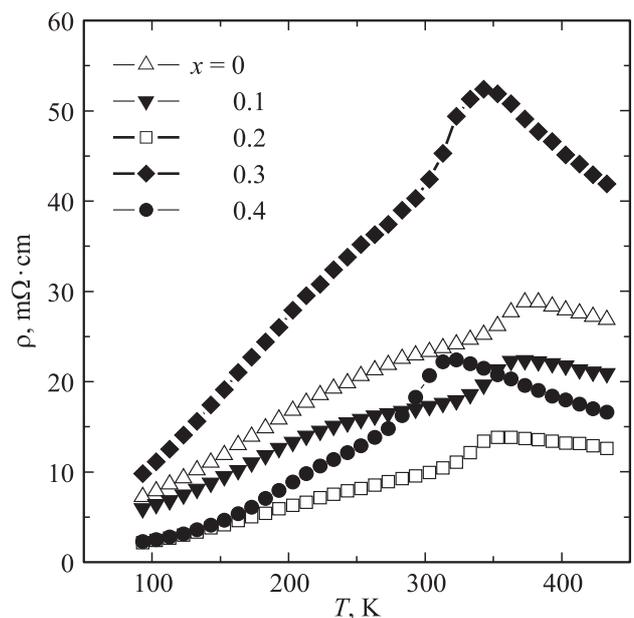


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{анн}} = 1200^\circ\text{C}$).

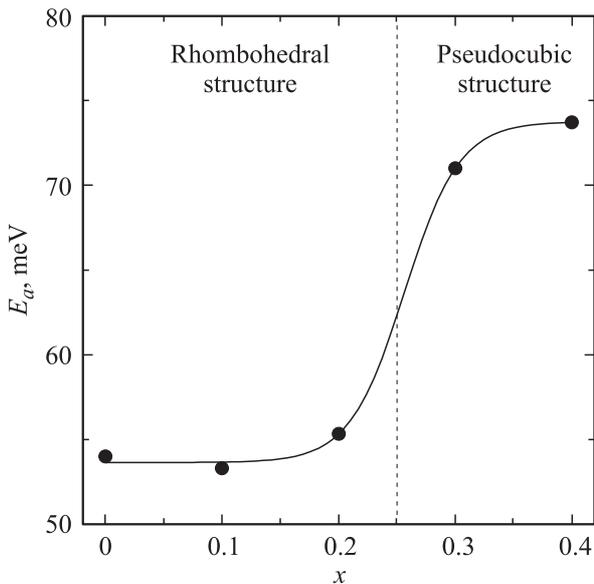


Рис. 3. Концентрационные зависимости энергии активации E_a керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$.

($x = 0.1$), 358 K ($x = 0.2$), 343 K ($x = 0.3$) и 323 K ($x = 0.4$). Такое понижение температуры T_{ms} коррелирует с повышением концентрации вакансий, нарушающих высокочастотный электронный двойной обмен между $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ в B -позициях перовскитовой структуры. Для ромбоэдрически искаженной структуры ($x = 0, 0.1, 0.2$) наблюдается уменьшение ρ при температуре T_{ms} от $\rho = 29 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0$) до $22 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0.1$) и $14 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0.2$). Переход к кубической структуре сопровождается резким увеличением удельного сопротивления до $\rho = 52 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0.3$) с последующим его падением до $22 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0.4$).

Отсутствие монотонной концентрационной зависимости $\rho(x)$ при T_{ms} для всего диапазона составов мы объясняем сменой структурного типа, вызванной изменением кислородной нестехиометрии и концентрации анионных вакансий.

В магнитных полупроводниках важной характеристикой, связанной с дефектностью решетки и влияющей на величину удельного сопротивления является энергия активации E_a . На рис. 3 изображены концентрационные зависимости энергии E_a , которую рассчитывали в парамагнитной полупроводниковой области температур ($T > T_C$ и $T > T_{\text{ms}}$) с помощью уравнения диффузионного типа [23] для термоактивированного процесса прыжковой проводимости [2]. Увеличение E_a с ростом x (рис. 3), особенно во время перестройки симметрии структуры от ромбоэдрического к кубическому типу при $x = 0.2-0.3$, связано с повышением концентрации вакансий, которые ослабляют высокочастотный электронный двойной обмен (через ионы кислорода) между ионами $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ в B -позициях и приводят к увеличению длины прыжка между поляронными состояниями, вызывая тем самым изменение типа проводимости от

„прыжка по ближайшим соседям“ к „прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка“ [24].

3.3. Магнитные свойства и ЯМР ^{55}Mn . Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$ для $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ при концентрации РЗ-ионов $x = 0-0.4$ приведены на рис. 4. Температура фазового перехода T_C соответствует максимальным значениям восприимчивости на зависимостях $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$. При понижении температуры от парамагнитного (ПМ) состояния ФМ-корреляции начинают появляться при T_C^{onset} , что отвечает температуре, при которой наблюдаются отличные от нуля значения дифференциальной магнитной восприимчивости на зависимостях $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$. Ширина ФМ-перехода ΔT_C соответствует температурному интервалу $[T_C, T_C^{\text{onset}}]$. Как видно из рис. 4, при замещении ионов La^{3+} ионами Nd^{3+} температура Кюри T_C понижается от 355 K ($x = 0$) до 340 K ($x = 0.1$), 320 K ($x = 0.2$), 305 K ($x = 0.3$) и 275 K ($x = 0.4$). Такое уменьшение T_C согласуется с различием температур T_C для составов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (350–370 K) [25] и $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (190–203 K) [26].

