

05

Структурная и магнитная неоднородность, фазовые переходы, магниторезонансные и магниторезистивные свойства $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($x = 0-0.6$)

© А.В. Пащенко¹, В.П. Пащенко^{1,2}, В.К. Прокопенко¹, Ю.Ф. Ревенко¹, А.С. Мазур¹, В.А. Турченко¹, В.Я. Сычева¹, В.В. Бурховецкий¹, А.Г. Сильчева³, Г.Г. Левченко¹

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 1 августа 2012 г.)

Рентгеноструктурным, резистивным, магнитными (χ_{ac} , ^{55}Mn ЯМР), микроскопическим и магниторезистивным методами исследованы керамические образцы $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($x = 0-0.6$). Обнаружено, что с ростом x происходит переход от ромбоэдрической $R\bar{3}c$ ($x = 0-0.3$) к орторомбической $Pbnm$ ($x = 0.4-0.6$) перовскитовой структуре. Показано, что реальная перовскитовая структура содержит анионные и катионные вакансии, концентрации которых повышаются с ростом x . Понижение температур фазовых переходов металл–диэлектрик T_{mi} и ферромагнетик–парамагнетик T_c с ростом x коррелирует с повышением концентрации вакансий, ослабляющих высокочастотный электронный обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Для составов с $x = 0, 0.1$, когда решетка содержит кроме вакансий и наноструктурные кластеры с Mn^{2+} в А-позициях, наблюдается аномальный гистерезис. Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn свидетельствуют о высокочастотном электронном обмене $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ в В-позициях и неоднородности их окружения другими ионами (La^{2+} , Pr^{3+} , Sr^{2+}) и вакансиями. Фазовая диаграмма указывает на сильную корреляцию между составом, дефектностью перовскитовой структуры, температурами фазовых переходов T_{mi} , T_c и магниторезистивными свойствами.

1. Введение

Среди редкоземельных (РЗ) манганитов с дискуссионной природой колоссального магниторезистивного (MR) эффекта [1–4] и реальной перспективой его практического применения [5–7] наиболее интересны La- и Pr-манганиты, допированные Sr [8,9] и содержащие сверхстехиометрический марганец [10,11]. Для таких РЗ-манганитов характерны сравнительно высокие температуры ($T \sim 300$ К) фазовых переходов металл–диэлектрик (T_{mi}) и ферромагнетик–парамагнетик (T_c), вблизи которых (при T_p) наблюдается MR-эффект. Сверхстехиометрический марганец, растворяясь в перовскитовой структуре, повышает ее дефектность вакансионного типа и образует наноструктурные кластеры [11,12], которые существенно повышают MR-эффект [12,13].

Температуры фазовых переходов T_{mi} и T_c для La- и Pr-манганитов заметно различаются. Так, для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ $T_c = 365$ К [8,14], а для $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ $T_c = 260$ К [15]. В фазовых переходах и магниторезистивном эффекте важную роль играет дефектность перовскитовой структуры вакансионного и наноструктурного кластерного типов [12,16]. Такая дефектность зависит от кислородной нестехиометрии и способности ионов (прежде всего ионов марганца, образующих суперпозицию $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$) изменять свою

валентность [17,18]. Изменения валентности и содержания кислорода (согласно фазовой диаграмме Mn–O) в процессах синтеза, спекания и охлаждения приводят к изменению дефектности структуры и свойств РЗ-манганитоперовскитов. При таких циклических изменениях зарядовых состояний ионов марганца и содержания кислорода происходит отклонение от стехиометрии и накачка дефектности в перовскитовой структуре. Так, при высоких температурах образуются анионные вакансии ($V^{(a)}$), а при охлаждении — катионные вакансии ($V^{(c)}$). В отличие от стабильности валентности La^{3+} валентность ионов Pr в манганитоперовскитах может изменяться: $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$. Это приводит к дополнительной накачке дефектности перовскитовой структуры и изменению локальных состояний ионов Mn и физических свойств редкоземельных манганитов. Поэтому представляет интерес установление закономерностей влияния замещений La^{3+} ионами Pr на структуру, магнитные, резистивные и магниторезистивные свойства РЗ-манганитов, содержащих сверхстехиометрический Mn, с использованием различных методов, в том числе и такого локального, как ЯМР ^{55}Mn [19–21].

2. Методы получения и исследования

Керамические образцы получали из порошковых смесей $\text{La}(\text{OH})_3$, Mn_3O_4 , Pr_6O_{11} , SrCO_3 марок чда по-

сле трехстадийного твердофазного синтеза (20 h) при температурах 900, 1000, 1100°C с последующим измельчением, прессованием и спеканием при 1200°C (20 h) и 1400°C (3.5 h) в режиме медленного нагрева и охлаждения. Получены и исследованы образцы семи составов: $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$.

