

05
Структурная и магнитная неоднородность, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$

© А.В. Пащенко¹, В.П. Пащенко^{1,2}, В.К. Прокопенко¹, Ю.Ф. Ревенко¹, А.С. Мазур¹, В.Я. Сычева¹, В.В. Бурховецкий¹, Н.Г. Кисель^{1,2}, В.П. Комаров², А.Г. Сильчева³

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

² Донецкий научно-технологический центр „Реактивэлектрон“ НАН Украины, Донецк, Украина

³ Луганский национальный университет им. Т. Шевченко, Луганск, Украина

E-mail: alpash@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2012 г.)

Рентгеноструктурным, резистивным, электронно-микроскопическим, магниторезистивным и магнитными (χ_{ac} , ЯМР ^{55}Mn) методами исследованы керамические образцы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.3$), спеченные при 1260 и 1500°C. Согласование увеличивающегося параметра a ромбоэдрической $R\bar{3}c$ структуры с ее средним ионным радиусом при росте x и температуры спекания получено для случая, когда решетка содержит анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры. Повышение удельного сопротивления и понижение температур фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} и ферромагнетик–парамагнетик T_C при росте x и температуры спекания объяснены уменьшением количества ферромагнитной фазы, изменениями соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, кислородной нестехиометрии и концентрации дефектов, ослабляющих высокочастотный электронный обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Наличие наноструктурных кластеров подтвердил аномальный гистерезис, обусловленный однонаправленной обменной анизотропией взаимодействия между ферромагнитной матрицей и антиферромагнитным кластером с Mn^{2+} и Nb^{3+} в искаженных A -позициях. Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn и их компьютерное разложение свидетельствуют о высокочастотном электронном обмене и неоднородности магнитных и валентных состояний марганца вследствие неравномерности распределения всех ионов и дефектов. Наблюдается два вида магниторезистивного эффекта. Один — вблизи температур фазовых переходов T_C и T_{ms} — связан с рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры. Другой — в низкотемпературной области — обусловлен туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах. Фазовая диаграмма характеризует сильную корреляционную взаимосвязь между составом, структурой, резистивными и магнитными свойствами в редкоземельных манганитах.

1. Введение

Сохраняющийся интерес к редкоземельным (РЗ) манганитам связан с дискуссионностью природы колоссального магниторезистивного (КМР) эффекта [1–4] и практическим его применением [5–7]. КМР-эффект связывают с нано- и мезонеоднородностями [8–10] перовскитовой структуры, которые могут проявляться вблизи температур фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} и ферромагнетик–парамагнетик (температура Кюри) T_C . Среди многочисленных РЗ-манганитов наиболее перспективны высокотемпературные лантан-стронциевые, содержащие сверхстехиометрический марганец, который, растворяясь в перовскитовой структуре, повышает ее дефектность, в том числе наноструктурную кластерного типа [11–13]. При этом повышается КМР-эффект без снижения его температуры, что имеет важное практическое значение.

Помимо влияния на свойства РЗ-манганитов допирования двухвалентными ионами металлов

($\text{La}_{1-x}^3\text{A}_x^2\text{Mn}_{1-x}^3\text{Mn}_x^4\text{O}_3^{2-}$, где A^{2+} — Ca^{2+} [14,15], Sr^{2+} [16,17], Ba^{2+} [18,19], Pb^{2+} [20]) представляет интерес менее исследованное влияние допирования катионами низшей (например, Ag^+ [21], K^+ [22], Na^+ [23]) и высшей (например, Ti^{4+} [24], Zr^{4+} [25], Nb^{5+} [26]) валентности. Допирование ионами Nb представляет отдельный интерес, поскольку возможность изменения его валентности $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Nb}^{4+} \rightarrow \text{Nb}^{3+}$ и связанных с ней ионного радиуса и координационного числа ближайшего анионного окружения делает возможным вхождение ионов ниобия как в A -, так и в B -позиции перовскитовой структуры.

Настоящая работа посвящена установлению закономерностей влияния замещений сверхстехиометрического марганца ионами Nb на структуру, транспортные и магнитные свойства керамических образцов, спеченных при различных температурах. Температура спекания наряду с допированием может существенно влиять на дефектность структуры и свойства РЗ-манганитов [27,28].

2. Методы получения и исследования образцов

Исследуемые образцы были получены двухстадийным твердофазным синтезом из порошковых смесей $\text{La}(\text{OH})_3$, Mn_2O_3 , SrCO_3 , Nb_2O_5 марок чда при 900°C (20 h), 950°C (20 h) и спеканием пресовок при $t_{\text{ann}} = 1260^\circ\text{C}$ (3 h) и 1500°C (2 h) в режиме медленного нагрева и охлаждения. Получены и исследованы образцы шести составов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ и 0.3).

При исследованиях структуры, ее симметрии и параметров, фазового состава, дефектности и кристаллитно-структурной однородности использовались рентгено-структурный метод в $\text{CuK}\alpha$ -излучении на установке ДРОН-3, термогравиметрический метод и метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Транспортные и магниторезистивные свойства определялись на основе температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ и магниторезистивного эффекта $\text{MR} = (\rho - \rho_H)/\rho$, измерения которых проводились четырехконтактным резистивным методом на постоянном токе 1–5 мА в температурном интервале 77–400 К при отсутствии внешнего магнитного поля $H = 0$ и в поле $H = 5$ кОе.

Изучение магнитного состояния, определения температуры Кюри T_C , ширины ферромагнитного (ФМ) перехода ΔT_C , объемной доли ФМ-фазы и магнитных свойств упорядоченного состояния, связанных с плоскостной наноструктурной кластеризацией, проводились на основе анализа температурных и полевых зависимостей дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$ и $4\pi N\chi_{\text{ac}}(H)$ в интервалах температур $77 \leq T \leq 400$ К и магнитных полей $-1 \leq H \leq +1$ кОе. Для нахождения абсолютных значений $4\pi N\chi_{\text{ac}}$ использовался метод дифференциальной магнитной восприимчивости (модуляционное поле $h_{\text{ac}} = 0.1$ Ое, частота модуляции 600 Hz). Калибровка полезного сигнала проводилась с использованием ферромагнитного никеля с учетом внутренних размагничивающих полей, зависящих от формы исследованных образцов, т.е. от их размагничивающего фактора N .