Заслуживает внимания увеличение степени размытия ΔT_C с ростом x от 20 K ($x = 0$) до 30 K ($x = 0.1$), 40 K ($x = 0.2$) и 65 K ($x = 0.4$). Такое повышение магнитной неоднородности за счет разупорядочения ФМ-фазы связано с повышением дефектности перовскитовой структуры от 6.7% ($x = 0$) до 8% ($x = 0.1$), 8.7% ($x = 0.2$), 9.3% ($x = 0.3$) и 10.0% ($x = 0.4$). Количество ФМ-фазы, определенное при T_C , уменьшается при переходе от ромбоэдрической структуры (97–95% при $x = 0-0.2$) к кубической (67% при $x = 0.3$ и 62% при $x = 0.4$). Процентное содержание ФМ-фазы, определенное при температуре $T = 77$ K, также умень-

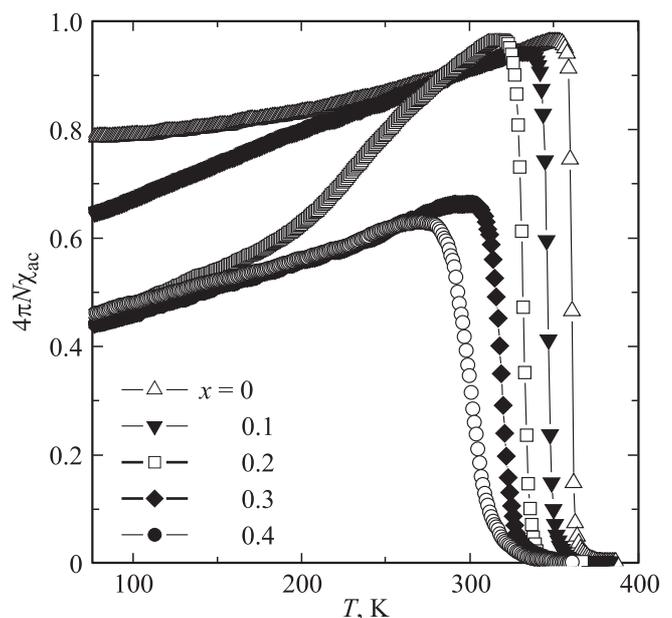


Рис. 4. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$.