При исследованиях использовались следующие методы: рентгеноструктурный в $\text{CuK}\alpha$ -излучении на установке ДРОН-2, термогравиметрический, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) на электронном микроскопе JSM-6490LV (Япония), четырехзондовый резистивный на постоянном токе в интервале $T = 77\text{--}400\text{ K}$, измерение дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} при частоте $\nu = 600\text{ Hz}$ модуляционного поля $h_{ac} = 0.1\text{ Oe}$ с пересчетом на абсолютную дифференциальную магнитную восприимчивость $4\pi N\chi_{ac}$ и ее температурную (77–400 K) и полевую ($H = 0\text{--}0.5\text{ kOe}$) зависимости, ЯМР ^{55}Mn (метод „спин-эхо“) при 77 K, магниторезистивный $\text{MR} = \Delta\rho/\rho = (\rho - \rho_0)/\rho$ при $H = 0$ и 5 kOe в интервале 77–400 K.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные свойства. Согласно рентгеноструктурным данным, однофазные образцы с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ содержали ромбоэдрическую ($R\bar{3}c$), а с $x = 0.4, 0.5, 0.6$ — орторомбическую ($Pbnm$) перовскитовую структуру. С ростом x параметр ромбоэдрической структуры уменьшался от $a = 7.764\text{ \AA}$ ($x = 0$) до 7.753 \AA ($x = 0.1$), 7.749 \AA ($x = 0.2$) и 7.747 \AA ($x = 0.3$). Степень ромбоэдрического искажения, характеризуемая отклонением угла α от 90° , увеличивалась с x от $\alpha = 90.21^\circ$ ($x = 0$) до 90.23° ($x = 0.1$) и 90.25° ($x = 0.2$). Дальнейшее повышение содержания Pr приводит к смене типа перовскитовой структуры от ромбоэдрической $R\bar{3}c$ к орторомбической $Pbnm$ с менее существенным уменьшением параметров a, b, c . Изменение объема элементарной ячейки (V), приведенной к одинаковому количеству ионов, характеризует рис. 1. Уменьшение a и V при росте x обусловлено уменьшением ионного радиуса при замещении La^{3+} ($r = 1.50\text{ \AA}$) Pr^{3+} ($r = 1.32\text{ \AA}$) [22].

Для составов с ромбоэдрической структурой ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) наблюдается монотонное уменьшение V , для орторомбической структуры ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) такое уменьшение менее заметно. При одинаковом характере изменения V, a и r для идеальной перовскитовой структуры нами были обнаружены существенные расхождения между величинами относительных концентрационных изменений $\Delta a/a_0(\Delta V/V_0)$ и $\Delta r/r_0$. Причиной таких расхождений величин $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$ могла быть неучтенная дефектность перовскитовой структуры и связанное с ней нарушение равномерного распределения ионов. Уменьшение этих расхождений получено при учете дефектности перовскитовой решетки, рассчитанной по ранее установленному механиз-

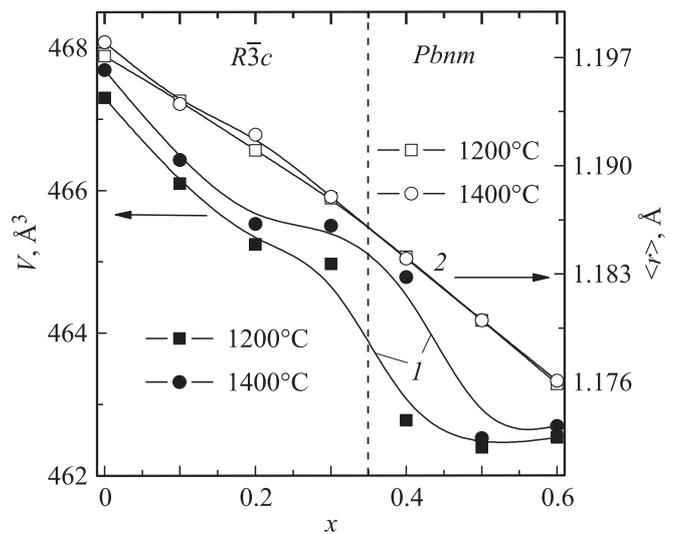


Рис. 1. Концентрационные зависимости объема элементарной ячейки (1) и среднего ионного радиуса (2) редкоземельных манганитоперовскитов $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$, спеченных при 1200 и 1400°C.

му дефектообразования [23,24]. Этот механизм основан на суперпозиции разновалентных ионов марганца $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}_{0.5}^{3+} + \text{Mn}_{0.25}^{4+} + \text{Mn}_{0.25}^{2+}$, цикличности изменений их валентностей и содержания кислорода, когда, согласно фазовой диаграмме Mn–O, при нагреве происходит переход $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ с образованием анионных ($V^{(a)}$) вакансий, а при охлаждении — $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ с образованием катионных ($V^{(c)}$) вакансий. С учетом такого механизма дефектообразования нами были определены молярные формулы реальной перовскитовой структуры, приведенные в таблице. При этом учитывалась возможность дополнительного вклада в дефектообразование также циклических изменений (в процессе получения образцов) валентностей $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ с 20% вкладом в электронейтральность анионных вакансий. При расчетах учитывались также кристаллохимические особенности перовскитовой структуры, принцип электронейтральности элементарной ячейки и молярных формул. Сопоставление изображенных на рис. 1 концентрационных изменений объема элементарной ячейки (кривые 1) и среднего ионного радиуса (кривые 2) свидетельствует о хорошей корреляции этих величин.

Согласно данным таблицы, реальная перовскитовая структура содержит разновалентные ионы марганца, анионные и катионные вакансии. Часть сверхстехиометрического марганца при $x = 0\text{--}0.1$ находится в деформированных A-позициях в виде наноструктурных кластеров, химический состав которых близок к Mn_3O_4 (или Mn_2O_3) с суперпозицией $\text{Mn}^{4+}\text{Mn}_2^{2+}\text{O}_4^{2-}$ с анионными (вблизи Mn^{2+}) и катионными (вблизи Mn^{4+}) вакансиями. Магнетизм таких кластеров проявляется ниже 45 K [25]. Наличие Mn^{2+} в редкоземельных перовскитах наблюдали методами ЯМР ^{55}Mn при 4.2 K в [26] и резонансной фотоэмиссии в [27]. Правомочность и

