

СТРУКТУРНАЯ И МАГНИТНАЯ НЕОДНОРОДНОСТИ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ И МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$

В. П. Пащенко^{a*}, А. В. Пащенко^a, В. К. Прокопенко^a, Ю. Ф. Ревенко^a,
В. В. Бурховецкий^a, **А. А. Шемяков**^a, А. Г. Сильчева^b, Г. Г. Левченко^a

^a Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина Национальной академии наук Украины
83114, Донецк, Украина

^b Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко
91011, Луганск, Украина

Поступила в редакцию 12 апреля 2011 г.

Рентгеноструктурным, резистивным, магнитным, электронно-микроскопическим, магниторезистивным и ЯМР (^{55}Mn , ^{139}La)-методами исследована композиционная керамика $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$. Замещение свинца оловом приводит к структурному фазовому расслоению $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3 \rightarrow \text{La}_{0.7-x}\text{Pb}_{0.3-x}\text{MnO}_3 + 0.5x\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ на основную перовскитную ($R\bar{3}c$) и шпинельную ($Fd\bar{3}m$) фазы. Изменения параметра решетки основной перовскитовой $R\bar{3}c$ структуры, удельного сопротивления, магнитных и магниторезистивных свойств вызвано изменениями состава и количества проводящей перовскитовой ферромагнитной фазы, соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и дефектности вакансионного и кластерного типов. Плоскостной наноструктурный кластер образован ионами Mn^{2+} , находящимися в искаженных А-позициях. Обнаруженный аномальный магнитный гистерезис обусловлен появлением однонаправленной обменной анизотропии на границе плоскостного антиферромагнитного кластера, когерентно связанного с ферромагнитной матричной структурой. Широкие асимметричные ЯМР-спектры ^{55}Mn и ^{139}La свидетельствуют о высокочастотном сверхобмене $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и неоднородности распределения ионов и дефектов. Фазовая диаграмма характеризует сильную взаимосвязь магнитных и транспортных свойств в редкоземельных манганитах.

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди редкоземельных манганитов $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd}$; $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$) [1–5] с эффектом колоссального магнитосопротивления (MR) (природа которого носит дискуссионный характер [6–8]) и реальной перспективой его практического применения [9–11] повышенный интерес вызывают наименее исследованные допированные Pb [3, 12] и Sn [13, 14]. Малочисленность исследований редкоземельных манганитов, содержащих Pb и Sn, связана с технологической сложностью работ с оксидами этих элементов в связи с низкими температурами их диссоциации и плавления и,

как следствие, трудноконтролируемыми составом и свойствами. Особого внимания заслуживают манганит-лантановые перовскиты $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0.3$ с высокими температурами (более 300 К) фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} и ферромагнетик–парамагнетик T_c , вблизи которых при T_p наблюдается пик MR-эффекта. Еще одним оригинальным способом повышения T_c , T_{ms} , T_p и MR-эффекта является допирование сверхстехиометрическим марганцем, который, растворяясь в перовскитовой структуре, образует наноструктурные кластеры и повышает вакансионную дефектность ее решетки [15–18]. Спорными при допировании сверхстехиометрическим Mn и Sn являются их растворимость в перовскитовой фазе и влияние на структурную и магнитную неоднород-

*E-mail: alpush@mail.ru

ность [13, 14], с которой связаны функциональные свойства, в том числе MR-эффект. Поскольку оксиды Pb и Sn относятся к легкоплавким, на растворимость, структуру и свойства должны влиять не только их составы, но и термические условия получения допированных манганит-лантановых перовскитов. Поэтому особый интерес представляют исследования влияния замещения Pb ионами Sn и температуры спекания на структуру и свойства таких манганит-лантановых перовскитов.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования являлись керамические образцы, полученные из порошковых смесей $\text{La}(\text{OH})_3$, Mn_2O_4 , PbO , SnO_2 марок «ЧДА» методом твердофазного синтеза при $T = 850^\circ\text{C}$ (20 ч) и двухстадийного спекания при $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ (20 ч) и $T_{\text{ann}} = 1150^\circ\text{C}$ (20 ч) в режиме медленного нагрева и охлаждения образцов.

