

05;12

Особенности структуры и свойств магниторезистивной керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$

© З.А. Самойленко, В.П. Пащенко, О.П. Черенков, В.К. Прокопенко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
83114 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 25 мая 2001 г. В окончательной редакции 27 августа 2001 г.)

Изучали атомный порядок и магниторезистивные параметры в керамике $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$, в которой избыточная по сравнению со стехиометрией концентрация Mn замещалась Cr с целью усиления процессов кластерообразования в твердых растворах. Показано, что в области $0.05 < y < 0.1$ структура $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ испытывает фазовый переход из частично разупорядоченного твердого раствора с ромбоэдрической решеткой ($R\bar{3}c$) в виде плоскостей дальнего и кластеров мезоскопического порядка в твердый раствор с химическим микрорасслоением его в виде плоскостей орторомбической ($Pnma$) кристаллической решетки матричной структуры и мезоскопических группировок (кластеров), когерентно связанных с матрицей, сформированных в виде фрагментов плоскостей, свойственных оксидам типа $\gamma\text{-MnO}_2$, а при $y > 0.1$ — типа Cr_2O_3 . Показано, что структурный фазовый переход обуславливает максимальные изменения магниторезистивных параметров в той же области концентраций Cr, $0.05 < y < 0.10$.

В настоящее время внимание физиков и материаловедов привлекают металлоксиды на основе манганита лантана (LaMnO_3), характеризующиеся проявлением эффекта колоссального магнитосопротивления [1]. Наиболее перспективными представляются исследования твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$), в которых при $0 \leq x \leq 0.3$ наблюдается переход от антиферромагнитного к ферромагнитному упорядочению, сопровождающийся изменением типа проводимости от полупроводникового к металлическому [2–7].

В предлагаемой работе изучали влияние ионного замещения марганца хромом, формирующего с кислородом структуру ромбоэдрического типа $R\bar{3}c$, на изменение атомного порядка в лантанидах марганца $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.2$). Ожидалось, что введение хрома будет способствовать стабилизации структуры LaSrMnCrO в ромбоэдрической фазе, поскольку ранее нами было замечено влияние типа кристаллографического строения оксидов марганца на атомный порядок синтезируемых лантанидов $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ [9].

Следует обратить внимание на концентрационный состав $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, который нестехиометричен и содержит избыточную концентрацию Mn, превышающую на 0.2 концентрацию октапозиций. Эту избыточность замещали хромом. Во внимание принималось, во-первых, соседство Cr и Mn в периодической системе элементов, во-вторых, различие их собственных магнитных моментов, равных соответственно $4\mu_B$ для Mn^{3+} и вдвое меньший, $2\mu_B$, для Cr^{3+} , и, в-третьих, возможность участия Mn^{3+} и Cr^{3+} в высокочастотном электронном обмене.

Таким образом, в исследуемых лантанидах $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ искусственно были созданы условия для влияния на магниторезистивные параметры за счет развития процессов кластерообразования в гетерогенных, но не гетерофазных твердых растворах,

как этого следует ожидать в соответствии с [8] и нашими работами [9,10]. Как видно из дифракционных картин (рис. 1), при малых концентрационных замещениях марганца хромом последний способствует стабилизации ромбоэдрической (R) структуры типа $R\bar{3}c$, затрудняя переход в орторомбическую (O) типа $Pnma$. Структурный фазовый переход (ФП) $R \rightarrow O$ сопровождается экстремальными изменениями интенсивности некогерентного рассеяния рентгеновских лучей с min при $0.05 < y < 0.1$ (рис. 2). При этом в мягкой моде структуры ромбоэдрическая фаза проявляется в виде кластеров также ромбоэдрического типа в виде фрагментов из отдельных семейств плоскостей с дефектной упаковкой, чаще всего это плоскости, образованные с участием инверсионной оси в плоскости с участием объемнодиагональных плоскостей, тогда как мягкая мода структуры фазы орторомбического типа проявляется в кластерах также орторомбического типа, представленных однако фазой бинарного состава из семейства плоскостей оксидов марганца $\gamma\text{-MnO}_2$, т.е. имеет место локальное химическое упорядочение в многокомпонентной системе. При этом Cr выявляется в виде кластеров Cr_2O_3 при высокой степени замещения марганца хромом ($y = 0.2$).