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные свойства. Согласно рентгеноструктурным данным, образцы имели в основном ($\sim 95\%$) ромбоэдрически $R\bar{3}c$ искаженную перовскитовую (гексагональную) структуру и содержали следы ($\sim 5\%$) тетрагональной фазы Mn_2O_3 . Как видно из рис. 1, параметр решетки a основной перовскитовой фазы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ по мере замещения ниобием монотонно увеличивался во всем интервале x . Для образцов с $t_{\text{ann}} = 1260^\circ\text{C}$ характерны слабые изменения угла α , т.е. степени ромбоэдрического искажения. Для образцов, спеченных при более высокой температуре $t_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$, параметр решетки выше. Угол α для этих

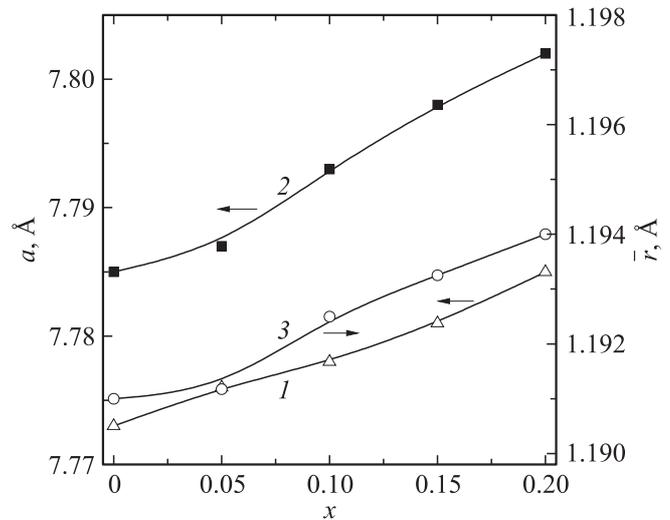


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки перовскитовой структуры $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ (1, 2) и ее среднего ионного радиуса (3) при температурах спекания $t_{\text{ann}} = 1260$ (1, 3) и 1500°C (2).

образцов уменьшался от $\alpha = 90.42^\circ$ ($x = 0$) до 90.40° ($x = 0.1$), 90.37° ($x = 0.2$), а при $x = 0.3$ перовскитовая структура переходит в псевдокубическую ($\alpha = 90^\circ$). Кроме того, в образцах с $x = 0.1$ – 0.3 наблюдается текстурирование, проявляющееся в преимущественной кристаллографической ориентации отдельных плоскостей. Так, для $x = 0.1$ это плоскость (400) в ромбоэдрическом типе структуры либо (204) в гексагональном. Для $x = 0.15$ – 0.3 наблюдается текстурирование в плоскости (422) в ромбоэдрическом типе либо (300) в гексагональном типе структуры. Такое плоскостное мезоструктурное анизотропное текстурирование может проявиться в магнитной анизотропии.

Более высокие значения параметра a перовскитовой структуры образцов, спеченных при $t_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$ (рис. 1), объясняются большей концентрацией анионных вакансий, что должно приводить к понижению валентности катионной подрешетки, состоящей из ионов переменной валентности марганца (Mn^{3+} и Mn^{4+}) и ниобия (Nb^{3+} и Nb^{5+}). Этому соответствует увеличение отношений Mn^{3+} ($r = 0.785 \text{ \AA}$)/ Mn^{4+} ($r = 0.67 \text{ \AA}$) и, возможно, Nb^{3+} ($r = 0.86 \text{ \AA}$)/ Nb^{5+} ($r = 0.78 \text{ \AA}$) [29].

Для уточнения причин таких концентрационных и температурных ($t_{\text{ann}} = 1260$ и 1500°C) изменений параметра a были определены молярные формулы перовскитовой структуры для различных моделей дефектности ее решетки с учетом изменений валентностей Mn и, возможно, Nb. На основании сопоставления и согласования концентрационных зависимостей параметра $a(x)$ и среднего ионного радиуса $\bar{r}(x)$ (рис. 1) была определена наиболее вероятная дефектность перовскитовой структуры. Реальная (дефектная) перовскитовая структура содержит разновалентные ионы марганца (Mn_B^{3+} ,

Физические свойства керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$

x	$t_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	$\rho(T_{\text{ms}}), \Omega \cdot \text{cm}$	T_{ms}, K	T_C, K	$\Delta T_C, \text{K}$	T_P, K	$\text{MR}(T_P), \%$	$D, \mu\text{m}$
0	1260	0.034	360	311	311–370	350	3.5	1.35
	1500	12 850	170	108	108–320	150	5.0	2.0
0.05	1260	3.3	310	276	276–366	325	4.0	1.8
	1500	–	–	89	89–240	105	7.7	2.6
0.1	1260	8.0	300	254	254–363	300	5.0	2.5
	1500	–	–	< 77	< 77–180	100	9.2	2.7
0.15	1260	8.7	295	236	236–358	295	5.5	–
	1500	–	–	< 77	< 77–116	–	–	–
0.2	1260	9.0	290	220	220–354	290	6.0	2.2
	1500	–	–	–	–	–	–	2.5
0.3	1260	14.0	270	163	163–345	270	7.5	1.9
	1500	–	–	–	–	–	–	2.1

Mn_B^{4+}) и ниобия (Nb_A^{3+} , Nb_B^{5+}), анионные $V^{(a)}$ и катионные $V^{(c)}$ вакансии, а также наноструктурные кластеры с Mn_A^{2+} и Nb_A^{3+} в А-позициях. Концентрация вакансий и кластеров повышается с ростом x . Этому способствуют циклические изменения содержания кислорода и валентности ионов марганца при нагреве, спекании и охлаждении, когда с восстановительным процессом $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ при нагреве связано образование анионных вакансий $V^{(a)}$, а с окислительным процессом $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ при охлаждении — образование катионных вакансий $V^{(c)}$ [30]. Такому механизму дефектообразования могут способствовать и изменения валентностей ниобия $\text{Nb}^{3+} \leftrightarrow \text{Nb}^{4+} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+}$. Как и следовало ожидать, повышение содержания Nb и температуры спекания приводит к дополнительному повышению концентрации вакансий (особенно анионных) за счет термической диссоциации, температура которой 1490°C ниже температуры спекания $t_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$. Такие изменения структуры и ее дефектности должны проявиться в изменении транспортных и магнитных свойств РЗ-манганитов.

3.2. Электрические свойства. Температурные зависимости удельного сопротивления керамических образцов различных составов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ при температурах спекания $t_{\text{ann}} = 1260$ и 1500°C показаны на рис. 2. Для образцов всех составов, спеченных при 1260°C , наблюдается фазовый переход металл-полупроводник, температура которого понижается с ростом x от $T_{\text{ms}} = 360 \text{ K}$ ($x = 0$) до 300 K ($x = 0.1$) и 270 K ($x = 0.3$). Как видно из таблицы, удельное сопротивление при температуре T_{ms} заметно увеличивается от $\rho = 34 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0$) до $8 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})$ ($x = 0.1$) и $14 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})$ ($x = 0.3$). Увеличение удельного сопротивления, т.е. уменьшение электропроводности, обусловлено несколькими факторами: 1) уменьшением концентрации Mn^{4+} , ионы которого участвуют в двойном обмене с Mn^{3+} ; 2) ослаблением двойного обмена $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ ионами Nb и дефектами вакансионного и кластерного типа; 3) уменьшением количества ФМ-фазы с металлическим типом проводимости.