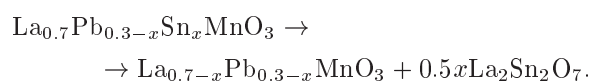
Исследовали керамические образцы пяти составов $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$) следующими методами: термогравиметрическим — для контроля изменения содержания кислорода и летучих компонентов по относительному изменению массы образцов ($\Delta m/m_0$) при спекании; рентгеноструктурным на установке Дрон-3 в Си-излучении — для определения фазового состава образцов и параметров решетки перовскитовой и шпинельной фаз; четырехзондовым на постоянном токе — для определения удельного сопротивления и температуры фазового перехода металл-полупроводник (T_{ms}) в интервале температур 77–450 К; методом измерения дифференциальной магнитной восприимчивости (χ_{ac}) при $h_{ac} = 0.1$ Э, $f = 600$ Гц в интервале температур 77–450 К с пересчетом на абсолютную дифференциальную магнитную восприимчивость $4\pi N\chi_{ac}$ — для определения температуры фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик (T_c), количества ферромагнитной (FM) фазы и петли гистерезиса в интервале $H = 0-0.5$ кЭ; магниторезонансным ЯМР-методом ^{139}La и ^{55}Mn [19, 20] — для определения локальных магнитных и валентных состояний этих ионов и неоднородности их окружения; магниторезистивным — для определения величины магниторезистивного эффекта $\text{MR} = \Delta\rho/\rho = (\rho - \rho_H)/\rho$ в интервале 77–450 К при $H = 0$ и $H = 5$ кЭ; сканирующим электронно-микроскопическим методом (SEM) на японском микроскопе JSM-6490LV — для определения

кристаллитно-пористой структуры и уточнения химического и фазового состава образцов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структурные свойства

Согласно рентгеноструктурным данным образцы содержали в качестве основной ромбоэдрически ($R\bar{3}c$) искаженную перовскитовую фазу, а при $x > 0$ — и шпинельную ($Fd\bar{3}m$) фазу $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. При $x = 0.3$ наблюдали следы (3–5 %) тетрагональной фазы Mn_3O_4 (или Mn_2O_3). Параметры a и α основной ромбоэдрической перовскитовой фазы приведены в табл. 1. Появление шпинельной фазы связано с избирательным взаимодействием Sn с La по реакции



В отличие от перовскитовой фазы состав и параметр шпинельной фазы ($a = 10.670$ Å) оставались постоянными. Увеличение параметра a элементарной ячейки основной перовскитовой структуры $\text{La}_{0.7-x}\text{Pb}_{0.3-x}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (табл. 1), когда уменьшается содержание ионов La^{3+} ($r = 1.50$ Å) и Pb^{2+} ($r = 1.63$ Å) с самым большим ионным радиусом [21], трудно объяснить в модели бездефектной решетки с равномерным распределением ионов. Поэтому нами, согласно ранее установленному механизму дефектообразования [15, 16, 18], была рассчитана дефектность перовскитовой структуры с учетом изменения ее состава, кристаллохимических особенностей и сохранения электронейтральности. В процессе получения образцов при их нагреве, отжиге и охлаждении вследствие суперпозиции разновалентных ионов марганца $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}_{0.5}^{3+} + \text{Mn}_{0.25}^{2+} + \text{Mn}_{0.25}^{4+}$ [22, 23] и циклических изменений валентностей марганца и, соответственно, содержания кислорода образуется дефектность решетки. Так, при повышении температуры происходит переход $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ с образованием анионных вакансий $V^{(a)}$, а при охлаждении — переход $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ с образованием катионных вакансий $V^{(c)}$. По завершении такого цикла реальная перовскитовая структура содержит анионные и катионные вакансии, а при наличии сверхстехиометрического марганца ($x > 0$) — и наноструктурные кластеры с Mn^{2+} в деформированных A-позициях перовскитовой структуры. Существование вакансий и кластеров в редкоземельных манганитах подтверждают данные работ [16, 24, 25], а Mn^{2+} — спектры ЯМР ^{55}Mn при $T = 4.2$ К [26] и резонансная фотоэмиссия [27].

Таблица 1. Структура и свойства керамики $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3 \rightarrow \text{La}_{0.7-x}\text{Pb}_{0.3-x}\text{MnO}_3 + 0.5x \text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

x	$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	Параметры перовскитовой структуры		T_{ms}, K	T_c, K	FM, %		T_p, K
		$a, \text{Å}$	α			$T = T_c$	$T = 77 \text{ K}$	
0	1100	7.773	90.26°	340	345–375	83	62	350
	1150	7.774	90.25°	330	317–360	80	60	340
0.1	1100	7.774	90.49°	305	260–310	78	62	300
	1150	7.775	90.48°	295	240–310	70	62	290
0.1 5	1100	7.776	90.50°	295	250–310	75	60	285
	1150	7.777	90.49°	290	240–300	70	58	280
0.2	1100	7.783	90.51°	245	248–290	62	46	255
	1150	7.785	90.50°	240	225–260	60	43	250
0.3	1100	7.806	90.10°	225	220–270	60	43	245
	1150	7.808	90.0°	220	215–250	58	43	245