Об изменениях в структуре многокомпонентного твердого раствора, связанных с развитием процесса химического вида упорядочения его, свидетельствует усиление интенсивности диффузного рассеяния в малых углах ($\Theta < 20^\circ$) дифракции с ростом концентрации Cr в образцах: высокая интенсивность малоуглового диффузного рассеяния на дифрактограммах от образцов с $y = 0.05$ и 0.1 (кривые на рис. 1, *b, c*), но слабая — $y = 0$ и 0.2 (кривые на рис. 1, *a, d*). Усиление интенсивности диффузного рассеяния в малых углах характерно для фазового перехода II рода [8], каковым в данной группе образцов является упорядочение твердого раствора типа химического микрорасслоения. Результатом это-

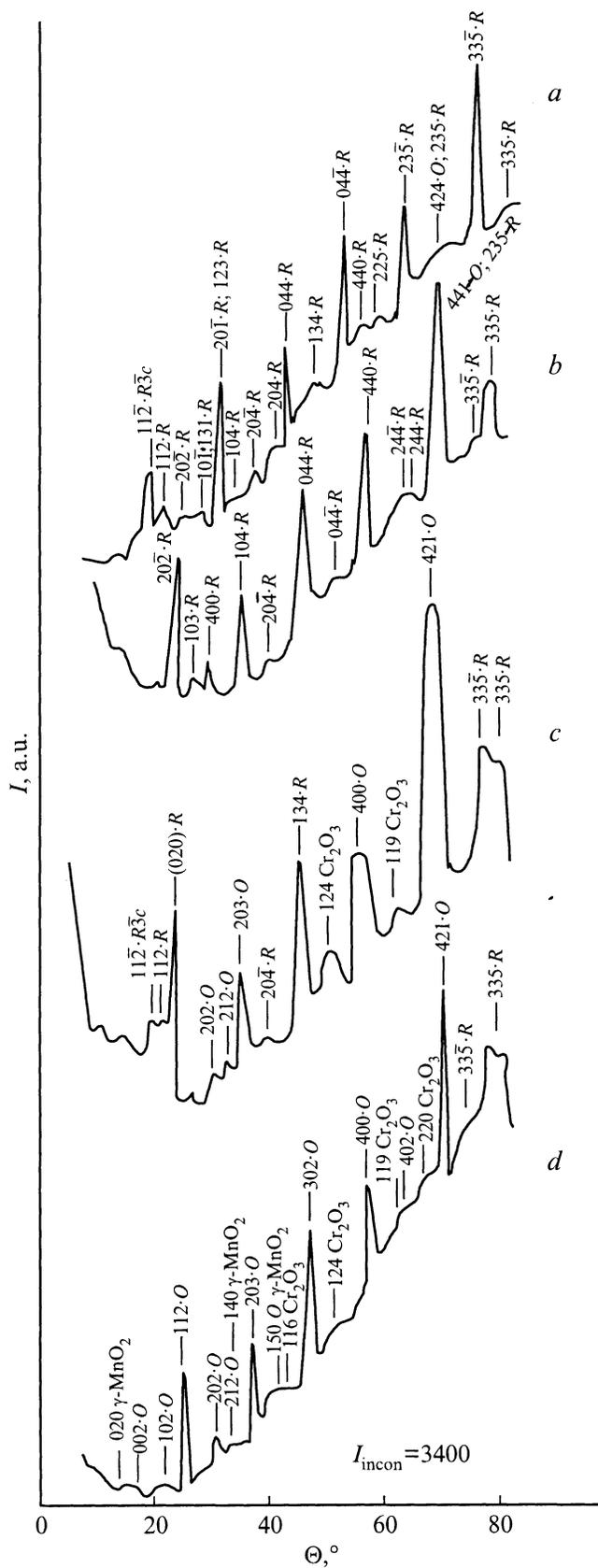


Рис. 1. Дифракционные картины от образцов у: $a - 0$, $b - 0.05$, $c - 0.1$, $d - 0.2$.