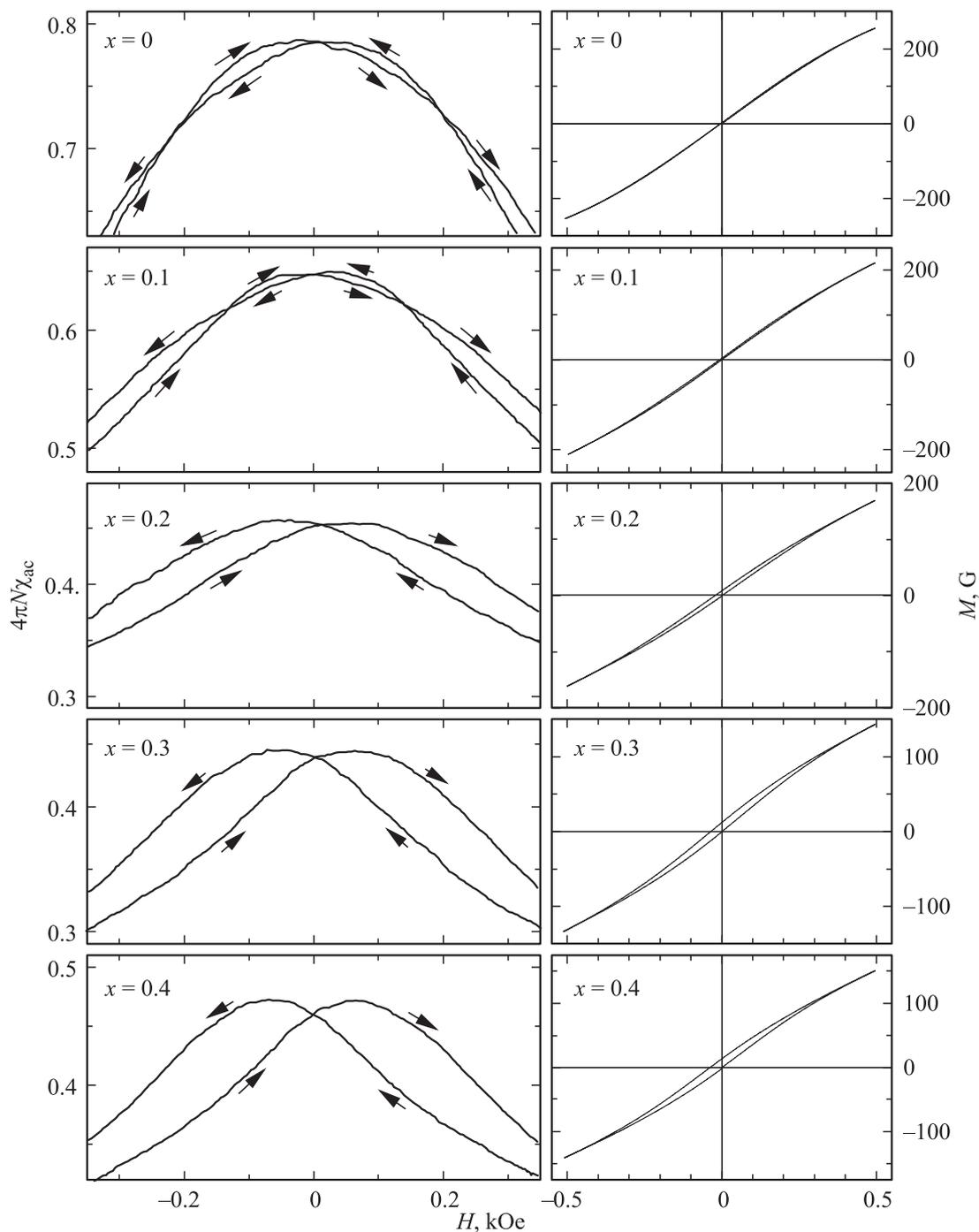


Рис. 5. Полевые зависимости магнитной восприимчивости (слева) и намагниченности (справа) керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$) при $T = 77\text{K}$.

шается от 80% ($x = 0$) до 65% ($x = 0.1$), 45% ($x = 0.2$) и 43% ($x = 0.3$ и 0.4). Резкое увеличение магнитной неоднородности, характеризуемой ΔT_C , и уменьшение объема ФМ-фазы в интервале $x = 0.2-0.3$ связаны с изменением типа перовскитовой структуры от ромбоэдрической к кубической. Это сопровождается повышением кислородной нестехиометрии, дефектности структуры и концентрации ян-теллеровских ионов Mn^{3+} . Заслуживает внимания перегиб, наблюдаемый для $x = 0.2$

при $T = 200\text{K}$ на зависимости $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$ в структурно-переходной области. Такой (еще более четко выраженный) перегиб наблюдался нами на образцах, спеченных при $t_{\text{ann}} = 1430^\circ\text{C}$.

Важной характеристикой магнитного состояния образцов являются полевые зависимости абсолютной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{\text{ac}}(H)$, приведенные на рис. 5. Видно, что для ромбоэдрической структуры (составы с $x = 0$ и 0.1) наблюдается слабовыраженный ано-

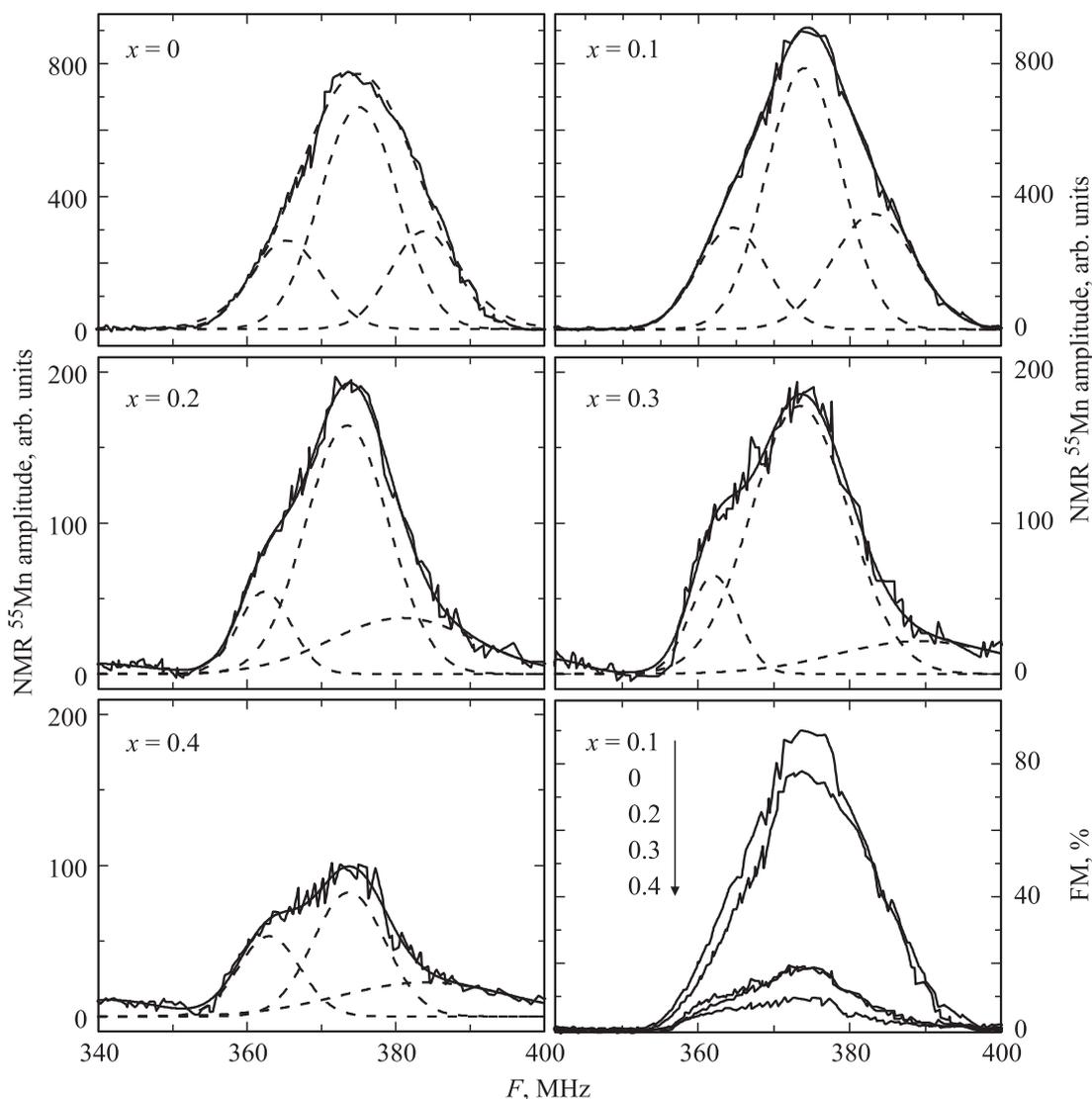


Рис. 6. Нормированные по массе образца спектры ЯМР ^{55}Mn при 77 K, их компьютерное разложение и концентрационное изменение объема ФМ-фазы (FM) керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$).