Таблица 2. Молярные формулы дефектной перовскитовой структуры $\text{La}_{0.7-x}\text{Pb}_{0.3-x}\text{MnO}_{3\pm\delta}$

x	$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	Молярные формулы реальной перовскитовой структуры
0	110 0	$\left\{ \text{La}_{0.67}^{3+} \text{Pb}_{0.28}^{2+} \text{V}_{0.05}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.67}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+} \text{V}_{0.05}^{(c)} \right]_B \text{O}_{2.85}^{2-} \text{V}_{0.15}^{(a)}$
	115 0	$\left\{ \text{La}_{0.66}^{3+} \text{Pb}_{0.27}^{2+} \text{V}_{0.07}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.66}^{3+} \text{Mn}_{0.27}^{4+} \text{V}_{0.07}^{(c)} \right]_B \text{O}_{2.79}^{2-} \text{V}_{0.21}^{(a)}$
0.1	110 0	$\left\{ \text{La}_{0.63}^{3+} \text{Pb}_{0.21}^{2+} \text{V}_{0.11}^{(c)} (\text{Mn}_{0.05}^{2+})_{cl} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.74}^{3+} \text{Mn}_{0.21}^{4+} (\text{Mn}_{0.05}^{4+})_{cl} \right]_B \text{O}_{2.83}^{2-} \text{V}_{0.17}^{(a)}$
	115 0	$\left\{ \text{La}_{0.62}^{3+} \text{Pb}_{0.20}^{2+} \text{V}_{0.14}^{(c)} (\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{cl} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.76}^{3+} \text{Mn}_{0.20}^{4+} (\text{Mn}_{0.04}^{4+})_{cl} \right]_B \text{O}_{2.79}^{2-} \text{V}_{0.21}^{(a)}$
0.1 5	110 0	$\left\{ \text{La}_{0.61}^{3+} \text{Pb}_{0.17}^{2+} \text{V}_{0.12}^{(c)} (\text{Mn}_{0.10}^{2+})_{cl} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.73}^{3+} \text{Mn}_{0.17}^{4+} (\text{Mn}_{0.10}^{4+})_{cl} \right]_B \text{O}_{2.82}^{2-} \text{V}_{0.18}^{(a)}$
	115 0	$\left\{ \text{La}_{0.60}^{3+} \text{Pb}_{0.16}^{2+} \text{V}_{0.15}^{(c)} (\text{Mn}_{0.09}^{2+})_{cl} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.74}^{3+} \text{Mn}_{0.17}^{4+} (\text{Mn}_{0.09}^{4+})_{cl} \right]_B \text{O}_{2.78}^{2-} \text{V}_{0.22}^{(a)}$
0.2	110 0	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Pb}_{0.12}^{2+} \text{V}_{0.13}^{(c)} (\text{Mn}_{0.16}^{2+})_{cl} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.72}^{3+} \text{Mn}_{0.12}^{4+} (\text{Mn}_{0.16}^{4+})_{cl} \right]_B \text{O}_{2.80}^{2-} \text{V}_{0.20}^{(a)}$
	115 0	$\left\{ \text{La}_{0.58}^{3+} \text{Pb}_{0.11}^{2+} \text{V}_{0.16}^{(c)} (\text{Mn}_{0.15}^{2+})_{cl} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.74}^{3+} \text{Mn}_{0.11}^{4+} (\text{Mn}_{0.15}^{4+})_{cl} \right]_B \text{O}_{2.76}^{2-} \text{V}_{0.24}^{(a)}$

Поэтому наиболее вероятной дефектности перовскитовой структуры $\text{La}_{0.7-x}\text{Pb}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ соответствуют молярные формулы, приведенные в табл. 2. Для состава с $x = 0.3$ невозможно корректно определить дефектность структуры, так как неизвестны количество тетрагональной фазы Mn_3O_4 и связанные с ней изменения состава перовскитовой фазы. Согласно данным табл. 2, перовскитовая структура содержит в B -позициях разновалентные ионы марганца, участвующие в высокочастотном электронном сверхобмене $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, анионные и

катионные (в A -позициях) вакансии, ослабляющие этот обмен, а также наноструктурные кластеры с Mn^{2+} в деформированных A -позициях с нарушенным анионными вакансиями координационным числом ($\text{КЧ} < 12$). Химический состав таких кластеров близок к Mn_3O_4 или Mn_2O_3 с суперпозицией разновалентных ионов марганца ($\text{Mn}_{1.5}^{2+} \text{Mn}_{1.0}^{3+} \text{Mn}_{0.5}^{4+} \text{O}_4^{2-}$, $\text{Mn}_2^{2+} \text{Mn}_1^{4+} \text{O}_4^{2-}$ или $\text{Mn}_1^{2+} \text{Mn}_1^{4+} \text{O}_3^{2-}$), с анионными и катионными вакансиями. Дефектность перовскитовой структуры, естественно, должна влиять на равномерность распределения ионов и дефектов с про-

явлением наноструктурного плоскостного расслоения. Такая наноструктурная кластеризация в большей степени должна влиять на микронапряжения и в меньшей — на параметр решетки. В целом же структурная неоднородность и дефектность перовскитовой структуры должны влиять на электрические и магнитные свойства редкоземельных манганитов.