Для образцов, спеченных при $t_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$, в исследуемом температурном интервале $77-400 \text{ K}$ фазовый

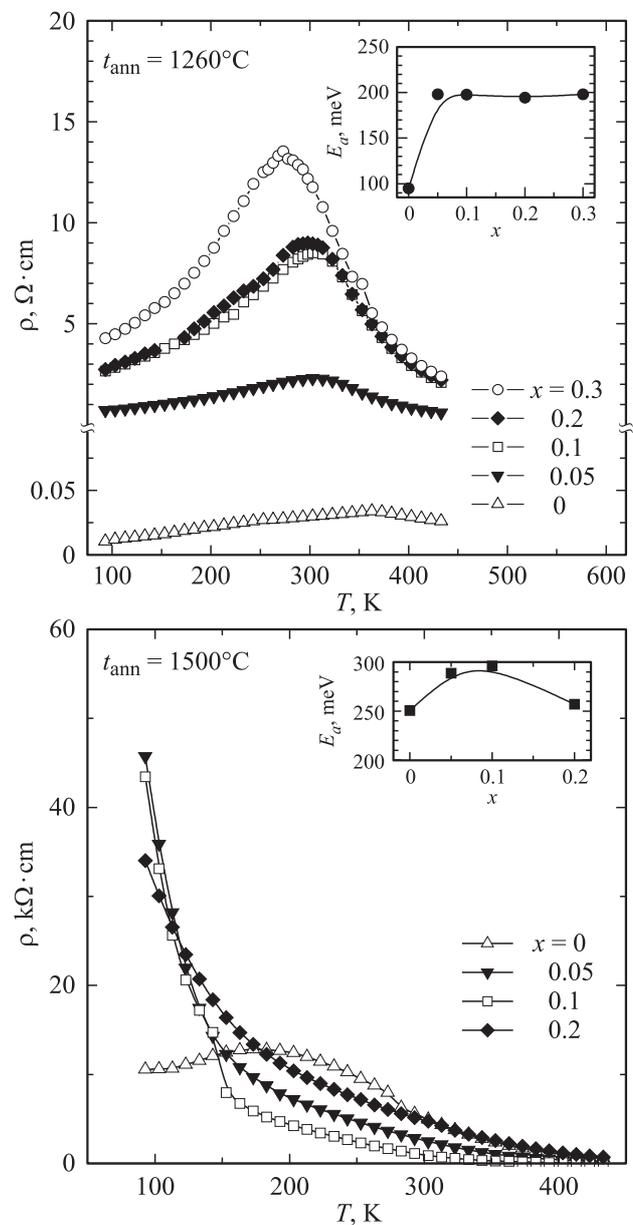


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$. На вставках — концентрационные зависимости энергии активации.

переход металл–полупроводник наблюдается только для $x = 0$, причем при сравнительно низкой температуре перехода $T_{\text{ms}} = 200$ К. Отсутствие этого фазового перехода для допированных ниобием образцов с $x = 0.05–0.3$ можно объяснить высокой концентрацией не только Nb, но и дефектов, также препятствующих высокочастотному электронному обмену $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ между ионами марганца, находящимися на соседних B -узлах в состоянии переменной валентности и обеспечивающими ФМ-тип упорядочения за счет механизма двойного обмена.

Представляют интерес концентрационные изменения энергии активации E_a , рассчитанной по температурной зависимости диффузионного типа для удельного сопротивления $\rho(T) = (k_B T)/(ne^2 D) \exp E_a/(k_B T)$ [30, 31], где $D = a^2 \nu$ — коэффициент диффузии, a — параметр элементарной ячейки, ν — частота перескока заряда e с концентрацией n . Это уравнение описывает процесс переноса заряда в манганитах за счет прыжка между локализованными поляронными состояниями, находящимися вблизи B -позиций марганца. Тенденцию повышения E_a при росте x и более высокие значения E_a для образцов с $t_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$ можно объяснить большей концентрацией дефектов, ослабляющих высокочастотный электронный обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, который в свою очередь отвечает за формирование транспортных и магнитных свойств.

3.3. Магнитные свойства. На рис. 3 приведены температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$ образцов различных составов при температурах спекания $t_{\text{ann}} = 1260$ и 1500°C . Для всех составов образцов, спеченных при $t_{\text{ann}} = 1260^\circ\text{C}$, с ростом содержания Nb происходит понижение температуры Кюри T_C и увеличение ширины фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик ΔT_C от $T_C = 311$ К с шириной $\Delta T_C = 311–370$ К ($x = 0$) до $T_C = 254$ К и $\Delta T_C = 254–363$ К ($x = 0.1$), $T_C = 220$ К и $\Delta T_C = 220–354$ К ($x = 0.2$), а затем наблюдается резкое уширение $\Delta T_C = 163–345$ К для $T_C = 163$ К ($x = 0.3$) (см. таблицу). С увеличением ширины фазового перехода ΔT_C связано повышение магнитной неоднородности. Количество металлической ФМ-фазы при этом заметно уменьшается от 92% ($x = 0$) до 83% ($x = 0.1$), 70% ($x = 0.2$) и 48% ($x = 0.3$) (вставка на рис. 3), что согласуется с ростом удельного сопротивления ρ (рис. 2 и таблица).

Для образцов с температурой спекания $t_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$, решетка которых содержит более высокую концентрацию дефектов (особенно вакансий), температура фазового перехода T_C в интервале 77–400 К наблюдается только для составов с $x = 0$ и 0.05. При этом температурный интервал $\Delta T_C = 108–320$ К для $x = 0$ и 89–240 К для $x = 0.05$ значительно шире, чем ΔT_C для образцов, полученных при $t_{\text{ann}} = 1260^\circ\text{C}$. Из этих данных следует вывод о большей магнитной неоднородности более дефектной перовскитовой структуры, полученной при $t_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$. Для этих образцов количество ФМ-фазы значительно ниже (вставка на рис. 3) вследствие более существенного нарушения дефектами двойного обмена,

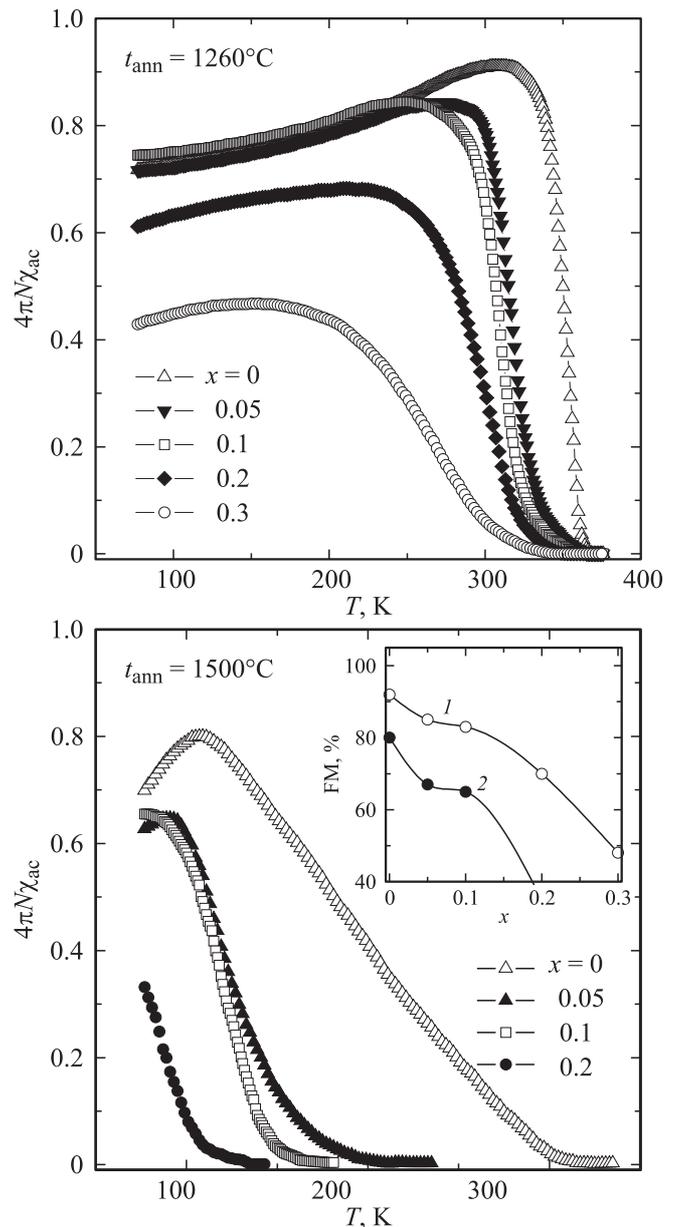


Рис. 3. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$. На вставке — процентное содержание ФМ-фазы (FM) при T_C для $t_{\text{ann}} = 1260$ (1) и 1500°C (2).