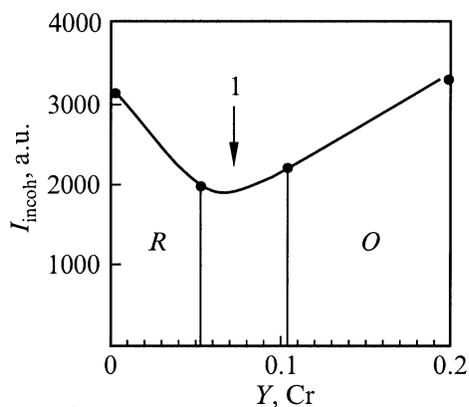


Рис. 2. Интенсивность некогерентного рассеяния рентгеновских лучей образцами в зависимости от y . 1 — ФП: $R \rightarrow O$.

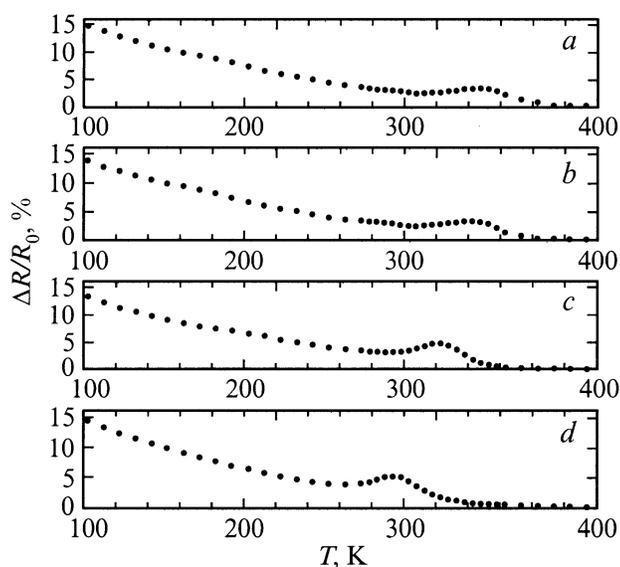


Рис. 3. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта образцов $a-d$ — то же, что и на рис. 1.

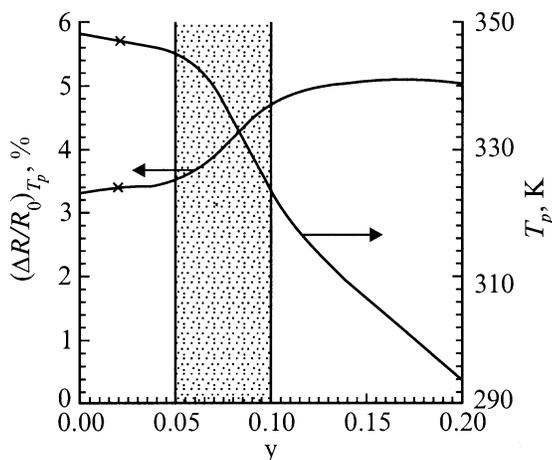


Рис. 4. Зависимость температуры пика магниторезистивности и максимальных значений $\Delta R/R_0$ от y .

Транспортные свойства керамических образцов

y	$T_{R_{\max}}$, К	$R_{\max}/R(273\text{ К})$
0	367	1.45
0.02	365	1.42
0.05	362	1.40
0.1	334	1.38
0.2	302	1.20

го процесса является формирование концентрационной неоднородности распределения компонентов в объеме твердых растворов с образованием термодинамически устойчивых мезоскопических группировок (кластеров) квазибинарного состава, когерентно связанных с матричной структурой. При этом каждый вид кластеров в многокомпонентном твердом растворе состоит из ионов только одного из всего набора элементов катионной группы и анионов кислорода (рис. 1).