3.2. Транспортные свойства

Температурные зависимости удельного сопротивления ρ образцов, спеченных при $T = 1100^\circ\text{C}$ и $T = 1150^\circ\text{C}$, приведены на рис. 1. Для всех составов наблюдается фазовый переход металл–полупроводник, температура которого T_{ms} имеет тенденцию к понижению, в частности, для $T_{ann} = 1100^\circ\text{C}$ от $T = 300\text{ K}$ ($x = 0$) до $T = 225\text{ K}$ ($x = 0.2$) и $T = 200\text{ K}$ ($x = 0.3$). Величина ρ при этом увеличивается от $0.2\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ($x = 0$) до $2\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ($x = 0.2$) и $4\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ($x = 0.3$). Для $T_{ann} = 1150^\circ\text{C}$ удельное сопротивление ρ выше, а температура T_{ms} — сопоставима. Понижение T_{ms} с ростом x для обеих температур спекания при $x = 0.2, 0.3$ связано с отклонением соотношения La/Pb от оптимального (около 2.3), характерного для максимальной температуры T_{ms} соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и концентрации вакансий. Рост ρ также обусловлен несколькими факторами: увеличением количества менее проводящей шпинельной фазы $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, изменением дефектности перовскитовой структуры и соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, т. е. концентрации носителей заряда. Важной характеристикой транспортных свойств является энергия активации (E_a), рассчитанная для полупроводниковой области ($T > T_c$) из уравнений обычного активационного процесса

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

и термоактивированного процесса диффузионного типа

$$\rho(T) = \frac{k_B T}{n e^2 D} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где $D = a^2 \nu$ — коэффициент диффузии, e и n — заряд и его концентрация [28, 29]. Концентрационные зависимости $E_a(x)$ приведены на вставках рис. 1. Увеличение энергии активации с ростом x связано с изменением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и с повышением концентрации вакансий, нарушающих высокочастотный электронный сверхобмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. В пользу такого предположения свидетельствуют более высокие значения E_a для $T_{ann} = 1150^\circ\text{C}$ (особенно

но при $x = 0.1-0.2$), когда концентрация вакансий максимальна (табл. 2).

3.3. Магнитные и магниторезистивные свойства

В редкоземельных манганитах стехиометрического состава $\text{R}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ наблюдается сильная зависимость магнитных свойств от концентрации катионных и анионных вакансий [30, 31]. Для анион-дефицитных лантан-стронциевых манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.25$) магнитное состояние сильно зависит от степени дефектности анионной подрешетки δ и испытывает ряд магнитных фазовых превращений [31] от ферромагнетика ($0 \leq \delta \leq 0.09$, $T_c = 360-230\text{ K}$) к зарядово-разупорядоченному антиферромагнетику ($\delta = 0.25$, $T_N = 124\text{ K}$) через промежуточное кластерное спин-стеклянное состояние [32], обусловленное сосуществованием ФМ-кластеров внутри АФМ-матрицы.

Из сопоставительного анализа приведенных на рис. 2 температурных зависимостей абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N \chi_{ac}(T)$ для $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ с $T_{ann} = 1100^\circ\text{C}$ видно, что температура фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик T_c , измеренная по χ_{max} и χ_{min} (переход в парамагнитное состояние), аналогично T_{ms} , понижается от $345-375\text{ K}$ ($x = 0$) до $265-315\text{ K}$ ($x = 0.1$), $250-300\text{ K}$ ($x = 0.2$) и $220-275\text{ K}$ ($x = 0.3$); $T_c > T_{ms}$. Количество ФМ-фазы, определенной при $T = 77\text{ K}$, в диапазоне $x = 0-0.15$ близко к 60 % и слабо уменьшается, а при $x = 0.2, 0.3$ резко понижается до 46 % и 43 %. Уменьшение количества проводящей ФМ-фазы за счет повышения количества непроводящей АФМ-фазы с ростом x согласуется с увеличением удельного сопротивления (рис. 1). Представляет интерес сопоставление концентрационных зависимостей количества ферромагнитной фазы, определенной по $4\pi N \chi_{ac}$ при T_c (кривая 1 на вставке рис. 2), и перовскитовой фазы, определенной из фазового состава образцов (кривая 2). Расхождения этих величин связаны с тем, что в перовскитовой фазе содержится не только ферромагнитная, но и антиферромагнитная фаза, количество которой может достигать 20 %.