мальный гистерезис, обусловленный однонаправленной (односторонней) обменной анизотропией [27], возникающей на границе ФМ-матричной перовскитовой структуры и плоскостного АФМ-кластера, образованного ионами Mn_A^{2+} с пониженным анионными вакансиями $V^{(a)}$ координационным числом до КЧ = 8. Аналогичный аномальный магнитный гистерезис ранее наблюдался в кобальтитах [28,29], ферритах [30] и нестехиометрических манганит-лантановых перовскитах [31].

На рис. 5 также приведены полевые зависимости намагниченности $M(H)$, полученные методом численного интегрирования абсолютных значений дифференциальной магнитной восприимчивости: $M(H) = \int_H \chi_{\text{ac}}(h_{\text{ac}}, H) dh_{\text{ac}}$. Метод и шаг интегрирования ΔH были выбраны так, чтобы суммарная погрешность при интегрировании по всему интервалу $(H + \Delta H) \in [-600, +600]$ Oe не превосходила погрешности эксперимента. Характер зависимости $M(H)$ сви-

детельствует о том, что все исследованные составы $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ относятся к классу магнитомягких материалов с малыми значениями коэрцитивного поля H_C , величина которого по мере замещения лантана неодимом увеличивается от $H_C \approx 1$ Oe ($x = 0$) до 4 Oe ($x = 0.1$), 12 ($x = 0.2$), 19 ($x = 0.3$) и 22 Oe ($x = 0.4$). Об увеличении коэрцитивности и связанной с ней анизотропии с ростом концентрации x свидетельствуют также появление гистерезисной области на зависимостях $M(H)$ для образца с $x = 0.2$ и дальнейшее увеличение ее площади для составов с $x = 0.3$ и 0.4 (рис. 5). Более детальный анализ зависимостей $M(H)$ показал, что при перемагничивании образцов под действием магнитного поля H происходит небольшое смещение (~ 10 Oe) гистерезисных кривых по полю H . Такое отсутствие симметрии гистерезисных кривых намагничивания относительно оси $H = 0$ является проявлением одного из свойств однонаправленной обменной

анизотропии [27,29], которая связана с присутствием в ферромагнетике плоскостных АФМ-кластеров.

Как следует из таблицы и рис. 5, плоскостные кластеры, образованные суперпозицией $\text{Mn}_B^{3+}-\text{Mn}_A^{2+}-\text{Mn}_B^{4+}$ и вакансиями, характерны именно для образцов с $x = 0$ и 0.1, т.е. с максимальной степенью кластеризации. При больших значениях $x = 0.3$ и 0.4 эти АФМ-кластеры исчезают, растворяясь в более дефектной перовскитовой структуре $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$. Изменение магнитной неоднородности характеризуют не только изменения ΔT_C и количества ФМ-фазы, но и концентрационная зависимость коэрцитивной силы H_C , значение которой при отсутствии осевой симметрии $H = 0$ за счет появления эффективного поля смещения равно $H_C = (H_C^l - H_C^r)/2$, где H_C^l и H_C^r — коэрцитивность на левой и правой ветвях кривой $M(H)$, удовлетворяющая равенству $M(H_C^l) = M(H_C^r) = 0$. Повышение H_C с ростом x , с одной стороны, свидетельствует о повышении магнитной неоднородности, а с другой — о нарушении функции распределения по размеру магнитных доменов. Размеры магнитных доменов в случае, когда размеры образца намного превосходят размеры кристаллических зерен, определяются размером кристаллитов [32].

Отдельный интерес представляют исследования изменений локальных магнитных и зарядовых состояний ионов $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, определенных с помощью ЯМР ^{55}Mn по методу спин-эхо [33,34]. Спектры ЯМР ^{55}Mn при $T = 77\text{ K}$ керамических образцов $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ различного состава приведены на рис. 6.

Широкие ($F = 340-400\text{ MHz}$) асимметричные спектры свидетельствуют о высокочастотном электронном двойном обмене между ионами марганца ($\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow (\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+})$) и неоднородности их магнитных и валентных состояний, вызванной различной степенью локализации электронных состояний по B -позициям перовскитовой структуры в связи с неравномерностью распределения в ближайшем окружении этих позиций других ионов (La_A^{3+} , Nd_A^{3+} , Sr_A^{2+}) и дефектов ($V_A^{(c)}$, $V_B^{(c)}$, $V^{(a)}$). Компьютерное разложение таких асимметричных спектров с основной резонансной частотой F_0 на три составляющих гауссиана с резонансными частотами F_1 , F_2 и F_3 позволило связать различные состояния ионов марганца с их различным окружением. Так, спутный спектр с минимальной частотой $F_1 = 362-365\text{ MHz}$ связан с ионами Mn повышенной валентности с пониженным магнитным моментом, вблизи которых из принципа локальной электронейтральности должны находиться катионные вакансии $V^{(c)}$. Более интенсивный спектр, частота которого составляет $F_2 = 373-375\text{ MHz}$, обусловлен поглощением энергии высокочастотного электромагнитного поля ядрами ионов Mn бездефектной структуры, вблизи которых находятся La^{3+} , Nd^{3+} и Sr^{2+} в соответствующем стехиометрическом соотношении. Высокочастотный спутный спектр с $F_3 = 381-384\text{ MHz}$ связан с ионами Mn пониженной валентности с повышенным магнит-