Молярные формулы дефектной наноструктурированной перовскитовой структуры и ее средний ионный радиус для керамических образцов $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$, спеченных при 1200 и 1400 °С

x	$t_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	Молярные формулы дефектной перовскитной структуры	$\bar{r}, \text{Å}$
0	1200	$\{\text{La}_{0.56}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.03}^{2+})_{\text{cl}}V_{0.13}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}]_B\text{O}_{2.80}^{2-}V_{0.20}^{(a)}$	1.197
	1400	$\{\text{La}_{0.56}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.02}^{2+})_{\text{cl}}V_{0.14}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}]_B\text{O}_{2.79}^{2-}V_{0.21}^{(a)}$	1.198
0.1	1200	$\{\text{La}_{0.47}^{3+}\text{Pr}_{0.09}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.02}^{2+})_{\text{cl}}V_{0.14}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}]_B\text{O}_{2.78}^{2-}V_{0.22}^{(a)}$	1.194
	1400	$\{\text{La}_{0.46}^{3+}\text{Pr}_{0.09}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.02}^{2+})_{\text{cl}}V_{0.15}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}]_B\text{O}_{2.77}^{2-}V_{0.23}^{(a)}$	1.194
0.2	1200	$\{\text{La}_{0.37}^{3+}\text{Pr}_{0.18}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.01}^{2+})_{\text{cl}}V_{0.16}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}]_B\text{O}_{2.76}^{2-}V_{0.24}^{(a)}$	1.191
	1400	$\{\text{La}_{0.57}^{3+}\text{Pr}_{0.18}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}V_{0.17}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.72}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}]_B\text{O}_{2.75}^{2-}V_{0.25}^{(a)}$	1.192
0.3	1200	$\{\text{La}_{0.275}^{3+}\text{Pr}_{0.275}^{3+}\text{Sr}_{0.275}^{2+}V_{0.175}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.72}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}]_B\text{O}_{2.74}^{2-}V_{0.26}^{(a)}$	1.187
	1400	$\{\text{La}_{0.27}^{3+}\text{Pr}_{0.27}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.73}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}]_B\text{O}_{2.72}^{2-}V_{0.28}^{(a)}$	1.188
0.4	1200	$\{\text{La}_{0.18}^{3+}\text{Pr}_{0.36}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.72}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}V_{0.19}^{(c)}]_B\text{O}_{2.70}^{2-}V_{0.30}^{(a)}$	1.184
	1400	$\{\text{La}_{0.18}^{3+}\text{Pr}_{0.36}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}V_{0.02}^{(c)}]_B\text{O}_{2.68}^{2-}V_{0.32}^{(a)}$	1.184
0.5	1200	$\{\text{La}_{0.09}^{3+}\text{Pr}_{0.45}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}V_{0.02}^{(c)}]_B\text{O}_{2.69}^{2-}V_{0.31}^{(a)}$	1.180
	1400	$\{\text{La}_{0.09}^{3+}\text{Pr}_{0.44}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}V_{0.20}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.70}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}V_{0.03}^{(c)}]_B\text{O}_{2.66}^{2-}V_{0.34}^{(a)}$	1.180
0.6	1200	$\{\text{Pr}_{0.54}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.70}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}V_{0.03}^{(c)}]_B\text{O}_{2.67}^{2-}V_{0.33}^{(a)}$	1.175
	1400	$\{\text{Pr}_{0.52}^{3+}\text{Sr}_{0.26}^{2+}V_{0.22}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.70}^{3+}\text{Mn}_{0.26}^{4+}V_{0.04}^{(c)}]_B\text{O}_{2.61}^{2-}V_{0.39}^{(a)}$	1.176

достоверность такой дефектности перовскитовой структуры подтверждает удовлетворительное согласование концентрационных изменений a и \bar{r} , определенное по молярным формулам (см. таблицу и рис. 1). Из этих данных видно, что по мере замещения La^{3+} ионами Pr (x) происходит изменение не только типа перовскитовой структуры, но и ее дефектности. Заслуживает внимания то, что в ромбоэдрической структуре при $x = 0-0.3$ катионные вакансии присутствуют только в A -подрешетке, а в орторомбической ($Pbnm$) при $x = 0.4-0.6$ — и в B -позициях. Наноструктурная кластеризация, связанная с расположением Mn^{2+} в A -позициях, характерна только для малой степени замещения ионами Pr^{3+} (x), когда ромбоэдрическая решетка содержит меньшую концентрацию вакансий. Необходимо полагать, что структурные изменения, в том числе и дефектность перовскитовой решетки, должны влиять на транспортные, магнитные и магниторезистивные свойства редкоземельных манганитов.

3.2. Резистивные свойства. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ , приведенные на рис. 2, свидетельствуют о наличии фазового перехода металл-диэлектрик (T_{mi}) для всех составов $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$. Температура T_{mi} с ростом x уменьшается от 355 К ($x = 0$) до 330 К ($x = 0.4$) и 300 К ($x = 0.6$). Максимальные значения ρ при T_{mi} характерны для двух крайних составов с $x = 0$ ($\rho = 90 \Omega \cdot \text{mm}$) и $x = 0.6$ ($\rho = 18 \Omega \cdot \text{mm}$). Минимальными значениями $\rho = 10-16 \Omega \cdot \text{mm}$ обладают образцы средних составов. При меньшей степени замещения ($x = 0-0.3$) четкой корреляции величины ρ с x не наблюдается. Для орторомбической структуры ($x = 0.4-0.6$) увеличение ρ

с повышением x мы объясняем ростом концентрации вакансий, ослабляющих высокочастотный электронный обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ через кислород.