что приводит к повышению содержания антиферромагнитной (АФМ) фазы кластерного типа с Mn^{2+} и Nb^{3+} в A -позициях.

Подтверждением образования таких АФМ-кластеров в образцах с $t_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$ является аномальный гистерезис, обнаруженный на полевых зависимостях $4\pi N\chi_{\text{ac}}(H)$ вблизи коэрцитивной силы H_c (рис. 4).

Появление аномалии на гистерезисных кривых объясняется действием наведенной магнитным полем однонаправленной обменной анизотропии на границе раздела ФМ-матричной перовскитовой структуры с Mn^{3+} и Mn^{4+} в B -позициях и АФМ-плоскостного кластера с

Mn^{2+} и Nb^{3+} в А-позициях. Действие однонаправленной обменной анизотропии ранее наблюдалось в кобальти-тах [32], ферритах [33] и манганитах [34]. Исчезновение аномального гистерезиса в образцах с $x = 0.3$ объясняется сменой ромбоэдрического структурного типа псевдокубическим ($\alpha = 90^\circ$). Это свидетельствует о том, что необходимыми условиями появления аномального гистерезиса являются как наноструктурная плоскостная кластеризация с Mn_A^{2+} , так и ромбоэдрическое искажение структуры при высокой концентрации анионных вакансий. Примечательно, что для образцов с $t_{ann} = 1260^\circ C$ наблюдается только обычный гистерезис (рис. 4) с увеличивающейся при росте x коэрцитивной

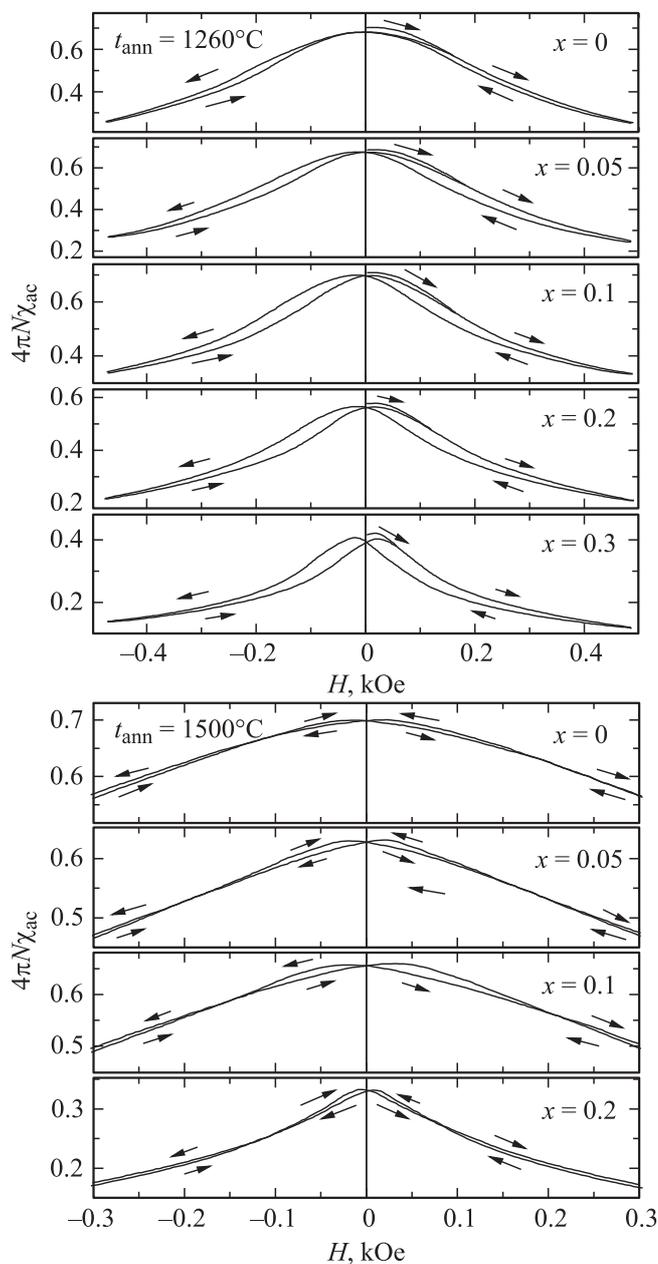


Рис. 4. Полевые зависимости (гистерезис) абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Nb_xO_{3-\delta}$, спеченной при $t_{ann} = 1260$ и $1500^\circ C$.

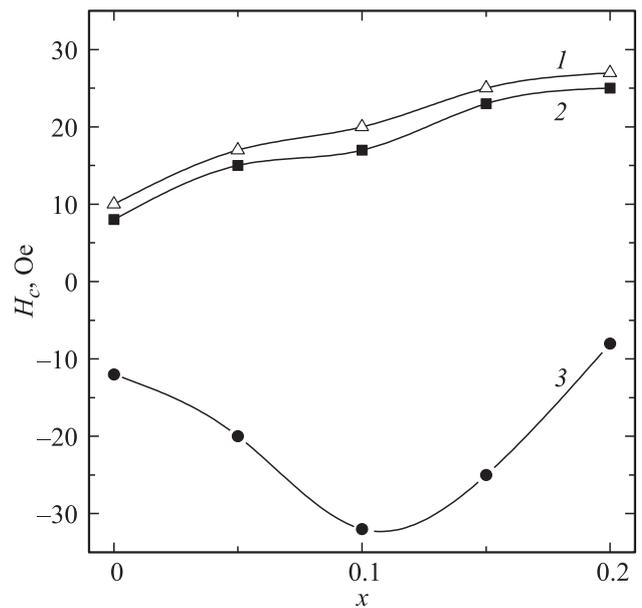


Рис. 5. Концентрационные зависимости коэрцитивной силы H_c керамики $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Nb_xO_{3-\delta}$, спеченной при $t_{ann} = 1200$ (1), 1260 (2) и $1500^\circ C$ (3).

силой H_c от 10 Oe ($x = 0$) до 17.5 ($x = 0.1$), 21 ($x = 0.2$) и 23 Oe ($x = 0.3$).