ным моментом, вблизи которых находятся анионные вакансии $V^{(a)}$. Монотонное уменьшение основной резонансной частоты F_0 с ростом x от 375.0 MHz ($x = 0$) до 374.4 MHz ($x = 0.1$), 373.2 MHz ($x = 0.2$), 372.6 MHz ($x = 0.3$) и 371.9 MHz ($x = 0.4$) связано с повышением концентрации катионных вакансий (см. таблицу), ослабляющих двойной обмен ($\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow (\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+})$).

Согласно импульсному методу ЯМР, при исследовании кристаллических структур, находящихся в ФМ-состоянии, площадь под ЯМР-кривой поглощения пропорциональна количеству ФМ-центров [35]. Сравнение нормированных по массе образцов амплитудных интегральных интенсивностей спектров ЯМР ^{55}Mn (рис. 6) позволяет определить концентрационную зависимость количества ФМ-фазы методом ЯМР на ядрах ^{55}Mn . Согласно этим данным, количество ФМ-фазы с ростом x уменьшается от $\text{FM} = 80-90\%$ ($x = 0-0.1$) до $20-10\%$ ($x = 0.2-0.4$). Характер таких изменений количества ФМ-центров коррелирует с изменениями количества ФМ-фазы, определенными по температурным зависимостям $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$ при $T = 77\text{ K}$ (рис. 4). Заслуживает внимания резкое падение количества ФМ-фазы при переходе от менее дефектной ромбоэдрической ($x = 0, 0.1$) структуры с минимальной концентрацией вакансий $V^{(a)} = 6-8\%$ к более дефектной кубической ($x = 0.3, 0.4$) структуре с максимальной концентрацией $V^{(a)} = 9-10\%$.

3.4. Магниторезистивные свойства и фазовая диаграмма. Поскольку РЗ-манганитперовскиты представляют особый интерес в связи с МР-эффектом, на рис. 7 приведены температурные зависимости $\text{MR}(T)$ в поле $H = 5\text{ kOe}$.

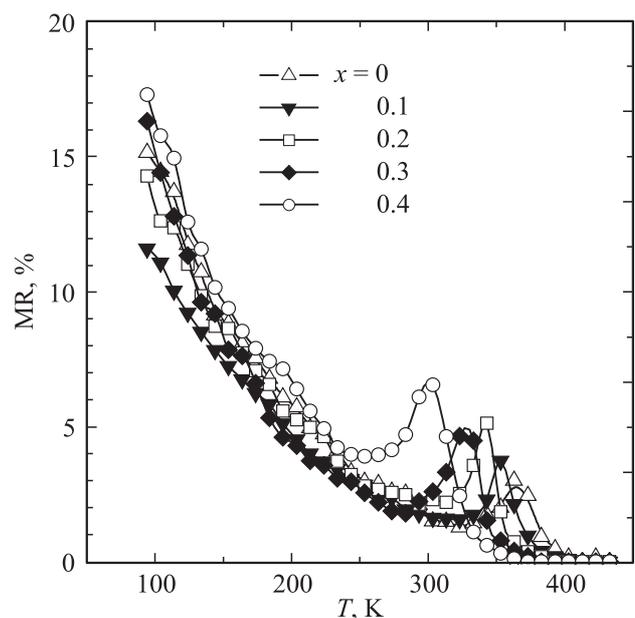


Рис. 7. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ в поле $H = 5\text{ kOe}$.

