

05
Структурная и магнитная неоднородность, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$

© А.В. Пащенко¹, В.П. Пащенко¹, Ю.Ф. Ревенко¹, В.К. Прокопенко¹, А.С. Мазур¹, В.А. Турченко¹, В.В. Бурховецкий¹, А.Г. Сильчева², П.П. Константинов², Ю.М. Гуфан³

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

² Луганский национальный университет им. Т. Шевченко, Луганск, Украина

³ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: alpash@mail.ru

(Поступила в Редакцию 8 июня 2012 г.

В окончательной редакции 7 августа 2012 г.)

Исследованы структурные, резистивные, магнитные и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$. Замещение ионов Sr ионами Bi приводит к увеличению параметра ромбоэдрической перовскитовой структуры, понижению температур фазовых переходов металл-полупроводник, ферро-парамагнетик, пика магниторезистивного эффекта и росту удельного сопротивления, приближая систему к сегнетоэлектрическому состоянию. Результаты исследования с помощью ЯМР ^{55}Mn свидетельствуют о высокочастотном сверхобмене $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и неоднородности валентных и магнитных состояний марганца, вызванных неравномерностью распределения всех ионов и дефектов. Построена фазовая диаграмма, показывающая сильную корреляционную связь между структурными, магнитными и магниторезистивными свойствами.

Одним из актуальных направлений физики и техники твердого тела является исследование многофункциональных материалов с дискуссионной природой магниторезистивных (МР) и сегнетомагнитных (СМ) свойств. К таким металлооксидным материалам относятся редкоземельные (РЗ) манганиты [1–3], кобальтиты [4,5] и висмутовые ферриты, манганиты, кобальтиты [6–8].

Представляет интерес получение и комплексное исследование допированных висмутом и сверхстехиометрическим марганцем манганитов с возможным переходом (или сосуществованием) МР и СМ свойств.

В работе были получены и исследованы керамические образцы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.2$), синтезированные при 800°C (20 h), 900°C (20 h) и спеченные при 1000°C (20 h) в режиме медленного нагрева и охлаждения.

Исследования выполнены рентгеноструктурным методом в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении на установке ДРОН-2, четырехконтактным резистивным при постоянном токе 1 мА, сканирующей электронной микроскопией (SEM), методом дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} с пересчетом на абсолютную дифференциальную магнитную восприимчивость $4\pi N\chi_{\text{ac}}$, ЯМР ^{55}Mn (метод „спин-эхо“) [9,10] и магниторезистивным методом в поле $H = 0$ и 5 кОе в интервале 77–400 К.

Согласно рентгеноструктурным данным, однофазные керамические образцы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.2$) содержали ромбоэдрическую ($R\bar{3}c$) перовскитовую структуру с увеличивающимся параметром элементарной ячейки a от 7.774 \AA ($x = 0$) до 7.777 \AA ($x = 0.1$), 7.780 \AA ($x = 0.15$) и 7.784 \AA ($x = 0.2$) и слабо

изменяющейся степенью ромбоэдрического искажения ($\alpha = 90.31 - 90.27^\circ$). Согласование относительного увеличения параметра $\Delta a/a_0$ (где a_0 — параметр решетки для $x = 0$) с относительным изменением усредненного ионного радиуса $\Delta \bar{r}/\bar{r}_0$ (где \bar{r}_0 — усредненный ионный радиус перовскитовой структуры для $x = 0$) получено для состава, в котором висмут одновременно замещает стронций в А-позициях и марганец в В-позициях. При этом следует отметить, что уменьшение $\Delta r = -0.27 \text{ \AA}$, происходящее при замещении ионов Sr^{2+} , имеющих больший ионный радиус ($r = 1.58 \text{ \AA}$) [11], меньшими ионами Bi^{3+} ($r = 1.31 \text{ \AA}$), компенсируется не только переходом Mn_B^{4+} ($r = 0.67 \text{ \AA}$) \rightarrow Mn_B^{3+} ($r = 0.785 \text{ \AA}$), при котором $\Delta r = +0.125 \text{ \AA}$, но и частичным замещением в В-позициях ионов Mn^{4+} ионами Bi^{5+} ($r = 0.9 \text{ \AA}$). Дефектность реальной перовскитовой структуры определяли согласно механизму дефектообразования [12], учитывая цикличность изменений содержания кислорода и валентности марганца. Согласно фазовой диаграмме Mn–O при нагреве и отжиге в процессе понижения марганцем валентности $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ происходит образование анионных вакансий $V^{(a)}$. Образование катионных вакансий $V^{(c)}$ связано с окислительным процессом $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$, происходящим при охлаждении образцов. При этом учитывали также возможность изменения валентностей ионов $\text{Bi}^{3+} \leftrightarrow \text{Bi}^{5+}$, энергия связи которых Bi–O значительно ниже. Это облегчает реакционную диффузию образования вначале $V^{(a)}$, а при охлаждении — и $V^{(c)}$. Вследствие таких циклических изменений содержания кислорода и валентности ионов