Коэрцитивная сила является параметром, структурно-чувствительным к размеру кристаллитов D , и ее величина растет с уменьшением D . Поскольку увеличение температуры спекания приводит к росту кристаллитов, такую взаимосвязь H_c и размера D можно наблюдать на рис. 5. Например, большая коэрцитивная сила характерна для образцов с пониженными температурами спекания $t_{ann} = 1200$ и $1260^\circ C$ и меньшими размерами кристаллитов, для которых в отличие от образцов с $t_{ann} = 1500^\circ C$ отсутствует плоскостная мезоструктурная текстура.

Ценную информацию о локальных магнитных и валентных состояниях ионов марганца дают ЯМР-исследования [19,35,36]. Спектры ЯМР ^{55}Mn исследованных образцов приведены на рис. 6, а.

Широкие асимметричные спектры свидетельствуют о высокочастотном электронном обмене ионов $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ и неоднородности их магнитных и валентных состояний, вызванных неравномерностью распределения всех ионов и дефектов. Такая асимметрия и уширение спектров ЯМР связаны с особенностью формирования сигнала поглощения ядерной подсистемы марганца, ионы которого находятся в состоянии переменной валентности. Особенность аномального уширения спектра связана с терагерцевой осцилляцией на ядре Mn поля сверхтонкого взаимодействия $H_{НФГ}$ [30]. Асимметрия спектра обусловлена разбросом вероятности локализации на ионе марганца „прыгающего“ или „туннелирующего“ e_g -электрона [30] под действием неоднородного распределения точечных дефектов и разновалентных ионов в ближайшем окружении марганца [17].

На вставке к рис. 6 приведено компьютерное разложение спектра ЯМР ^{55}Mn для образца с $x = 0.2$ и основной резонансной частотой $F_0 = 372.1$ МГц, что соответствует полю $H_{\text{НГП}} = 352.5$ кОе, на три сателлитные составляющие с резонансными частотами $F_1 = 367.2$ МГц, $F_2 = 369.1$ МГц и $F_3 = 375.9$ МГц. Спектр с минимальной частотой F_1 соответствует ионам Mn, в окружении которых (с учетом принципа локальной электронной нейтральности) должны преобладать ионы Sr^{2+} и катионные вакансии $V^{(c)}$. Наименее интенсивному спектру со средней частотой F_2 соответствуют ионы марганца,

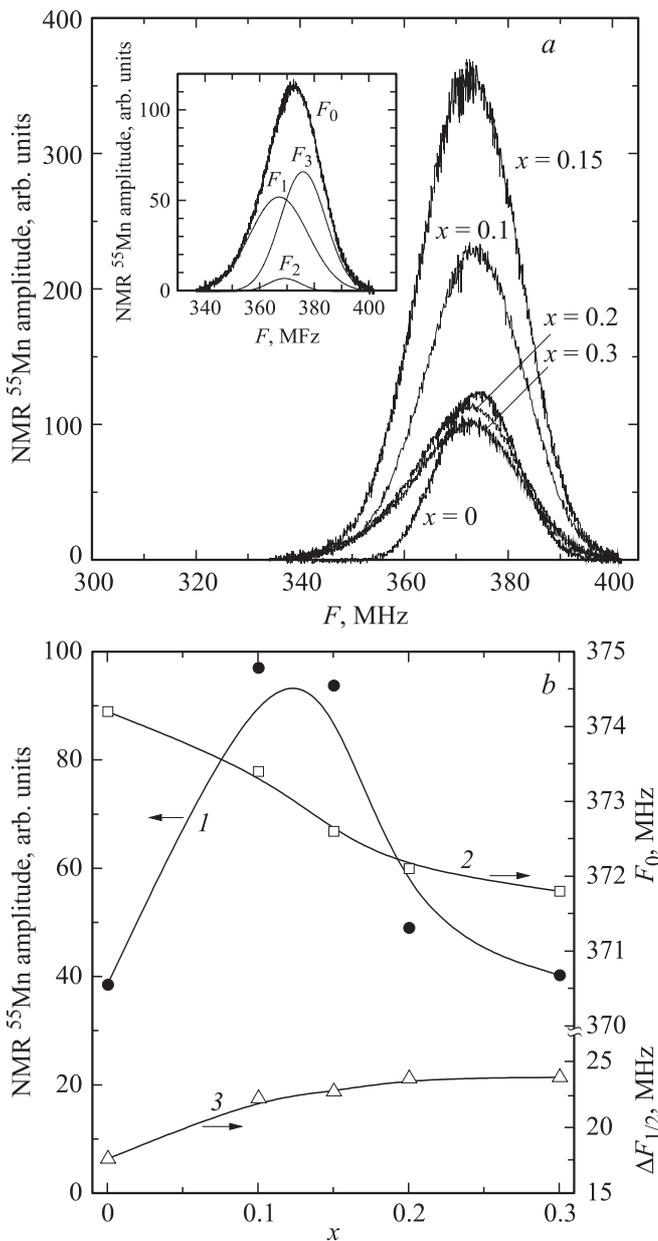


Рис. 6. *a*) Спектры ЯМР ^{55}Mn при $T = 77$ К керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ с $t_{\text{ann}} = 1260^\circ\text{C}$. На вставке — компьютерное разложение ЯМР спектра образца с $x = 0.2$. *b*) Концентрационные зависимости амплитуды спектра (1) (при экстраполяции $\tau_{12} \rightarrow 0$), основной резонансной частоты F_0 (2) и ширины ЯМР-спектра на его полувысоте $\Delta F_{1/2}$ (3).

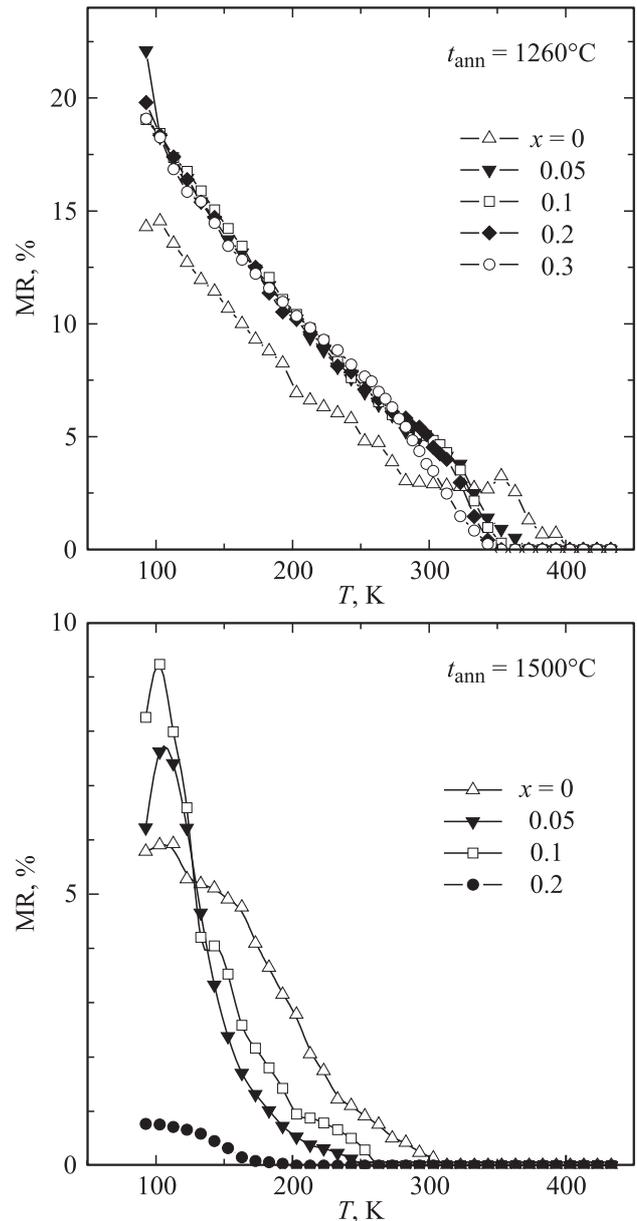


Рис. 7. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта (MR) образцов, спеченных при $t_{\text{ann}} = 1260$ и 1500°C .