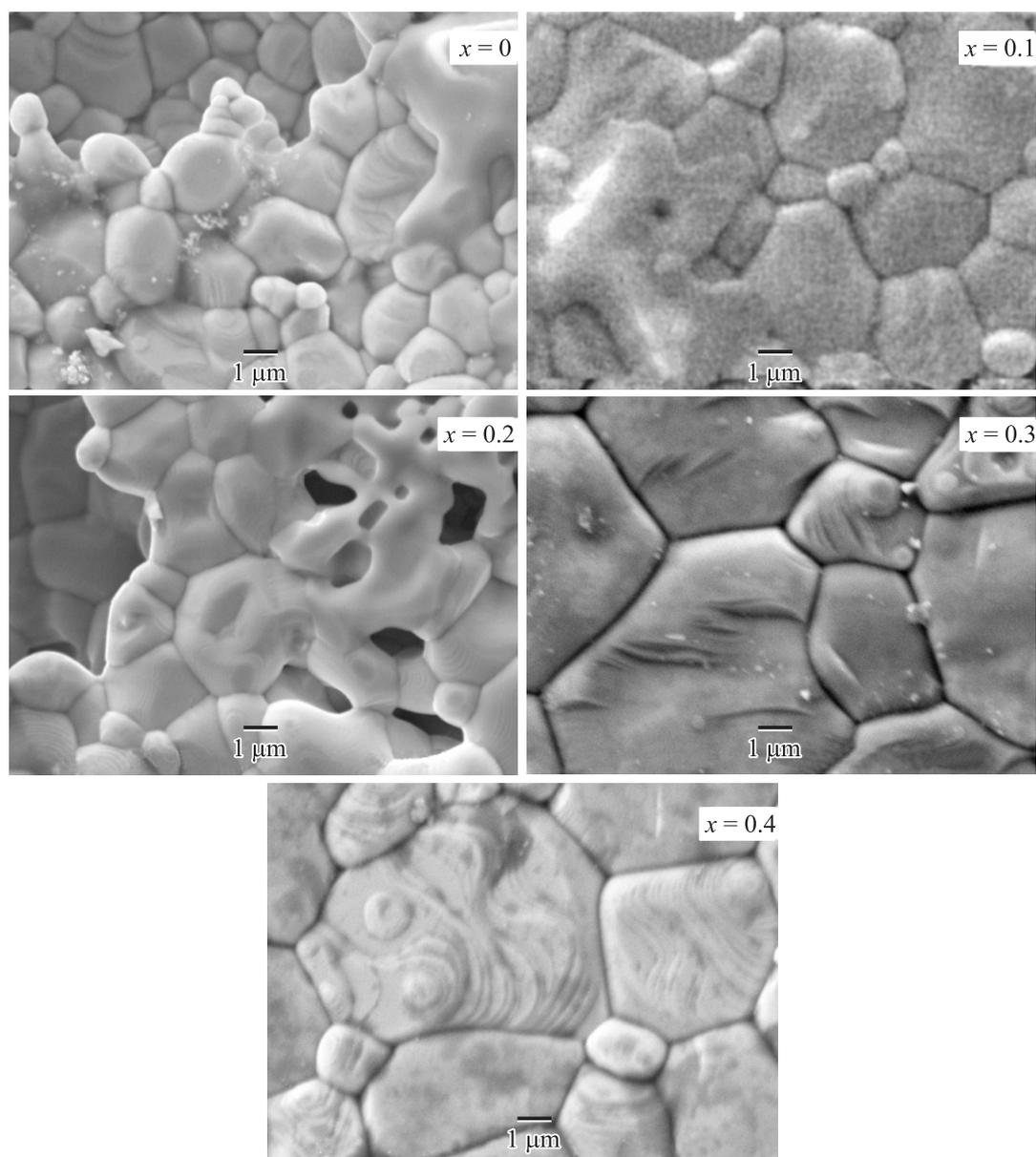


Рис. 8. Микроструктура керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$).

Для всех составов характерны два типа МР-эффекта. Первый тип наблюдается вблизи температур фазовых переходов T_{ms} и T_C — при температуре T_P — и связан с рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях. Второй тип наблюдается в низкотемпературной области и обусловлен туннелированием на межкристаллитных мезоструктурных границах. С ростом концентрации x температура T_P понижается от $T_P = 365\text{ K}$ ($x = 0$) до 352 K ($x = 0.1$), 339 K ($x = 0.2$), 326 K ($x = 0.3$) и 299 K ($x = 0.4$). Величина этого МР-эффекта при $T = T_P$ увеличивается от 3% ($x = 0$) до 4% ($x = 0.1$), 5% ($x = 0.3$) и 6% ($x = 0.4$). Величина низкотемпературного туннельного МР-эффекта при температуре 100 К выше и достигает 12–15%. Для составов с $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ наблю-

дается увеличение низкотемпературного МР-эффекта от 12% ($x = 0.1$) до 13% ($x = 0.2$), 16.5% ($x = 0.3$) и 17.7% ($x = 0.4$). Поскольку этот эффект связан с туннелированием на межкристаллитных границах, он должен зависеть от размера и неоднородности кристаллитов [36]. Методом СЭМ была определена микроструктура керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 8) и найдены средние размеры кристаллитов D . Согласно этим данным, размер кристаллитов D низкопористых образцов с увеличением концентрации x изменяется от $D = 1.8\ \mu\text{m}$ ($x = 0$) до $3.5\ \mu\text{m}$ ($x = 0.1$), $3.9\ \mu\text{m}$ ($x = 0.2$), $5.6\ \mu\text{m}$ ($x = 0.3$) и $5.3\ \mu\text{m}$ ($x = 0.4$).

Размер кристаллитов будет влиять не только на протяженность межкристаллитных зон и связанный с ним МР-эффект, но и на величину коэрцитивности H_C

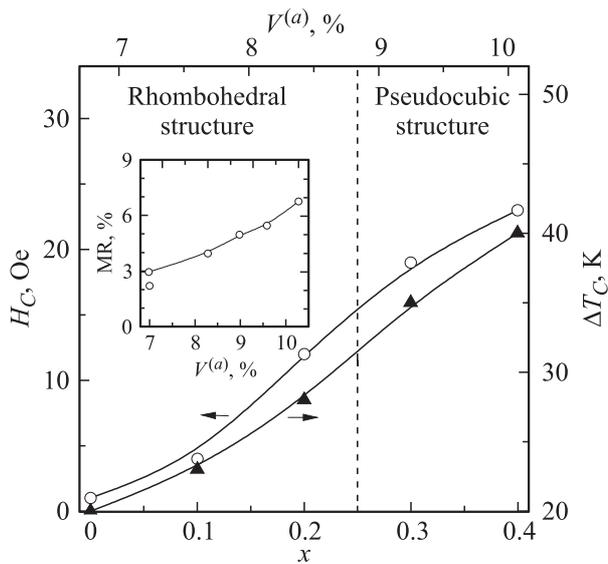


Рис. 9. Влияние дефектности $V^{(a)}$ на симметрию структуры, магнитную неоднородность ΔT_C , коэрцитивную силу H_C и магниторезистивный эффект (на вставке) керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ при T_p .