При всех исследуемых концентрациях хрома до температуры максимального значения сопротивления $T(R_{\max})$ наблюдается металлический тип проводимости (рис. 3). Выше $T(R_{\max})$ происходит переход в полупроводниковый характер проводимости. Изменения температуры фазовых переходов при увеличении y от 0 до 0.2 происходит в интервале 370–300 К. Максимальное значение относительного сопротивления ($R_{\max}/R(273\text{ К})$), пронормированного к сопротивлению образца при 273 К, уменьшается с ростом концентрации ионов хрома (см. таблицу).

Магниторезистивный эффект ($\Delta R/R_0 = (R_0 - R_H)/R_0$), измеренный в магнитном поле $H = 5\text{ кЭ}$, представлен на рис. 3. С повышением концентрации Cr наблюдается монотонное уменьшение температуры пика магниторезистивности (T_p), как и для температуры максимума сопротивления (см. таблицу). При этом магниторезистивный эффект в T_p возрастает и при $y = 0.2$ увеличивается примерно на 50%. В соответствии с экспериментальными результатами, представленными на рис. 4, видно, что с увеличением концентрации ионов хрома в манганит-лантан-стронциевых оксидах пик магниторезистивности увеличивается, а T_p понижается. Область наиболее сильных изменений этих параметров приходится на образцы с $0.05 < y < 0.1$, а зависимости $\Delta R/R_0 = f(y)$ и $T_p = f(y)$ имеют общую точку пересечения вблизи $y = 0.085$. Данный результат коррелирует с характером структурных изменений (рис. 1 и 2), для которых имеет место переход ромбоэдрической фазы в орторомбическую при том же концентрационном составе.

Выводы

Выявленный нами структурный фазовый переход $R \rightarrow O$ в $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{O}_3$ в области $0.05 < y < 0.1$ и результаты исследований магниторезистивных параметров свидетельствуют о том, что изменение магнитных свойств в исследуемой системе обусловлено

существенным перестраиванием атомной структуры. Концентрационный объем ферромагнитной фазы с ромбоэдрической решеткой $R\bar{3}c$ при увеличении содержания хрома в LaSrMnCrO постепенно заменяется антиферромагнитной фазой с орторомбической решеткой $Rnma$. Имеет место ситуация, известная как двухфазная магнитная структура в виде "диамагнитных капель в ферромагнитной среде", переходящая в структурное состояние в виде "ферромагнитных капель в диамагнитной среде" [1]. Вблизи такого структурного магнитного и резистивного переходов наблюдается максимум магнитосопротивления. С увеличением содержания хрома увеличивается магниторезистивный эффект и уменьшается температура фазовых переходов в исследуемых твердых растворах $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$.

Список литературы

- [1] *Нагаев Э.И.* // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 833–858.
- [2] *Hwang H.Y., Cheong S.-W., Radaelli P.G.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75. N 5. P. 914–917.
- [3] *de Brion S., Chouteau G., Leday P.* // Chech. J. Phys. Rev. B. 1996. Vol. 46. P. 2123–2124.
- [4] *Mitchell J.F., Argyrion D.N., Petter C.D.* et al. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 6172–6183.
- [5] *Urushibara A., Moritomo Y., Arima T.* et al. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. N 20. P. 103–109.
- [6] *Tokura Y., Tomioka Y., Kuwahara H.* et al. // J. Appl. Phys. B. 1996. Vol. 79. N 8. P. 5288–5292.
- [7] *Anane A., Dupas C., Dang K.Le.* et al. // J. Phys. 1995. Vol. 7. P. 7015–7021.
- [8] *Кривоглаз М.А.* // Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов. Сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1988. С. 3–39.
- [9] *Пащенко П.В., Харцев С.И., Черенков О.П.* и др. // Неорган. материалы. 1999. Vol. 35. № 12. С. 1509–1516.
- [10] *Pashchenko V.P., Shemyakov A.A., Prokopenko V.K.* et al. // J. MMM. 2000. Vol. 220. P. 52–58.