в окружении которых находятся ионы La^{3+} (наиболее ярко выраженный АФМ-сверхобмен). За формирование спектра с частотой F_3 отвечают ионы Mn, в окружении которых преобладают ионы Nb^{5+} и анионные вакансии $V^{(a)}$.

Заслуживают внимания концентрационные зависимости амплитуды, основной резонансной частоты F_0 спектра и его ширины на полувысоте $\Delta F_{1/2}$ (кривые 1–3 на рис. 6, *b* соответственно). Амплитуда спектра отвечает нормировочному множителю гауссиана и пропорциональна количеству ФМ-центров в образце. Амплитуда сигнала поглощения зависит от времени задержки τ_{12} между импульсами высокочастотного поля в связи с различными временами релаксации ядерного спина ядер,

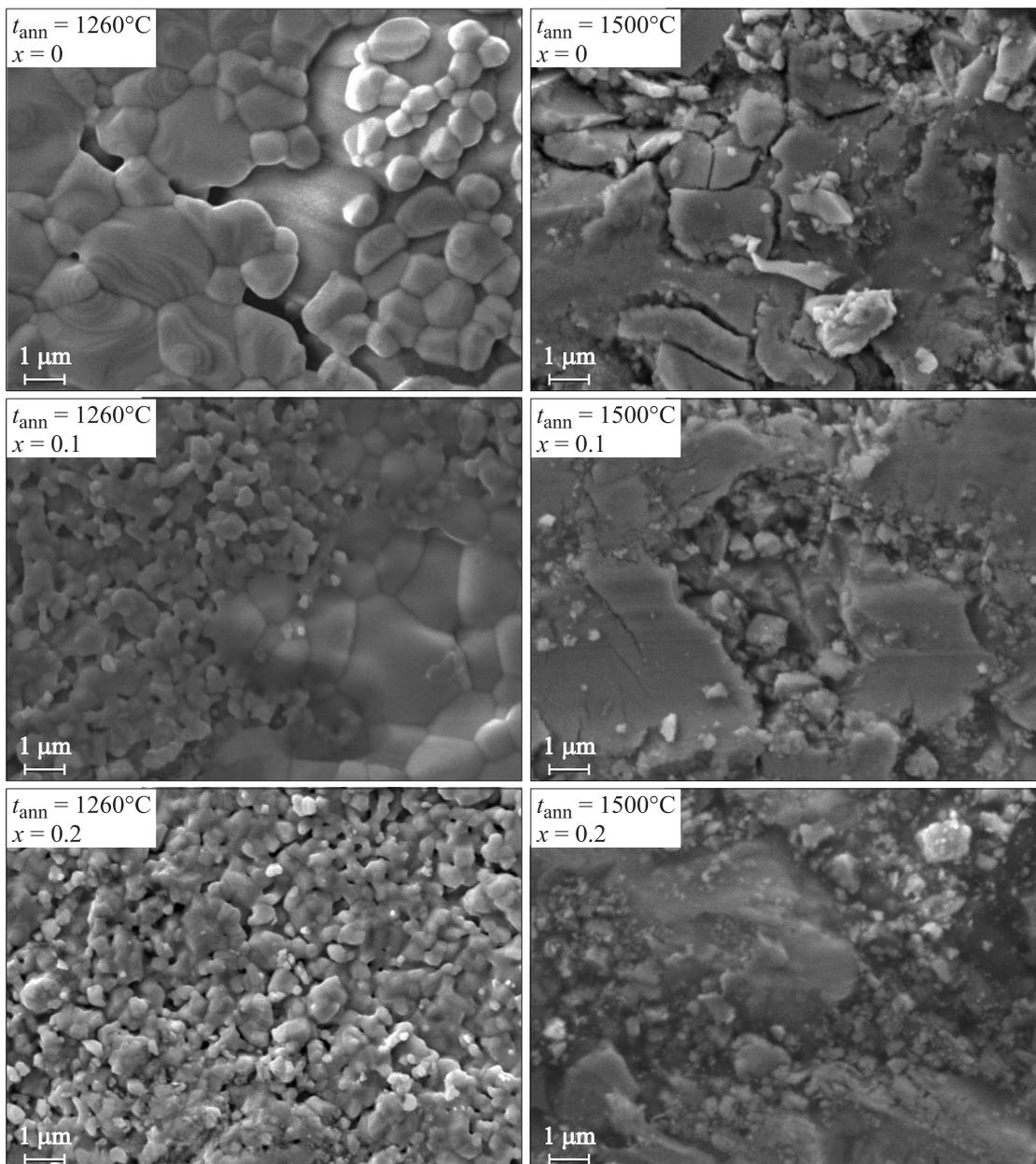


Рис. 8. Микроструктура керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$.

находящихся в доменах, и ядер, находящихся в доменных стенках. При уменьшении времени τ_{12} основной вклад в сигнал вносят ядра, находящиеся в доменных границах, а при увеличении τ_{12} — ядра, находящиеся внутри доменов [37]. Экстраполяция $\tau_{12} \rightarrow 0$ линейной зависимости амплитуды сигнала от ядер, находящихся внутри доменов ($\tau_{12} \geq 3.5 \mu\text{s}$), показывает тенденцию влияния концентрации ниобия на содержание ФМ-фазы (кривая 1 на рис. 6, b), максимальное содержание которой наблюдается в образцах с $x = 0.1$ и 0.15 .

Изменение резонансной частоты F_0 с ростом x соответствует уменьшению поля сверхтонкого взаимодействия $H_{\text{HF1}} = F_0/\gamma_{\text{Mn}}$ ($\gamma_{\text{Mn}} = 1055.45 \text{ (с} \cdot \text{Oe)}^{-1}$ — ядерное гиромагнитное отношение ^{55}Mn [38]) на ядрах

марганца от $H_{\text{HF1}} = 354.5 \text{ kOe}$ ($x = 0$) до 353.7 ($x = 0.1$), 353.0 ($x = 0.15$), 352.5 ($x = 0.2$) и 352.2 kOe ($x = 0.3$).

Влияние ниобия на магнитную неоднородность иллюстрирует кривая 3 на рис. 6, b, характеризующая концентрационную зависимость $\Delta F_{1/2}(x)$. Исходя из этой зависимости можно сделать вывод об уменьшении доли ФМ-фазы за счет увеличения магнитной неоднородности при росте концентрации ниобия.

3.4. Магниторезистивные свойства и фазовые диаграммы. Поскольку редкоземельные манганиты представляют повышенный интерес в связи с КМР-эффектом, на рис. 7 приведены температурные зависимости магниторезистивного (МР) эффекта для образцов с $t_{\text{ann}} = 1260$ и 1500°C .