Важной характеристикой является энергия активации (E_a), рассчитанная для диффузионного перескокового механизма [28] по уравнению $\rho = \rho_0 T \exp(E_a/kT)$, из которого следует слабое увеличение E_a по мере замещения ионами Pr в интервале $x = 0-0.4$ от

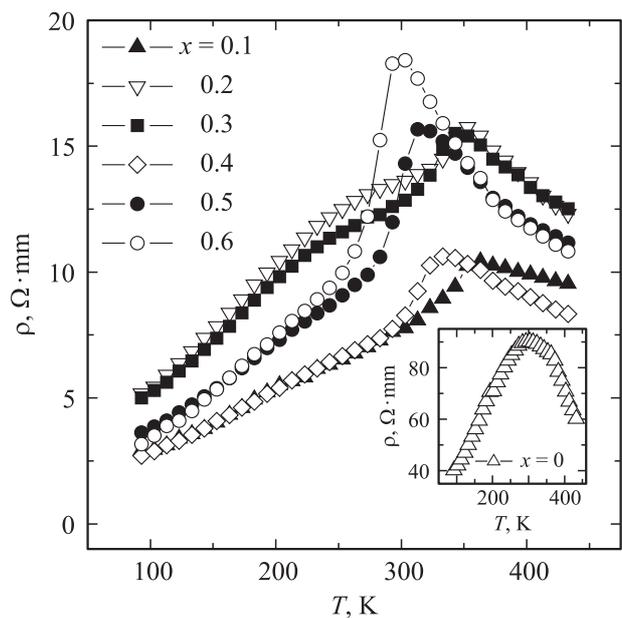


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$).

$E_a = 53$ до 73 meV ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$) и от 94 до 115 meV ($t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$). Изменение E_a при росте x и температуры спекания мы объясняем повышением концентрации вакансий, ослабляющих электронный высокочастотный обмен (через ионы кислорода) между ионами $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ в B -позициях [29].

3.3. Магнитные свойства и ЯМР ^{55}Mn . Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{\text{ac}}$ (с учетом размагничивающего фактора и намагниченности эталонного Ni) иллюстрирует рис. 3. С ростом x температура фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик T_c , определенная по пику χ_{max} и χ_{min} (переходу в парамагнитное состояние), понижается от 350 – 375 K ($x = 0$) до 345 – 375 K ($x = 0.1$), 330 – 365 K ($x = 0.2$), 320 – 360 K ($x = 0.3$), 300 – 350 K ($x = 0.4$), 280 – 330 K ($x = 0.5$) и 255 – 305 K ($x = 0.6$). Определенная по перегибу $\chi_{\text{ac}}(T)$ величина T_c соответственно понижается от 365 K ($x = 0$) до 316 K ($x = 0.4$) и 284 K ($x = 0.6$). Значения T_c для $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ и $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ близки к таковым для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [14] и $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [15]. Заслуживает внимания размытие фазового перехода ΔT_c , т.е. магнитная неоднородность, которая увеличивается с ростом x для ромбоэдрической фазы от $\Delta T_c = 25$ K ($x = 0$) до 30 K ($x = 0.1$), 35 K ($x = 0.2$) и 40 K ($x = 0.3$). Величина ферромагнитной (FM) составляющей, определенная по максимуму $4\pi N\chi_{\text{ac}}$, уменьшается с ростом x (кривая 1 на вставке к рис. 3) от 88% ($x = 0$) до 83% ($x = 0.1$), 75% ($x = 0.2$), 70% ($x = 0.3$), 57% ($x = 0.4$), 48% ($x = 0.5$) и 45% ($x = 0.6$). Аналогичный характер концентрационной зависимости FM-составляющей наблюдается и при 77 K (кривая 2). Уменьшение

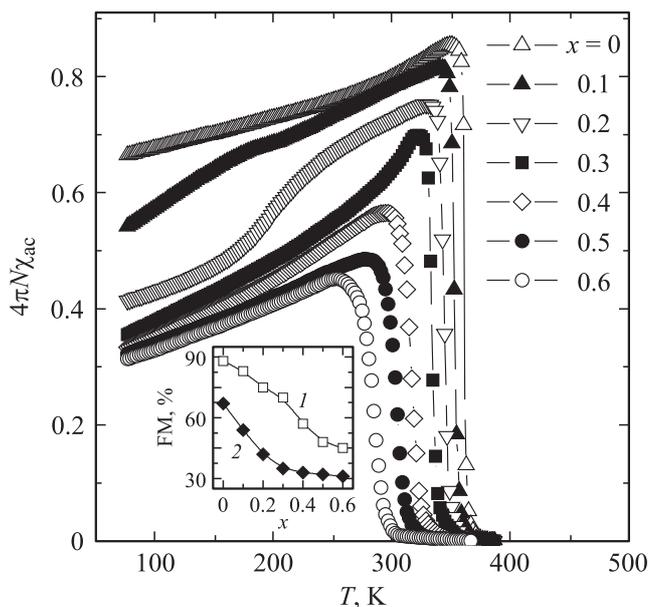


Рис. 3. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$. На вставке концентрационные зависимости FM-составляющей: 1 — при T_c , 2 — при 77 K.