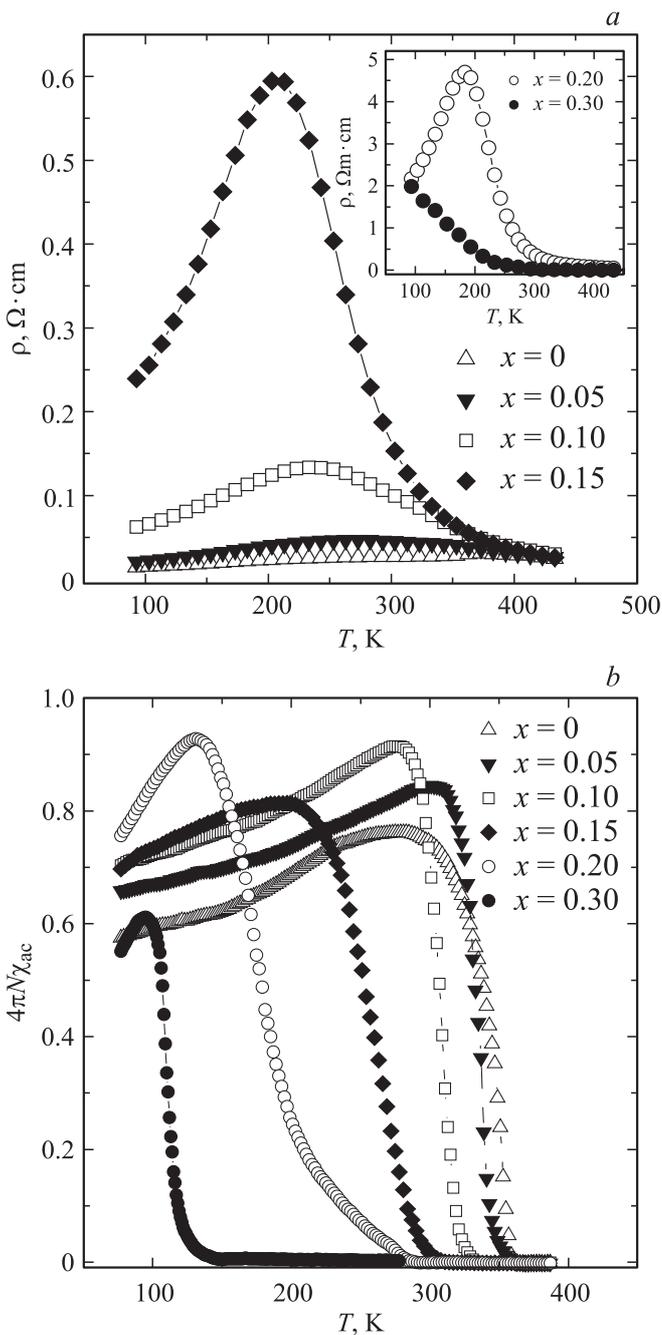


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления (a) и абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости (b) керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$.

марганца и висмута, приводящих к накачке дефектности, реальная перовскитовая структура содержит разновалентные ионы марганца (Mn_B^{3+} , Mn_B^{4+}) и висмута (Bi_A^{3+} , Bi_B^{5+}), анионные $V^{(a)}$, катионные $V_A^{(c)}$ вакансии и наноструктурные кластеры с Mn_A^{2+} в деформированных А-позициях за счет сверхстехиометрического марганца.