Тенденция к уменьшению температуры T_c и процентного содержания ФМ-фазы при увеличении концентрации $V^{(a)}$ связана с изменением знака обменных взаимодействий вследствие понижения анионными вакансиями координационного числа ионов марганца. При уменьшении КЧ марганца от 6 до 5 сверхобменное взаимодей-

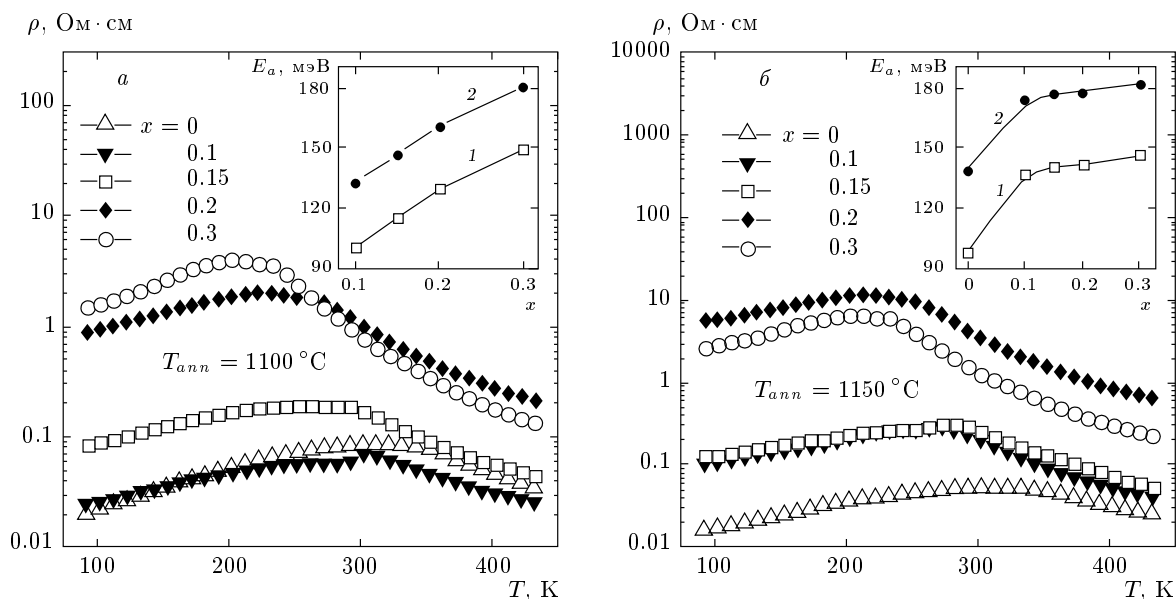


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления керамики $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$. На вставке приведены концентрационные зависимости $E_a(x)$: 1 — обычный активационный процесс (1), 2 — термоактивированный процесс диффузионного типа (2)

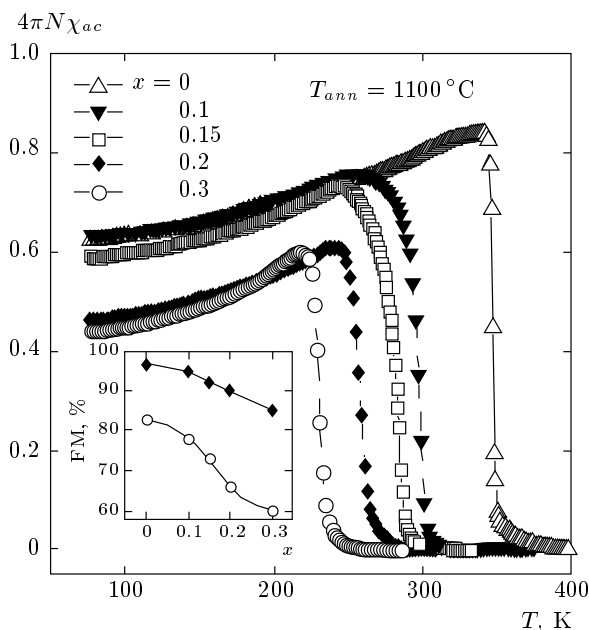


Рис. 2. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$. На вставке — концентрационные зависимости содержания ферромагнитной фазы при T_p (○) и перовскитовой структуры $R\bar{3}c$ (●)

стве $\text{Mn}^{3+}\{6\}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}\{6\}$, ответственное за FM-упорядочение для КЧ = 6, становится антиферромагнитным для пентаэдрического окружения марганца $\text{Mn}^{3+}\{5\}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}\{5\}$ [31].

Для образцов, спеченных при $T = 1150^\circ\text{C}$, характер влияния x на T_c аналогичный. Однако величина T_c и количество FM-фазы ниже вследствие как легучести Pb и Sn, так и повышенной концентрации вакансий, особенно, анионных.

Сопоставительный анализ молярных формул реальной дефектной перовскитовой структуры $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ (см. табл. 2) и температурных зависимостей $4\pi N\chi_{ac}(T)$ (рис. 2) для различных концентраций x позволяет сделать вывод о существовании двух ферромагнитных фаз. Для практически бездефектного состава с $x = 0$ (см. табл. 2, $\{V_{0.05}^{(c)}\}_A$) наблюдается высокотемпературная FM-фаза с $T_c \approx 350\text{ K}$ (см. табл. 1, рис. 2). С увеличением x , что соответствует повышению концентрации катионных вакансий, в манганитах $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ происходит магнитное фазовое расслоение, обусловленное сосуществованием высокотемпературной и низкотемпературной магнитных фаз с различными температурами Кюри. При исследовании стабильности магнитного состояния в катион-упорядоченных манганитах близкого стехиометрического состава $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$ было установлено [34], что при таком расслоении высоко-