Вблизи температур фазовых переходов T_{ms} и T_C наблюдается слабовыраженный МР-эффект, температура пика T_P которого понижается с ростом x , а величина МР-эффекта увеличивается (рис. 7 и таблица). Так, для образцов с $t_{ann} = 1260^\circ\text{C}$ температура T_P понижается от 350 К ($x = 0$) до 300 К ($x = 0.1$), 290 К ($x = 0.2$) и 270 К ($x = 0.3$). Величина МР-эффекта при T_P повышается от 3.5% ($x = 0$) до 5.0% ($x = 0.1$), 6.0% ($x = 0.2$) и 7.5% ($x = 0.3$). Для образцов с $t_{ann} = 1500^\circ\text{C}$ T_P значительно ниже: 150 К ($x = 0$), 100 К ($x = 0.1$), а величина МР-эффекта несколько выше — 5% ($x = 0$) и 9.2% ($x = 0.1$). Наряду с МР-эффектом, наблюдаемым вблизи температуры Кюри и обусловленным рассеянием спинового транспорта на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры, в низкотемпературной области ($T \sim 100$ К) в керамических образцах реализуется другой тип МР-эффекта, связанный с тунелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах [39]. Величина этого эффекта заметно выше (\sim в 2 раза) в образцах, спеченных при 1260°C , имеющих меньший размер кристаллитов. Поскольку этот эффект связан с кристаллитной структурой, заслуживает внимания его сопоставление с размером и однородностью кристаллитов, определенных с помощью СЭМ (рис. 8).

Наиболее характерная микроструктура образцов с $x = 0, 0.1$ и 0.2 для температур спекания $t_{ann} = 1260$ и 1500°C , полученная методом СЭМ, приведена на рис. 8, а средний размер кристаллитов D — в таблице. Образцы с $t_{ann} = 1260^\circ\text{C}$, для которых характерна меньшая дефектность перовскитовой структуры, обладают более совершенной кристаллитной структурой. Наблюдаемые два типа размера кристаллитов, возможно, обусловлены механизмом перовскитообразования [40], когда формирование перовскитовой фазы происходит на основе энергетически и термически более устойчивых оксидов (в нашем случае La_2O_3 и SrO) с большими ионными радиусами при повышенной диффузионной подвижности меньших разновалентных ионов Mn.

Повышение температуры спекания приводит к увеличению размера кристаллитов. Так, для $x = 0$ усредненный размер кристаллитов увеличивается от $D = 1.35 \mu\text{m}$ ($t_{ann} = 1260^\circ\text{C}$) до $2.0 \mu\text{m}$ ($t_{ann} = 1500^\circ\text{C}$). Результаты СЭМ подтвердили рентгеноструктурные данные о наличии малых количеств ($\sim 5\%$) фазы Mn_2O_3 или Mn_3O_4 в образцах с $t_{ann} = 1260^\circ\text{C}$.

Особенностью образцов, спеченных при 1500°C , является наличие в них малых количеств примеси ионов Al^{3+} . Эта примесь при такой высокой температуре спекания ($t_{ann} = 1500^\circ\text{C}$) является результатом диффузии ионов алюминия из корундовой (Al_2O_3) подложки. Возможно, это явилось еще одной дополнительной причиной существенного понижения температур фазовых переходов T_{ms} , T_C и величины МР-эффекта, а также его отсутствия вплоть до азотных температур для образцов с $x = 0.15-0.3$, спеченных при $t_{ann} = 1500^\circ\text{C}$. Согласно результатам локального химического анализа

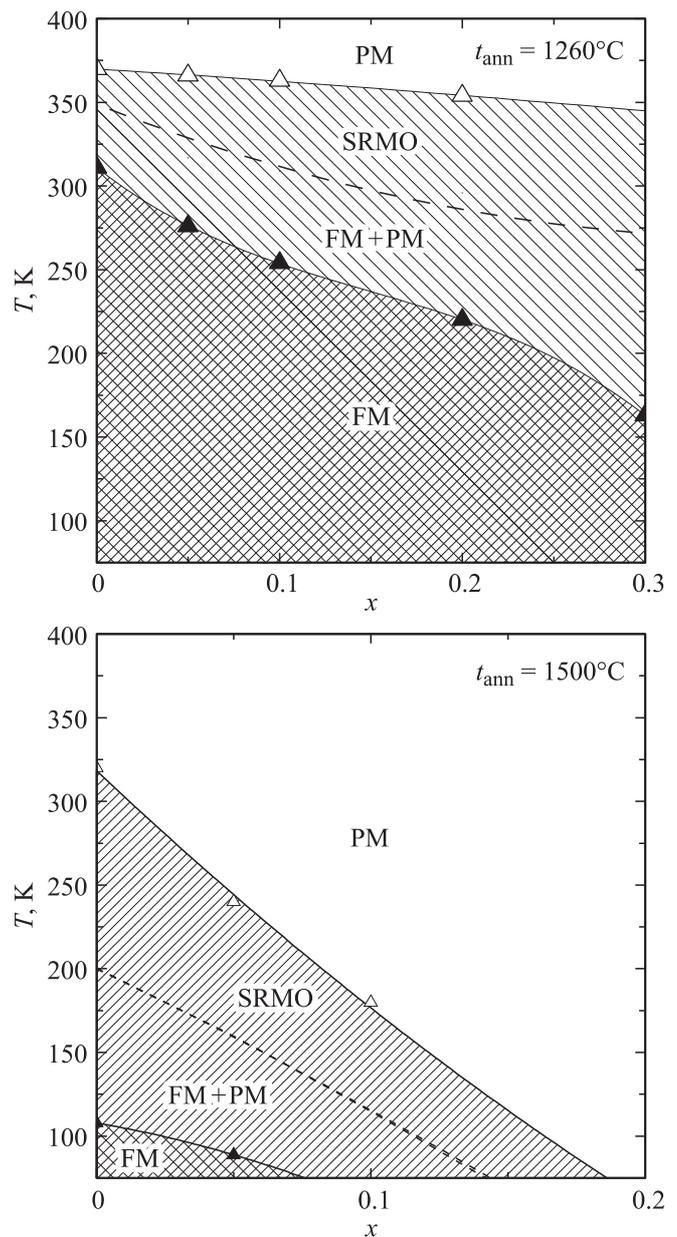


Рис. 9. Фазовые диаграммы керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ для различных температур спекания t_{ann} . PM и FM — парамагнитная и ферромагнитная фазы, SRMO — область установления ближнего магнитного порядка.

(метод СЭМ), в образцах с $t_{ann} = 1500^\circ\text{C}$ наряду с основной перовскитовой фазой присутствуют небольшие количества другой АФМ-фазы скомпенсированного ферримагнетика $\text{Mn}_{2.4}\text{Al}_{0.6}\text{O}_4$ со структурой шпинели $(\text{Mn}_{1.0}^{2+})_t[\text{Mn}_{1.4}^{3+}\text{Al}_{0.6}^{3+}]_B\text{O}_4^{2-}$, где t — тетраэдрические, B — октаэдрические позиции.