Температурные зависимости удельного сопротивления ρ и абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}$ (рис. 1) свидетельствуют о наличии

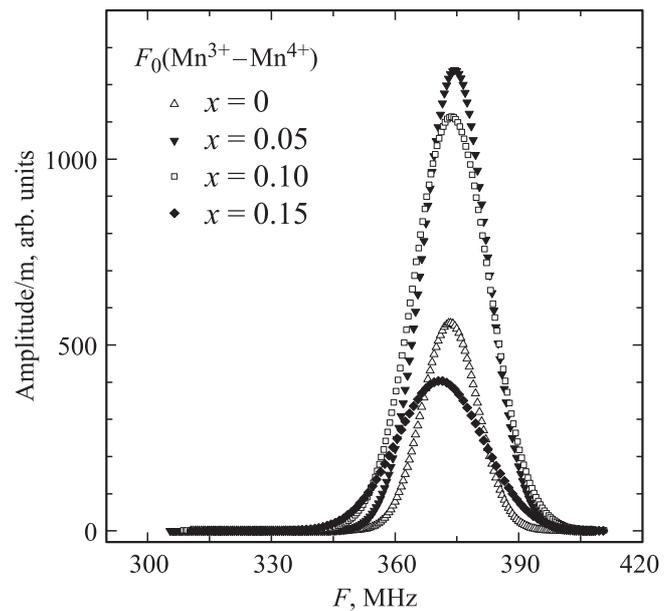


Рис. 2. Удельные по массе спектры ЯМР ^{55}Mn керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ при 77 K.

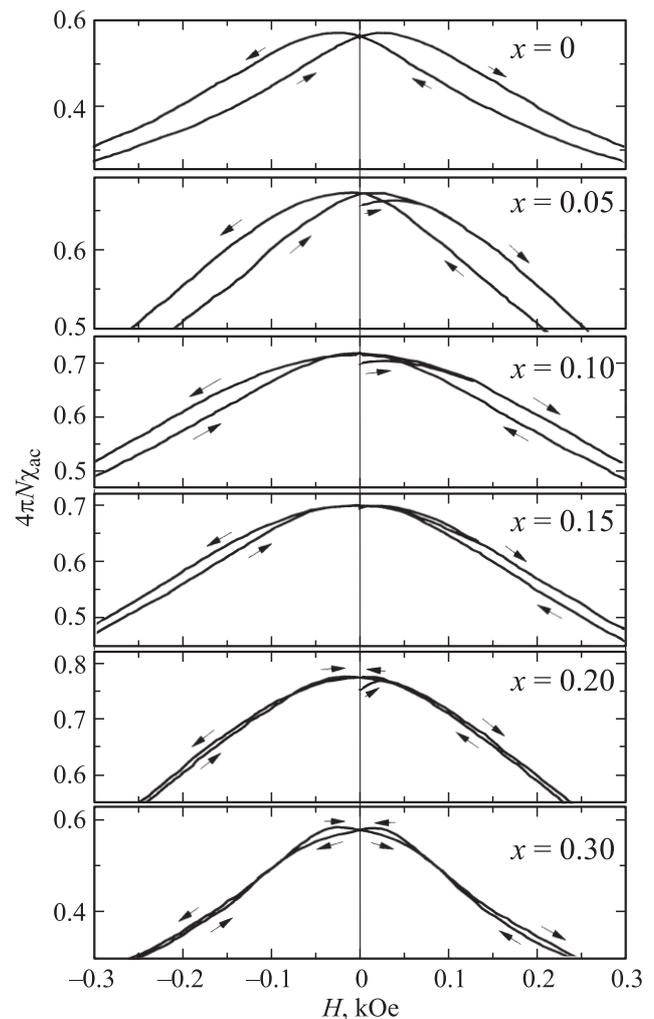


Рис. 3. Полевые зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях при 77 K.