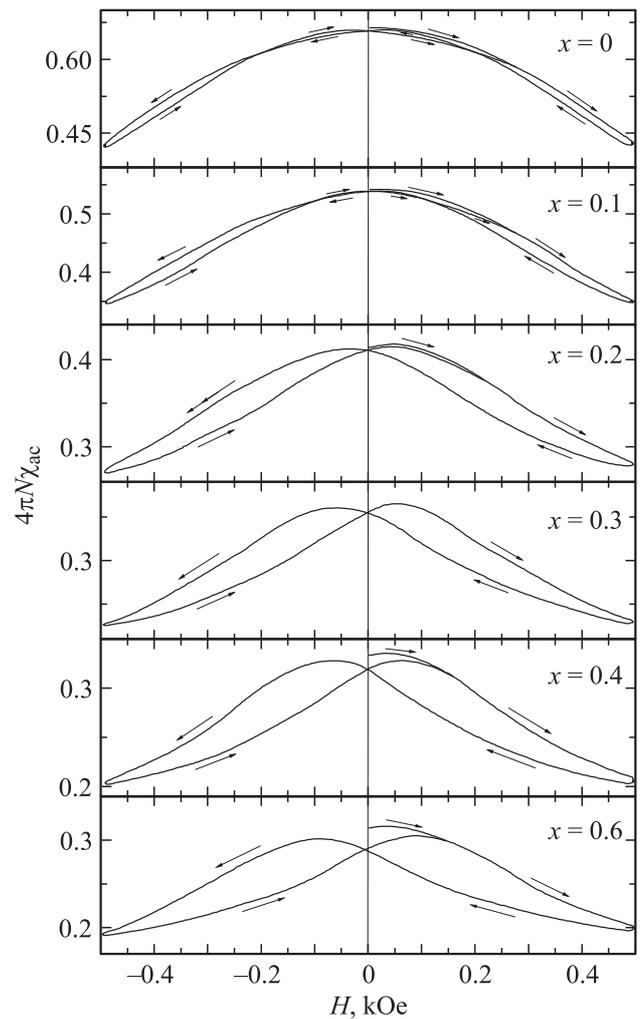


Рис. 4. Полевые зависимости (магнитный гистерезис) абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости при 77 K в слабых полях.

FM-составляющей с ростом x мы объясняем двумя факторами: увеличением количества антиферромагнитной составляющей и ослаблением магнетизма основной ферромагнитной перовскитовой структуры вследствие повышения концентрации вакансий (см. таблицу). Представляет интерес наличие труднообъяснимого для $x = 0.2$ дополнительного перегиба в интервале 200 – 250 K на температурной зависимости $4\pi N\chi_{\text{ac}}$. Такой перегиб наблюдался и на температурной зависимости ρ образцов, спеченных как при 1200°C , так и при 1400°C . Этот перегиб, возможно, связан с нарушением монотонного уменьшения содержания кислорода и соответственно относительной убыли массы образцов $\Delta m/m_0$ при их спекании. Предполагаемой причиной этого могло быть частичное появление Pr^{4+} или особенность кристаллитной структуры, которая проявилась в минимальных размерах (0.1 и $0.2 \mu\text{m}$) кристаллитов, определенных СЭМ.

Подтверждением сосуществования ферро- и антиферромагнитных фаз является полевая зависимость $4\pi N\chi_{\text{ac}}$

с проявлением аномального гистерезиса в интервале $H = 0-0.5$ кОе (рис. 4). Так, для составов с $x = 0$ и 0.1 наблюдается аномальный магнитный гистерезис, связанный с однонаправленной обменной анизотропией взаимодействия между магнитными моментами ферромагнитной матрицы и антиферромагнитного кластера. Такой аномальный гистерезис ранее наблюдали в кобальтитах [30], ферритах [31], а позже в манганитах [32]. Для составов с $x = 0.2-0.6$, когда решетка имеет более высокую концентрацию вакансий и уже не содержит наноструктурных кластеров с Mn^{2+} в А-позициях (см. таблицу), аномальный гистерезис исчезает.

Заслуживают внимания концентрационные изменения характера и величины коэрцитивной силы H_c (рис. 5). Видно, что H_c изменяется при переходе от аномального гистерезиса с отрицательным $H_c = -50$ Ое ($x = 0$) и -30 Ое ($x = 0.1$) к нормальному гистерезису с $H_c = +50$ Ое ($x = 0.2$), $+60$ Ое ($x = 0.3$), $+75$ Ое ($x = 0.4$) и $+100$ Ое ($x = 0.6$) для $t_{ann} = 1200^\circ\text{C}$. Для $t_{ann} = 1400^\circ\text{C}$ характер концентрационных изменений подобен: $H_c = -50$ Ое ($x = 0$), 0 Ое ($x = 0.1$), $+35$ Ое ($x = 0.2$), $+45$ Ое ($x = 0.3$), $+60$ Ое ($x = 0.5$) и $+70$ Ое ($x = 0.6$). Меньшие значения H_c для более высокой температуры спекания связаны с большими размерами кристаллитов. Увеличение H_c коррелирует с повышением дефектности перовскитовой структуры и магнитной неоднородности (ΔT_c) (рис. 5).

Выяснению локального магнитного и зарядового состояния ионов Mn и их неоднородности способствуют исследования ЯМР ^{55}Mn (спектры которых приведены на рис. 6 для $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ с $x = 0-0.4$). Слабо выраженная тенденция понижения основной резонансной частоты от $F_0 = 374$ МГц ($x = 0$) до 366 МГц ($x = 0.4$) является результатом влияния на нее двух взаимосвязанных, но конкурирующих по направлению воздействия на частоту F_0 процессов. Первый процесс,

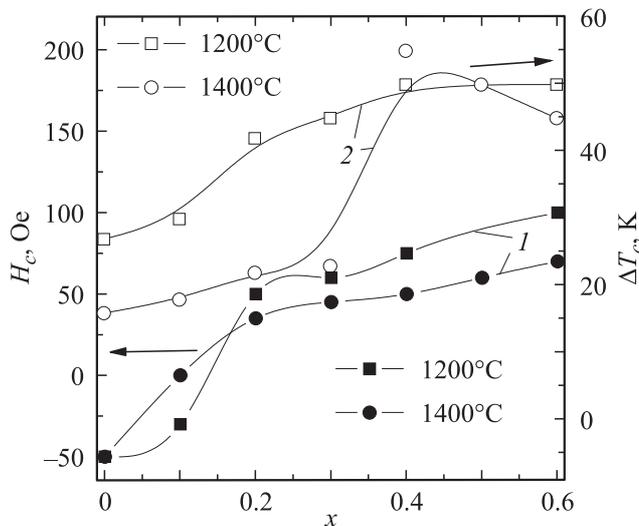


Рис. 5. Концентрационные зависимости коэрцитивной силы H_c (1) и магнитной неоднородности ΔT_c (2) керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$, спеченной при 1200 и 1400 $^\circ\text{C}$.