Обобщающим результатом влияния допирования Nb на структуру и функциональные свойства являются фазовые диаграммы (рис. 9), которые характеризуют сильную корреляционную взаимосвязь состава, структуры и свойств в РЗ-манганитах.

4. Заключение

На основе анализа рентгеноструктурных, резистивных, магнитных, магниторезонансных (ЯМР ^{55}Mn), магниторезистивных и электронно-микроскопических исследований влияния допирования Nb и температуры спекания на структуру и многофункциональные свойства керамических образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.3$) сделаны следующие выводы.

Замещение сверхстехиометрического марганца ионами ниобия и повышение температуры спекания приводят к росту параметра ромбоэдрической $R\bar{3}c$ перовскитовой структуры вследствие различия ионных радиусов Mn^{4+} (0.67 \AA) и замещающих ионов Nb^{5+} (0.78 \AA), а также изменения нестехиометрии и дефектности решетки. Повышение удельного сопротивления и понижение температур фазовых переходов металл-полупроводник T_{ms} и ферромагнетик-парамагнетик T_C при росте концентрации x и температуры спекания объяснены уменьшением количества более проводящей ФМ-фазы, изменениями отношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, кислородной нестехиометрии и концентрации Nb^{5+} (Nb^{3+}), а также катионных вакансий, ослабляющих высокочастотный электронный обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$.

Для спеченных при 1500°C образцов с более дефектной перовскитовой структурой вблизи коэрцитивной силы H_c наблюдается аномальный гистерезис, вызванный появлением однонаправленной обменной анизотропии на границе раздела ферромагнитной матрицы и когерентно связанного с ней антиферромагнитного кластера, образованного ионами Mn_A^{2+} , Nb_A^{3+} и анионными вакансиями. С ростом x и температуры спекания понижается температура пика T_p МР-эффекта вблизи температур фазовых переходов T_{ms} и T_C , а также повышается его величина вследствие роста наноструктурной неоднородности вакансионного и кластерного типов. Изменения низкотемпературного МР-эффекта туннельного типа коррелируют с изменениями H_c и кристаллитной структуры керамических образцов.

Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn подтверждают высокочастотный электронный обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ в магнитоупорядоченном состоянии и свидетельствуют об изменении магнитной неоднородности и валентного состояния марганца вследствие неравномерности его окружения другими ионами и дефектами.

В образцах с температурой спекания $t_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$ наряду с основной дефектной перовскитовой структурой обнаружена феррошпинельная фаза, содержащая ионы Al^{3+} , которые продифундировали из корундовой (Al_2O_3) подложки и вместе с Mn образуют малые количества ($\sim 5\%$) шпинельной фазы $(\text{Mn}_{1.0}^{2+})_i[\text{Mn}_{1.4}^{3+}\text{Al}_{0.6}^{3+}]_B\text{O}_4^{2-}$.

Фазовые диаграммы характеризуют сильную корреляционную взаимосвязь состава, структуры и магнитных, электрических и магниторезистивных свойств в редкоземельных манганитах.

Список литературы

- [1] A.S. Alexandrov, A.M. Bratkovsky. Phys. Rev. Lett. **82**, 141 (1999).
- [2] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [3] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [4] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346** 387 (2001).
- [5] S. Valencia, L. Balcells, B. Martinez, J. Fontcuberta. J. Appl. Phys. **93**, 8059 (2003).
- [6] В.П. Пащенко, М.И. Носанов, А.А. Шемяков, В.К. Прокопенко, В.Л. Дебелий, А.В. Пащенко, Е.Г. Куринный, Е.Г. Кравцов. Патент UA № 45153. Бюл. 9 (2005).
- [7] F. Yang, L. Méchin, J.-M. Routoure, B. Guillet, R.A. Chakalov. J. Appl. Phys. **99**, 024 903 (2006).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] 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).
- [11] 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).
- [12] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla. Phys. Rev. B **60**, 2998 (1999).
- [13] З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко, Н.Г. Кисель. Неорган. материалы **47**, 1122 (2011).
- [14] A.K. Neilman, Y.Y. Xue, Y.Y. Sun, R.L. Meng, Y.S. Wang, B. Lorenz, C.W. Chu, J.P. Franck, W. Chen. Phys. Rev. B **61**, 8950 (2000).
- [15] В.П. Пащенко, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.А. Шемяков, А.Г. Сильчева. ЖТФ **82**, 11, 43 (2012).
- [16] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **62**, 3834 (2000).
- [17] 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. ФТТ **51**, 1127 (2009).
- [18] P. Mandal, B. Ghosh. Phys. Rev. B **68**, 014 422 (2003).
- [19] В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, М.М. Савоста, С.И. Харцев, В.Н. Деркаченко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, А.В. Пащенко, В.П. Дьяконов, Ю. Буханцев, Г. Шимчак. ФНТ **29**, 1200 (2003).
- [20] В.П. Пащенко, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий, А.А. Шемяков, А.Г. Сильчева, Г.Г. Левченко. ЖЭТФ **141**, 572 (2012).
- [21] Л.И. Королева, Р.В. Демин, А.В. Козлов, Д.М. Заширинская, Я.М. Муковский. ЖЭТФ **131**, 85 (2007).
- [22] А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, К.Ш. Хизриев, И.К. Камилов, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков. ФТТ **53**, 2157 (2011).
- [23] О.З. Янчевский, А.И. Товстолыткин, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус. Неорган. материалы **44**, 226 (2008).
- [24] О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус, А.И. Товстолыткин, В.П. Кравчик. ФТТ **48**, 667 (2006).
- [25] M.S. Kim, J.B. Yang, Q. Cai, W.J. James, W.B. Yelon, P.E. Parris, S.K. Malik. J. Appl. Phys. **102**, 013 531 (2007).
- [26] S.K. Agarwal, N. Kumar, N. Panwar, B. Gahtori, A. Rao, P.C. Chang, Y.-K. Kuo. Solid State Commun. **150**, 684 (2010).

- [27] T.-T. Fang, M.-T. Wang. *J. Magn. Magn. Mater.* **263**, 192 (2003).
- [28] В.А. Турченко, В.П. Пашенко, В.К. Прокопенко, А.В. Пашенко, Ю.Ф. Ревенко, В.Я. Сычева, В.Д. Бахмацкий, А.И. Бажин, И.В. Жихарев. *Порошковая металлургия* **9/10**, 35 (2006).
- [29] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [30] 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).
- [31] N.F. Mott. *Adv. Phys.* **50**, 865 (2001).
- [32] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean. *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).
- [33] К.П. Белов. *УФН* **169**, 797 (1999).
- [34] В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.П. Пашенко, 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).
- [35] M.M. Savosta, P. Novak. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137 204 (2001).
- [36] Y. Kawasaki, T. Minami, Y. Kishimoto, T. Ohno, K. Zenmyo, H. Kubo, T. Nakajima, Y. Ueda. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 037 202 (2006).
- [37] А.С. Мазур. *ФТТ* **54**, 2089 (2012).
- [38] G.H. Fuller. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5**, 835 (1976).
- [39] С.В. Труханов, И.О. Троянчук, Н.В. Пушкарев, Г. Шимчак. *ЖЭТФ* **122**, 356 (2002).
- [40] В.П. Пашенко. *Неорганические материалы* **16**, 2039 (1980).