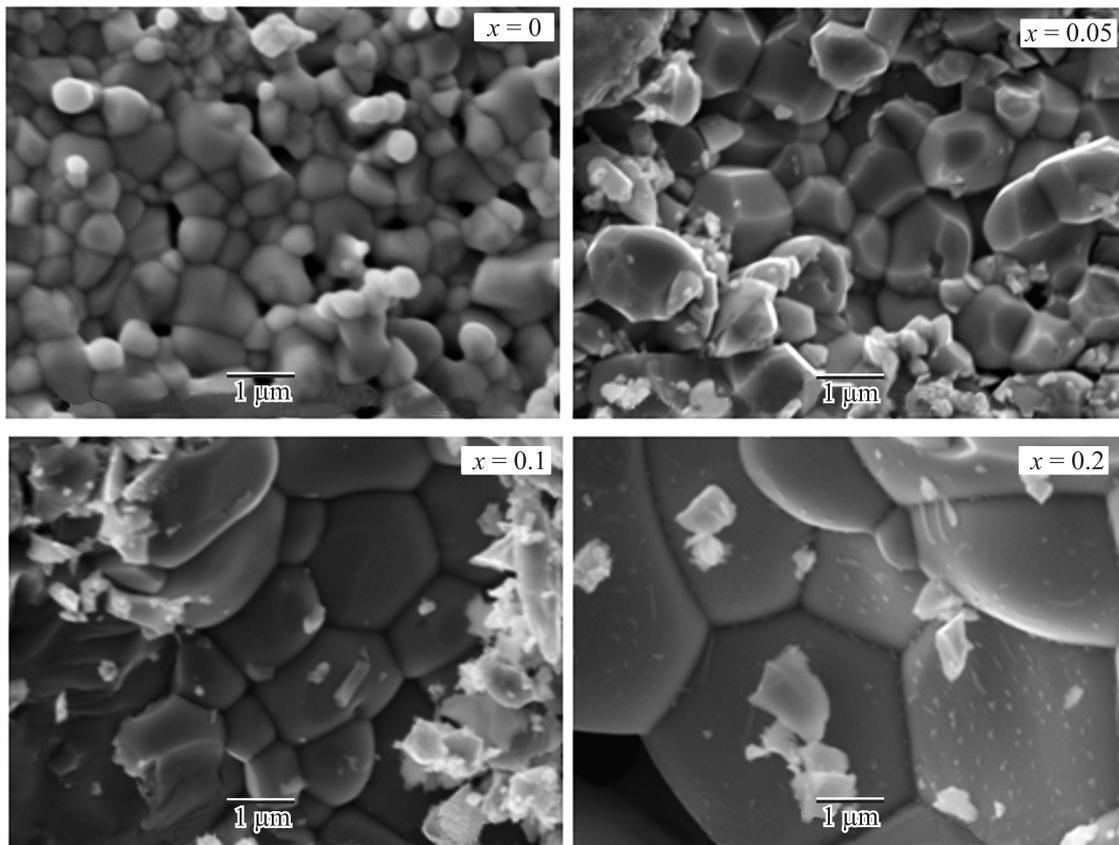


Рис. 4. Микроструктура керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$.

фазовых переходов металл–полупроводник и ферро–парамагнетик, температуры которых T_{ms} и T_c понижаются с x от 360 К и 365 К ($x = 0$) до 250 К и 330 К ($x = 0.1$), 180 К и 285 К ($x = 0.2$) соответственно.

Температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ для полупроводниковой области $T > T_c$ хорошо описывается уравнением диффузионного типа

$$\rho(T) = (k_B T) / (n e^2 D) \exp(E_a / k_B T),$$

где E_a — энергия активации, D — коэффициент диффузии, n — концентрация заряда e , который „дрейфует“

Температуры фазовых переходов металл–полупроводник (T_{ms}), ферро–парамагнетик (T_c), удельное сопротивление (ρ), энергия активации (E_a), коэрцитивная сила (H_c), ширина спектров ЯМР ^{55}Mn (ΔF) и MR эффект

x	T_{ms} , К	T_c , К	ρ , $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$	E_a , meV	H_c , Oe	ΔF , MHz	MR, %	
							77 К	при T_p
0	360	365	30	82	25	18.1	19.1	2.5
0.05	285	350	50	107	17	22.3	19.6	3.5
0.1	250	330	150	146	0	25.3	17.4	4.1
0.15	210	310	600	172	+10	26.2	15.2	9.3
0.2	180	285	5000	193	+20	29.7	14.8	11.6

по квазилокализованным поляронным состояниям [13]. Как видно из рис. 1 и таблицы, удельное сопротивление при T_{ms} и энергия активации E_a существенно повышаются вследствие ослабления висмутом и дефектами высокочастотного электронного обмена (через кислород) между ионами $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, приближая систему к сегнетомагнитному состоянию.