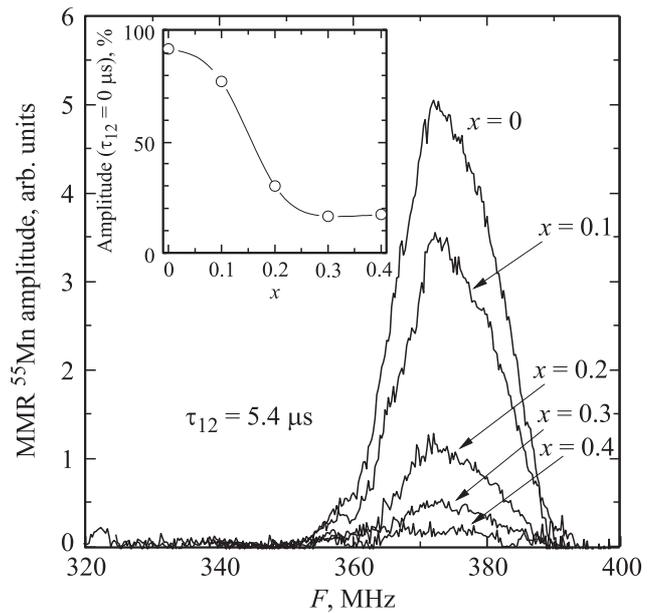


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{55}Mn ($T = 77$ К) керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$. На вставке — концентрационная зависимость амплитуды спектра (при экстраполяции $\tau_{12} \rightarrow 0$).

связанный с увеличением соотношения Mn^{3+}/Mn^{4+} от 2.45 ($x = 0$) до 2.67 ($x = 0.4$) (см. таблицу), вызывает увеличение частоты F_0 . Второй процесс, связанный с увеличением концентрации катионных вакансий, которые ослабляют высокочастотный электронный обмен $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$, должен приводить к понижению частоты F_0 . Ход концентрационных зависимостей $F_0(x)$ позволяет сделать вывод о существенном влиянии дефектности на магнитные и валентные состояния ионов марганца. Заслуживает внимания уменьшение с x нормированной (на одинаковую массу образцов) интенсивности амплитуды ЯМР сигналов, полученных путем экстраполяции амплитуды спинового эха к нулевой задержке ($\tau_{12} \rightarrow 0$) между первым и вторым высокочастотными импульсами. Амплитуда сигнала, соответствующая условию $\tau_{12} = 0$, характеризует количество FM-фазы. Уменьшение FM-составляющей по данным ЯМР от 90% ($x = 0$) до 20% ($x = 0.4$) (вставка на рис. 6) коррелирует с уменьшением FM-составляющей от 88% ($x = 0$) до 45% ($x = 0.6$) по данным магнитных измерений $4\pi N\chi_{ac}$ (вставка на рис. 3). Меньшие значения FM-составляющей, полученные на основе ЯМР-измерений, для концентраций $x \geq 0.2$ связаны с различным вкладом в интенсивность сигнала ЯМР от ядер, находящихся в середине кристаллитов, и от ядер ^{55}Mn в межкристаллитных границах. Такое различие по аналогии с влиянием доменных границ на ЯМР-сигнал возникает за счет различных коэффициентов усиления от ядер, находящихся внутри доменов, и ядер, находящихся вблизи доменных границ, что при ЯМР-исследованиях играет важную роль.

3.4. Магниторезистивные свойства. Поскольку повышенный интерес к редкоземельным манганитам связан с колоссальным магниторезистивным

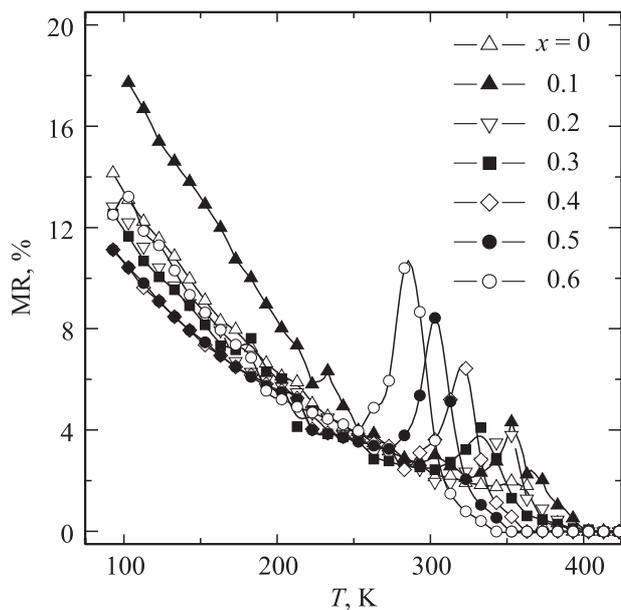


Рис. 7. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$).

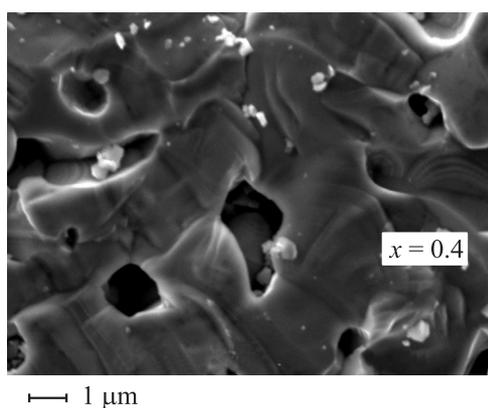
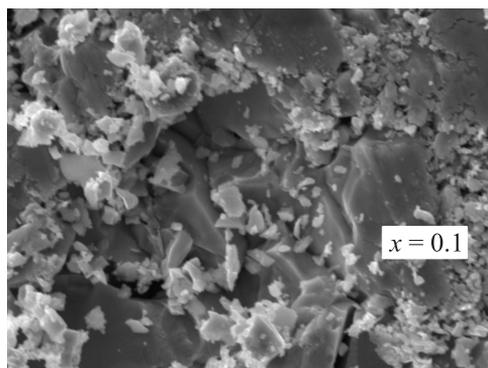


Рис. 8. Микроструктура керамических образцов $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$).