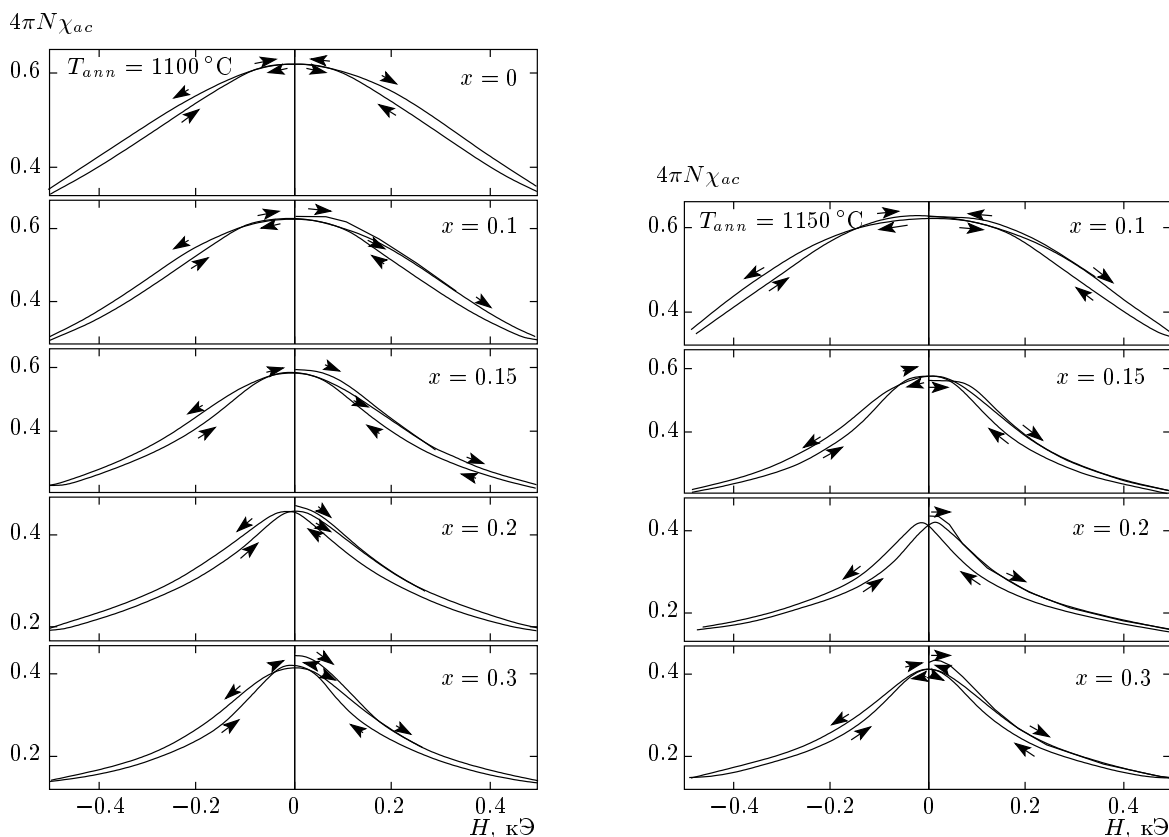


Рис. 3. Полевые зависимости (гистерезис) магнитной восприимчивости при $T = 77$ К керамики $\text{La}_{0.7-x}\text{Pb}_{0.3-x}\text{MnO}_{3\pm\delta}$

температурная ($T_c \approx 350$ К) и низкотемпературная ($T_c \approx 140$ К) магнитные фазы сосуществуют, они являются обменно-связанными и их процентное соотношение обусловлено концентрацией катионных вакансий.

Одной из характеристик магнитного состояния образцов является полевая зависимость $4\pi N\chi_{ac}$ — петля гистерезиса, приведенная на рис. 3. Вблизи коэрцитивной силы ($H_c = 20\text{--}50$ Э) наблюдается аномальный гистерезис, обусловленный однонаправленной анизотропией обменного взаимодействия между магнитными моментами ферромагнитной матрицы и антиферромагнитного кластера. Величина аномального гистерезиса растет с x , т. е. вследствие содержания антиферромагнитной кластеризованной фазы Mn_3O_4 с Mn^{2+} в А-позициях и ослабления дефектами ферромагнитной фазы. Такой аномальный гистерезис ранее наблюдали в кобальтитах [35], ферритах [36] и манганитах [37].