Тенденцию роста количества более проводящей FM фазы в интервале $x = 0 - 0.2$ в сопоставлении с ростом ρ можно объяснить различным влиянием дефектности на магнитные и электрические свойства. Это подтверждает и повышение с ростом x расхождений температур фазовых переходов T_{ms} и T_c (табл.) от 15 К ($x = 0$) до 80 К ($x = 0.1$), 100 К ($x = 0.2$).

С ростом x изменяется ширина фазового перехода ΔT_c , что свидетельствует об изменении магнитной неоднородности. Количество ферромагнитной фазы (FM) при этом остается достаточно высоким как при T_c (FM = 77–92%), так и при 77 К (FM = 60–75%). Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn с основной резонансной частотой $F_0 \approx 370 \text{ MHz}$ и их компьютерное разложение (рис. 2) свидетельствуют о высокочастотном сверхобмене $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и неоднородности валентных и магнитных состояний, вызванных неравномерностью распределения всех ионов и дефектов. Так, из принципа локальной электронейтральности вблизи

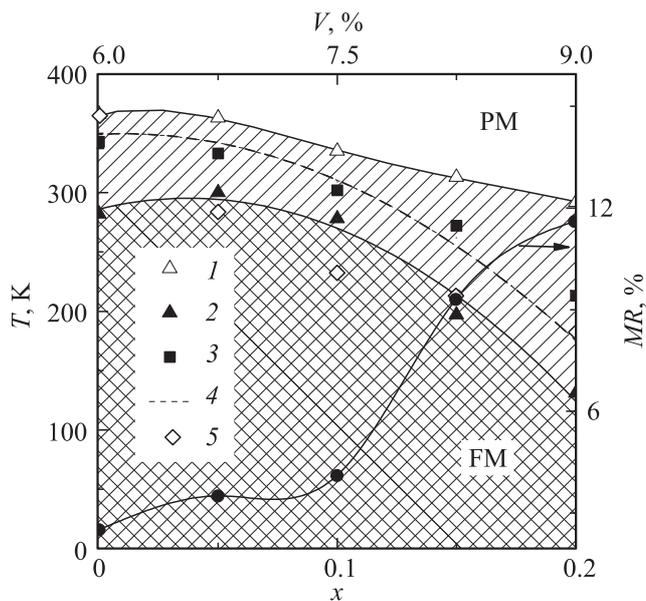


Рис. 5. Фазовая диаграмма $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$. PM и FM — парамагнитное и ферромагнитное состояния. 1 — температура появления ферромагнитных корреляций T_C^{onset} , 2 — температура Кюри T_C , 3 — температура пика MR эффекта T_P , 4 — температура перегиба на зависимостях $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$, соответствующая условию $|\partial\chi/\partial T| = \max$ и совпадающая с T_P , 5 — температура фазового перехода T_{ms} .

Mn^{4+} в низкочастотной области (360 МГц) должна быть повышенная концентрация Sr^{2+} и $V^{(c)}$, а вблизи Mn^{3+} в высокочастотной области (390 МГц) — Bi^{5+} и $V^{(a)}$. Основной, самый интенсивный спутный спектр получен от ионов $\text{Mn}^{\sim 3.6+}$ ($F_0 \approx 370$ МГц) в окружении которых преобладают ионы La^{3+} .

С ростом x наблюдаются снижения F_0 от 370.6 МГц ($x = 0.05$) до 370.2 МГц ($x = 0.1$), 369.5 МГц ($x = 0.15$) и 368.1 МГц ($x = 0.2$). Ширина спектров на их полувысоте увеличивается от $\Delta F = 22.3$ МГц ($x = 0.05$) до 26.2 МГц ($x = 0.15$) и 29.7 МГц ($x = 0.2$) вследствие повышения магнитной неоднородности.