эффектом, на рис. 7 приведены температурные зависимости MR-эффекта, определенного в полях $H = 0$ и 5 кОе . Для всех составов с $x = 0-0.6$ вблизи T_{mi} и T_c при T_p наблюдается пик MR-эффекта. Темпера-

тура T_p уменьшается с x от 353 К ($x = 0$) до 350 К ($x = 0.1$ и 0.2), 330 К ($x = 0.3$), 320 К ($x = 0.4$), 300 К ($x = 0.5$) и 280 К ($x = 0.6$). Величина MR-эффекта при T_p увеличивается от 2% ($x = 0$) до 4% ($x = 0.2$), 6% ($x = 0.4$), 8.5% ($x = 0.5$) и 10% ($x = 0.6$). Наряду с MR-эффектом при T_p , который обусловлен рассеянием на внутрикристаллитных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры, в керамических образцах наблюдается низкотемпературный (при 77 К) MR-эффект [33,34], обусловленный туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах. Величина этого эффекта превышает первый эффект. Туннельный MR-эффект повышается с понижением температуры измерения и достигает значений $12-18\%$ при 77 К . В противоположность MR-эффекту при T_p , который увеличивался с ростом x от 2 до 10% , туннельный эффект уменьшается от 18% ($x = 0.1$) до 12% ($x = 0.5$). Нами была установлена корреляция между изменениями MR-эффекта туннельного типа и размера кристаллитов, определенных с помощью СЭМ. На рис. 8 приведена микроструктура для двух образцов: с $x = 0.1$ и $x = 0.4$. Образец с $x = 0.1$ имеет минимальный размер кристаллитов $D = 0.2-3\text{ μm}$. Образец с $x = 0.4$ имеет максимальный размер $D = 10\text{ μm}$. Увеличение размера D приводит к уменьшению ширины межкристаллитных зон, что вызывает уменьшение MR-эффекта туннельного типа от максимального (18%) до минимального (11%) значения при росте x от 0.1 до 0.4 соответственно. Таким образом, с увеличением размера кристаллитов и уменьшением ширины межкристаллитных зон магниторезистивный эффект туннельного типа понижается, а при T_p повышается.

С учетом обратного характера зависимости MR-эффекта при 77 К и при T_p можно сделать вывод, что с

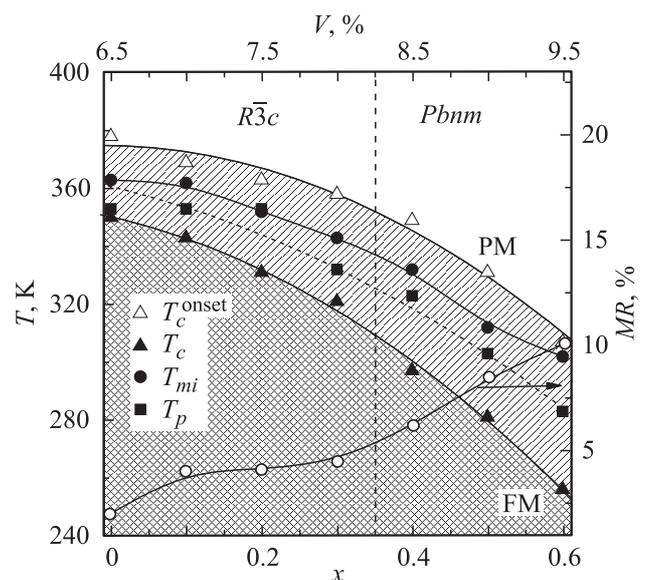


Рис. 9. Фазовая диаграмма состав-структура-магнитные, электрические и магниторезистивные свойства $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$).

уменьшением размера кристаллитов и увеличением ширины межкристаллитных зон магниторезистивный эффект, связанный с туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах, повышается, а MR-эффект при T_p , связанный с рассеянием на наноструктурных неоднородностях дефектной решетки, понижается.

Особого внимания заслуживает фазовая диаграмма, приведенная на рис. 9. Согласно этой диаграмме, температуры фазовых переходов T_c и T_p с ростом x понижаются. Магнитная неоднородность, определяемая размытием ΔT_c , при этом повышается, возможно вследствие повышения дефектности перовскитовой структуры, содержащей анионные и катионные вакансии.

4. Выводы

На основании анализа результатов рентгеноструктурных, резистивных, магнитных (χ_{ac} , ЯМР ^{55}Mn), магниторезистивных и микроскопических исследований керамических образцов $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($x = 0-0.6$) сделаны следующие выводы.

Замещение La^{3+} ионами Pr^{3+} в интервале $x = 0-0.3$ приводит к уменьшению параметра a ромбоэдрической ($R\bar{3}c$) перовскитовой структуры. При $x = 0.4-0.6$ наблюдается переход к орторомбической структуре со слабым уменьшением параметров a , b , c вследствие различия ионных радиусов La^{3+} ($r = 1.50 \text{ \AA}$) и Pr^{3+} ($r = 1.41 \text{ \AA}$) и изменения дефектности решетки. Удовлетворительное согласование концентрационных зависимостей параметров и объема элементарной ячейки и среднего ионного радиуса получено для дефектной перовскитовой структуры, содержащей анионные и катионные вакансии, концентрации которых повышаются с ростом x .