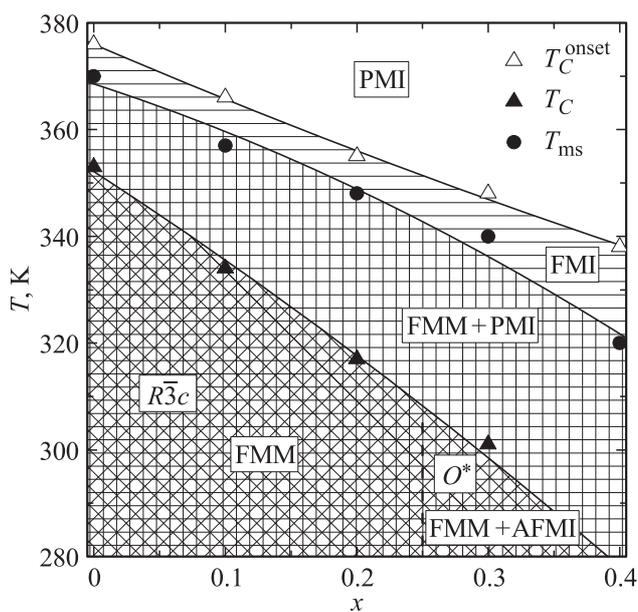


Рис. 10. Фазовая диаграмма состав–структура–свойства керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (1200°C). PMI, FMI, AFMI — ПМ-, ФМ-, АФМ-диэлектрик соответственно, FMM — ФМ-металл. $R\bar{3}c$ и O^* — ромбоэдрический и псевдокубический структурные типы.

магнитоупорядоченного состояния. На рис. 9 изображены концентрационные зависимости $H_C(x)$ при $T = 77\text{ K}$. Для большей информативности и наглядности на рис. 9 для каждой концентрации x на верхней шкале приведено соответствующее значение концентрации вакансий $V^{(a)}$, т.е. дефектности перовскитовой структуры $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$. Из рис. 9 видно, что при заме-

щении лантана ионами неодима наблюдается увеличение дефектности от 7 до 10%, которое в свою очередь вызывает изменение структурных свойств (переход от ромбоэдрического типа решетки к псевдокубическому), повышает коэрцитивность H_C и увеличивает магнитную неоднородность ΔT_C .

Обобщающим результатом, устанавливающим взаимосвязь между структурными, магнитными, резистивными и магниторезистивными свойствами является фазовая диаграмма, приведенная на рис. 10. Видно, что замещение ионов лантана ионами неодима приводит к понижению температур фазовых переходов и уширению переходной области установления ближнего порядка вблизи температуры Кюри.

4. Заключение

На основании рентгеноструктурных, резистивных, магнитных, ЯМР ^{55}Mn , микроструктурных и магниторезистивных исследований керамических образцов $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.4$) сделаны следующие выводы.

По мере увеличения концентрации неодима уменьшение параметра ромбоэдрически $R\bar{3}c$ искаженной перовскитовой структуры в интервале $x = 0-0.2$ и псевдокубической решетки при $x = 0.3$ и 0.4 связано с замещением ионов La_{1-x}^{3+} меньшими ионами Nd_x^{3+} , изменениями кислородной нестехиометрии и дефектности перовскитовой структуры, содержащей анионные $V^{(a)}$ и катионные $V^{(c)}$ вакансии и наноструктурные кластеры, образованные ионами Mn^{2+} в А-позициях с пониженным числом вакансиями $V^{(a)}$ координационным числом.

С ростом x от 0 до 0.4 температура фазового перехода металл–полупроводник T_{ms} понижается от 379 до 323 K, а энергия активации увеличивается от 54 до 74 meV. Такое увеличение энергии активации вызвано повышением концентрации вакансий, ослабляющих двойной обмен ($\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow (\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+})$).

Для ромбоэдрической $R\bar{3}c$ структуры ($x = 0-0.2$) наблюдается уменьшение удельного сопротивления ρ при температуре T_{ms} от $\rho = 29\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0$) до $14\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0.2$). Для кубической структуры происходит резкое увеличение ρ до $52\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0.3$) с последующим его падением до $22\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0.4$).

Увеличение концентрации вакансий с ростом x приводит к понижению температуры Кюри T_C и уширению переходной области магнитного упорядочения ΔT_C от $[T_C, T_C + \Delta T_C] = 355-375\text{ K}$ ($x = 0$) до $340-370\text{ K}$ ($x = 0.1$), $320-360\text{ K}$ ($x = 0.2$) и $275-340\text{ K}$ ($x = 0.4$), т.е. к ослаблению обменных взаимодействий и увеличению магнитной неоднородности, с которой связаны значения ΔT_C и уменьшение количества ферромагнитной фазы.

Аномальный гистерезис, который наблюдается при $x = 0$ и 0.1 , обусловлен однонаправленной анизотропией обменного характера, возникающей на границе раздела

ферромагнитной матричной структуры и антиферромагнитного плоскостного кластера. Коэрцитивная сила H_C повышается с увеличением x вследствие увеличения размеров кристаллитов и их неоднородности.

Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn свидетельствуют о высокочастотном электронном двойном обмене (через кислород) $(\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}) \leftrightarrow (\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+})$ и магнитной и зарядовой неоднородности вследствие неравномерности распределения всех ионов и дефектов.