Из полевых зависимостей $4\pi N\chi_{\text{ac}}(H)$ (рис. 3, табл.) видно, что для образцов с $x = 0 - 0.1$ характерен нормальный гистерезис и уменьшение коэрцитивной силы от $H_c = +25$ Ое ($x = 0$) до $+17$ Ое ($x = 0.05$) и 0 ($x = 0.1$). Для образцов с $x = 0.15$ и 0.2 обнаружен аномальный гистерезис, обусловленный однонаправленной обменной анизотропией взаимодействия между ферромагнитной матрицей и антиферромагнитным плоскостным кластером, образованным находящимися в А-позициях ионами Mn^{2+} [13–16].

Из анализа зависимостей $\text{MR}(T)$ керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ установлено два вида магниторезистивного эффекта. Первый вблизи T_{ms} и T_C при T_P , меньший по величине и увеличивающийся с x от 2.5% ($x = 0$) до 4.1% ($x = 0.1$), 9.3% ($x = 0.15$) и 11.6% ($x = 0.2$) — обусловлен рассеянием носителей заряда на наноструктурных внутрикристаллитных неоднородно-

стях. Второй, в низкотемпературной области (~ 77 К) и больший по величине, — обусловлен туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах. Уменьшение этого MR эффекта от 19.6% ($x = 0.05$) до 17.4% ($x = 0.1$) и 14.8% ($x = 0.2$) коррелирует с увеличением размера кристаллов, определенных методом SEM (рис. 4).

Обобщающим результатом является фазовая диаграмма (рис. 5), которая характеризует сильную корреляционную взаимосвязь состав–дефектность структуры–магнитные, электрические и магниторезистивные свойства допированных V_i редкоземельных манганитов. Сочетание резкого увеличения ρ , характерного для CM, и количества FM фазы, т.е. магнитных свойств, свидетельствует о возможности и перспективности создания сегнетомагнетиков на основе таких дефектных твердых растворов.

Список литературы

- [1] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [2] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **846**, 387 (2001).
- [3] E. Dagotto, J. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [4] I.C. Nlebedim, N. Ranvah, P.I. Williams, Y. Melikhov, J.E. Snyder, A.J. Moses, D.C. Jiles. J. Magn. Magn. Mater. **322**, 1929 (2010).
- [5] Y.Q. Lin, X.M. Chen. J. Am. Ceram. Soc. **94**, 782 (2011).
- [6] N.E. Rajeevan, Ravi Kumar, D.K. Shukla, R.J. Choudhary, P. Thakur, A.K. Singh, S. Patnaik, S.K. Arora, I.V. Shvets, P.P. Pradyumnan. J. Magn. Magn. Mater. **323**, 1760 (2011).
- [7] A. Lahmar, S. Habouti, C-H. Solterbeck, M. Dietze, M. Es-Souni. J. Appl. Phys. **107**, 024 104 (2010).
- [8] M.M. Costa, G.F.M. Pires, A.J. Terezo, M.P.F. Graça, A.S.B. Sombra. J. Appl. Phys. **110**, 034 107 (2011).
- [9] M.M. Savosta, P. Novak. Phys. Rev. Lett. **87**, 137 204 (2001).
- [10] C.J. Oates, Cz. Kapusta, M. Sikora, P.C. Riedi, C. Martin, C. Yaicle, A. Maignan, M.R. Ibarra. Phys. Rev. B. **71**, 014 430 (2005).
- [11] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [12] А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.А. Турченко, В.Я. Сычева, Б.М. Эфрос, В.П. Комаров, Л.Г. Гусакова. Металлофиз. новейш. технологии **32**, 487 (2010).
- [13] К.П. Белов. УФН **169**, 797 (1999).
- [14] Э.Е. Зубов, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак. ЖЭТФ **122**, 1212 (2002).
- [15] В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.П. Пашенко, В.Н. Деркаченко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, Н.В. Давыдейко. Письма в ЖТФ **29**, 14, 81 (2003).
- [16] А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, 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).