Ценную информацию о локальных магнитных и валентных состояниях ионов дают исследования ЯМР [19,20,24]. На рис. 4 приведены спектры

ЯМР ^{55}Mn ($x = 0.1$) и ^{139}La ($x = 0\text{--}0.3$). Широкие асимметричные спектры ^{55}Mn , с одной стороны, подтверждают высокочастотный электронный обмен между ионами $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ в В-позициях, с другой — свидетельствуют о неоднородности магнитных и валентных состояний этих ионов. Такую неоднородность состояний ионов марганца мы объясняем неравномерностью их окружения другими ионами (La^{3+} , Pb^{2+}) и дефектами ($V^{(c)}$, $V^{(a)}$, кластерами). Согласно компьютерному разложению, спектры ЯМР ^{55}Mn разлагаются на 3 сателлитных составляющих. Низкочастотная составляющая $F_1 = 370$ МГц связана с ионами марганца повышенной валентности приближающейся к Mn^{4+} (с минимальным индивидуальным магнитным моментом $3.87\mu_B$ и частотой $F = 320$ МГц). Вблизи этих ионов, согласно принципу локальной электронейтральности, должны преобладать ионы Pb^{2+} и катионные вакансии. Центральный основной сателлитный спектр с максимальной амплитудой ($F_2 = 382$ МГц) соответствует ионам марганца средней валентности ($\text{Mn}^{\sim 3.5+}$), вблизи которых

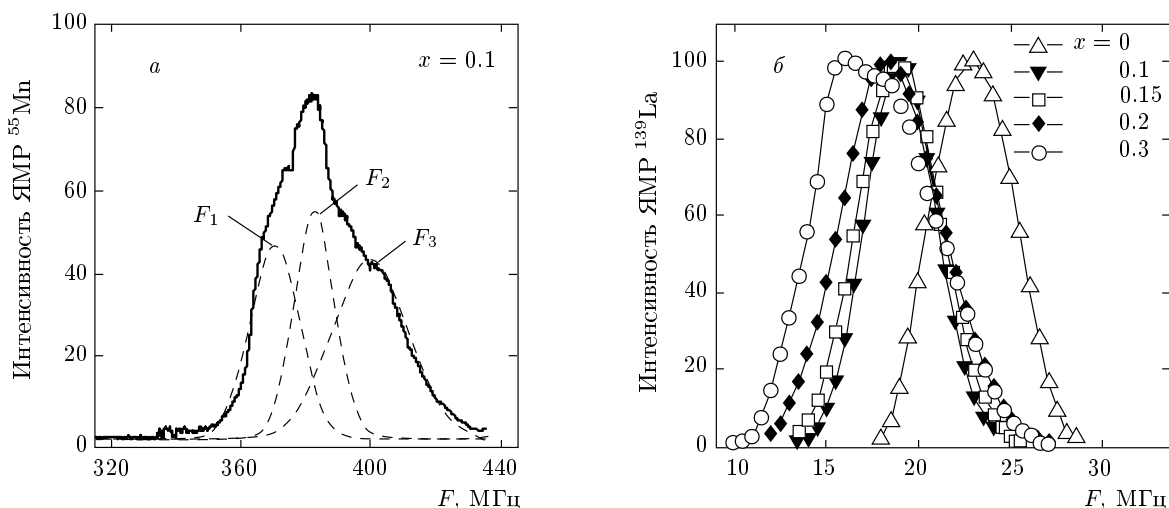


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{55}Mn (а) и ^{139}La (б) при $T = 77\text{ K}$ образцов $\text{La}_{0.7-x}\text{Pb}_{0.3-x}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$)

находятся преимущественно ионы La^{3+} . Высокочастотный спутанный спектр ($F_3 = 400\text{ МГц}$) связан с ионами марганца, валентность которых приближается к Mn^{3+} ($F = 410\text{ МГц}$) с максимальным магнитным моментом $4.9\mu_B$. Вблизи этих ионов, согласно принципу локальной электронейтральности, повышена концентрация анионных вакансий.

Широкий асимметричный спектр ^{139}La обусловлен наведенным магнитным моментом ионов Mn и градиентом электрического поля (ГЭП), действующим на квадрупольный момент ядра ^{139}La . Основная резонансная частота с ростом x уменьшается от $F = 23\text{ МГц}$ ($x = 0$) до $F = 18\text{ МГц}$ ($x = 0.2$) и $F = 16\text{ МГц}$ ($x = 0.3$). Уширение этих спектров и их асимметрия, особенно для $x = 0.3$, свидетельствуют об увеличении магнитной неоднородности и величины ГЭП, связанных с неоднородностью окружения А-позиций другими ионами, прежде всего, разновалентными ионами марганца и дефектами вакансионного и кластерного типов.