Изменение количества ферромагнитной фазы, определенное по данным ЯМР ^{55}Mn , коррелирует с данными, полученными из анализа температурных зависимостей дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$.

В керамических образцах наблюдается два типа МР-эффекта. Первый тип — вблизи температур фазовых переходов T_C и T_{ms} — связан с рассеянием спинполяризованного электронного транспорта на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры, а второй тип — в низкотемпературной области — зависит от вероятности туннелирования носителей заряда через мезоструктурные межкуристаллитные границы.

Установлена корреляция между концентрацией вакансий, магнитной неоднородностью, коэрцитивной силой и магниторезистивным эффектом.

Фазовая диаграмма свидетельствует о взаимосвязи температур фазовых переходов T_C и T_{ms} , магнитных и транспортных свойств в редкоземельных манганитоперовскитах.

Список литературы

- [1] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [2] N.F. Mott. *Adv. Phys.* **50**, 865 (2001).
- [3] M.B. Salamon, M. Jaime. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
- [4] В.П. Пащенко, Н.И. Носанов, А.А. Шемяков. Патент UA № 45153. Бюл. 9 (2005).
- [5] S. Khizroev, Y. Hijazi, R. Chomko, S. Mukherjee, R. Chantrell, X. Wu, R. Carley, D. Litvinov. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 042 502 (2005).
- [6] F. Yang, L. Méchin, J.-M. Routoure, B. Guillet, R.A. Chakalov. *J. Appl. Phys.* **99**, 024 903 (2006).
- [7] P. Mandal, B. Ghosh. *Phys. Rev. B* **68**, 014 422 (2003).
- [8] В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак. *ФТТ* **45**, 870 (2003).
- [9] V.P. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Pashchenko, V. Mikhaylov, V. Prokopenko, Yu. Bukhantsev, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, A. Nabialek, H. Szymczak. *J. Magn. Magn. Mater.* **246**, 40 (2002).
- [10] Г.С. Кринчик. *Физика магнитных явлений*. Изд-во МГУ, М. (1976). 367 с.
- [11] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [12] В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев. *Неорган. материалы* **35**, 1509 (1999).
- [13] V.P. Pashchenko, A.A. Shemyakov, V.K. Prokopenko, V.N. Derkachenko, O.P. Cherenkov, V.I. Mihajlov, V.N. Varyukhin, V.P. Dyakonov, H. Szymczak. *J. Magn. Magn. Mater.* **220**, 52 (2000).
- [14] А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.А. Турченко, В.Я. Сычева, Б.М. Эфрос, В.П. Комаров, Л.Г. Гусакова. *Металлофизика и новейшие технологии* **32**, 487 (2010).
- [15] Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин. *УФН* **171**, 121 (2001).
- [16] Н.В. Волков. *УФН* **182**, 263 (2012).
- [17] З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, С.Ю. Прилипо, Ю.Ф. Ревенко, Н.Г. Кисель. *Неорган. материалы* **47**, 1122 (2011).
- [18] А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, А.Г. Сильчева, Ю.Ф. Ревенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.П. Комаров, В.Я. Сычева, С.В. Горбань, В.Г. Погребняк. *ФТТ* **54**, 720 (2012).
- [19] В.А. Турченко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, Ю.Ф. Ревенко, А.В. Пащенко, В.Я. Сычева. *Металлофизика и новейшие технологии* **30**, 105 (2008).
- [20] Э.Е. Зубов, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак. *ЖЭТФ* **122**, 1212 (2002).
- [21] D. Abou-Ras, W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, J. Pierre, J.-P. Renard, L. Reversat, K. Shimizu. *J. Magn. Magn. Mater.* **233**, 147 (2001).
- [22] M.P. De Jong, I. Bergenti, W. Osikowicz, R. Friedlein, V.A. Dediu, C. Taliani, W.R. Salaneck. *Phys. Rev. B* **73**, 052 403 (2006).
- [23] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar. *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [24] X. Liu, H. Zhu, Yu. Zhan. *Phys. Rev. B* **65**, 024 412 (2001).
- [25] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, M.A. López-Quintela. *Phys. Rev. B* **60**, 2998 (1999).
- [26] R. Venkatesh, M. Pattabiraman, S. Angappane, G. Rangarajan, K. Sethupathi, J. Karatha, M. Fecioru-Morariu, R.M. Ghadimi, G. Guntherodt. *Phys. Rev. B* **75**, 224 415 (2007).
- [27] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [28] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean. *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).
- [29] А.И. Мишечк, В.Н. Пушкарь. *Реальные кристаллы с магнитным порядком*. Наук. думка, Киев. (1978). 296 с.
- [30] К.П. Белов. *УФН* **169**, 797 (1999).
- [31] В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.П. Пащенко, В.Н. Деркаченко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, Н.В. Давыдейко, В.Я. Сычева, В.П. Дьяконов, А.В. Климов, Г. Шимчак. *ФНТ* **29**, 380 (2003).
- [32] С. Тикадзуми. *Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения*. Мир, М. (1987). 419 с.
- [33] M.M. Savosta, P. Novak. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137 204 (2001).
- [34] В.П. Пащенко, G. Kakazei, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, Л.Т. Цымбал, В.П. Дьяконов, H. Szymczak, J.A.M. Santos, J.B. Sousa. *ФНТ* **30**, 403 (2004).
- [35] Е.А. Туров, М.П. Петров. *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*. Наука, М. (1969). 260 с.
- [36] А.О. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, K.I. Kugel, M.Yu. Kagan, I.V. Brodsky. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 296 (2003).