Понижение температур фазовых переходов металл-диэлектрик T_{mi} и ферромагнетик-парамагнетик T_c с ростом x коррелирует с повышением концентрации вакансий, ослабляющих высокочастотный электронный сверхобмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. С ростом x уменьшается доля ферромагнитной составляющей, определенной при 77 К и при T_c по максимуму $4\pi N\chi_{ac}$, повышается магнитная неоднородность, определенная по размытию фазового перехода (ΔT_c). Для составов с $x = 0, 0.1$, когда решетка содержит кроме вакансий наноструктурные кластеры с Mn^{2+} в А-позициях, наблюдается аномальный гистерезис, обусловленный однонаправленной обменной анизотропией взаимодействия между магнитными моментами ферромагнитной матрицы и антиферромагнитного кластера.

Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn свидетельствуют о высокочастотном электронном обмене $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и неоднородности окружения этих ионов другими ионами (La^{2+} , Pr^{3+} , Sr^{2+}) и вакансиями. Уменьшение основной резонансной частоты при росте x объяснено повышением концентрации вакансий, ослабляющих высокочастотный электронный обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$.

Наблюдается два вида магниторезистивного эффекта: один — вблизи T_c — связан с рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры, другой — в низкотемпературной области — обусловлен туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах. Величина первого MR-эффекта с ростом x увеличивается, а температура его проявления понижается. Наблюдается взаимосвязь величины второго (туннельного типа) MR-эффекта с размером и неоднородностью кристаллитов. Построена фазовая диаграмма, которая свидетельствует о сильной корреляции между составом, дефектностью перовскитовой структуры, температурами фазовых переходов T_{mi} , T_c и магниторезистивным эффектом.

Список литературы

- [1] E. Dagotto, J. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [2] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [3] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **446**, 387 (2001).
- [4] D.M. Edwards. Adv. Phys. **51**, 1259 (2002).
- [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] В.П. Пащенко, Н.И. Носанов, А.А. Шемяков. Патент UA № 45153. Бюл. 9 (2005).
- [7] F. Yang, L. Mechin, J.M. Routoure, B. Guillet, R.A. Chakalov. J. Appl. Phys. **99**, 024 903 (2006).
- [8] P. Mandal, B. Ghosh. Phys. Rev. B **68**, 014 422 (2003).
- [9] G. Papavassilion, M. Pissas, G. Diamantopoulos, M. Belesi, M. Fardis, D. Stamopoulos, A.G. Kontos, M. Hennion, J. Dolinsos. Phys. Rev. Lett. **96**, 097 201 (2006).
- [10] В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, И.В. Жихарев, В.К. Прокопенко, А.В. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, А.Г. Сильчева, Е.В. Игнатьева, В.В. Пащенко. Металлофизика и новейшие технологии **27**, 1567 (2005).
- [11] Э.Е. Зубов, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак. ЖЭТФ **122**, 1212 (2002).
- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan. Phys. Rev. Lett. **81**, 1953 (1998).
- [15] J.P. Zhou, J.T. McDevitt, J.S. Zhou, H.Q. Yin, J.B. Goodenough, Y. Gim, Q.X. Jia. Appl. Phys. Lett. **75**, 1146 (1999).
- [16] З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко, Н.Г. Кисель. Неорганические материалы **47**, 1122 (2011).
- [17] R.I. Dass, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **67**, 014 401 (2003).
- [18] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, V.N. Stamov, Yu.P. Stepanov, V.S. Zakhvalinskii. J. Phys. Chem. Solids **64**, 2313 (2003).
- [19] M.M. Savosta, P. Novak. Phys. Rev. Lett. **87**, 137 204 (2001).
- [20] V.D. Doroshev, V.A. Borodin, V.I. Kamenev, A.S. Mazur, V.N. Tarasenko, A.I. Tovstolytkin, S.V. Trukhanov. J. Appl. Phys. **104**, 093 909 (2008).

- [21] 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).
- [22] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [23] В.П. Пашенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев. *Неорган. материалы* **35**, 1509 (1999).
- [24] C.B. Azzoni, M.C. Mozzati, P. Galinetto, A. Palcari, V. Massarotti, D. Capsoni, M. Vini. *Solid State. Commun.* **112**, 375 (1999).
- [25] В.П. Пашенко, А.А. Шемяков, М.М. Савоста, С.И. Харцев, В.Н. Деркаченко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, А.В. Пашенко, В.П. Дьяконов, Ю. Буханцев, Г. Шимчак. *ФНТ* **29**, 1200 (2003).
- [26] D. Abou-Ras, W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, J. Pierre, J.-P. Renard, L. Reversat, K. Shimizu. *J. Magn. Magn. Mater.* **233**, 3, 147 (2001).
- [27] M.P. de Jong, I. Bergenti, W. Osikowicz, R. Friedlein, V.A. Dediu, C. Taliani, W.R. Salaneck. *Phys. Rev. B* **73**, 052403 (2006).
- [28] N.F. Mott. *Adv. Phys.* **50**, 865 (2001).
- [29] А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.Г. Сильчева, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак. *ФТТ* **50**, 1257 (2008).
- [30] К.Б. Власов, А.И. Мицек. *ФММ* **14**, 498 (1962).
- [31] К.П. Белов. *УФН* **169**, 797 (1999).
- [32] 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).
- [33] A.O. Sboychakov, A.I. Rakhmanov, K.I. Kugel, M.Yu. Kagan, I.V. Brodsky. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 296 (2003).
- [34] А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, А.Г. Сильчева, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, Ю.Ф. Ревенко, В.П. Комаров, С.В. Горбань. *ФТТ* **53**, 289 (2011).