Поскольку редкоземельные манганиты представляют особый интерес в связи с магниторезистивным эффектом, на рис. 5 приведены температурные зависимости MR-эффекта при $H = 5\text{ кЭ}$ образцов различных составов. Заслуживает внимания наличие пика MR-эффекта, температура которого T_p для $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$ понижается с ростом x от 350 K ($x = 0$) до 300 K ($x = 0.1$), 255 K ($x = 0.2$) и 245 K ($x = 0.3$). Эти температуры близки к T_c , определенной по перегибу на температурной зависимости $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$, т. е. по максимальной скорости ее изменения. Примечательно то, что с ростом x , т. е. с

повышением дефектности вакансионного и кластерного типов (табл. 1), усиливается MR-эффект при T_p от 4% ($x = 0$) до 12% ($x = 0.3$). Это свидетельствует об особой роли дефектности перовскитовой структуры в проявлении магниторезистивного эффекта. Кроме магниторезистивного эффекта при T_p , который связан с рассеянием на внутрискристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры, наблюдается низкотемпературный MR-эффект, связанный с туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах [38, 39]. Величина этого эффекта, в отличие от первого MR-эффекта, с ростом x уменьшается от 16% ($x = 0, 0.1$) до 12% ($x = 0.2, 0.3$). Наблюдается корреляция между величиной этого эффекта и кристаллитной структурой, определенной сканирующей электронной микроскопией. Характерная микроструктура (SEM) приведена на рис. 6. Так, средний размер кристаллитов основной перовскитовой фазы (белые области) с ростом x уменьшается от $D \approx 15\text{ мкм}$ ($x = 0$) до $D \approx 7\text{ мкм}$ ($x = 0.15$), $D \approx 4\text{ мкм}$ ($x = 0.2$) и $D \approx 3\text{ мкм}$ ($x = 0.3$). Такое уменьшение размера кристаллитов D с ростом x связано с увеличением концентрации анионных вакансий $V^{(a)}$ (см. табл. 2). Аналогичную картину влияния концентрации анионных вакансий на размер кристаллитов наблюдали в анион-дефицитном манганите стехиометрического состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [31]. Уменьшению размера кристаллитов с ростом x соответствует уменьшение величины MR-эффекта (рис. 5), обусловленного туннелированием на межкристаллитных границах

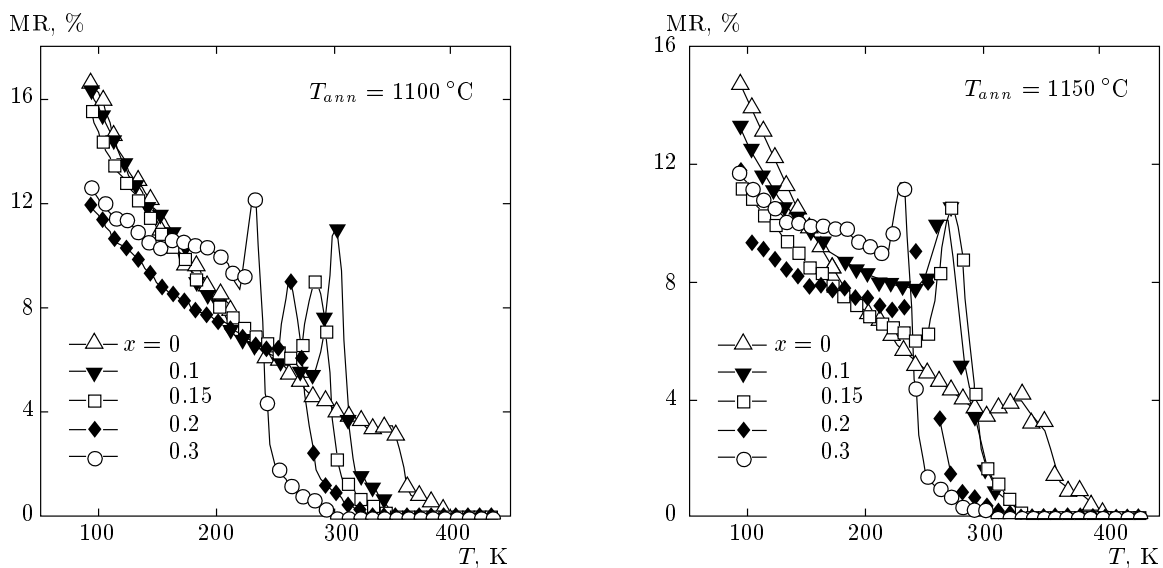


Рис. 5. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта ($H = 5$ кЭ) керамики $\text{La}_{0.7-x}\text{Pb}_{0.3-x}\text{MnO}_{3\pm\delta}$

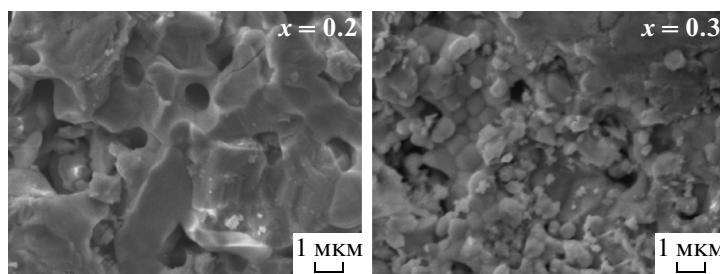


Рис. 6. Микроструктура керамики $\text{La}_{0.7-x}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($T_{ann} = 1150$ °C)

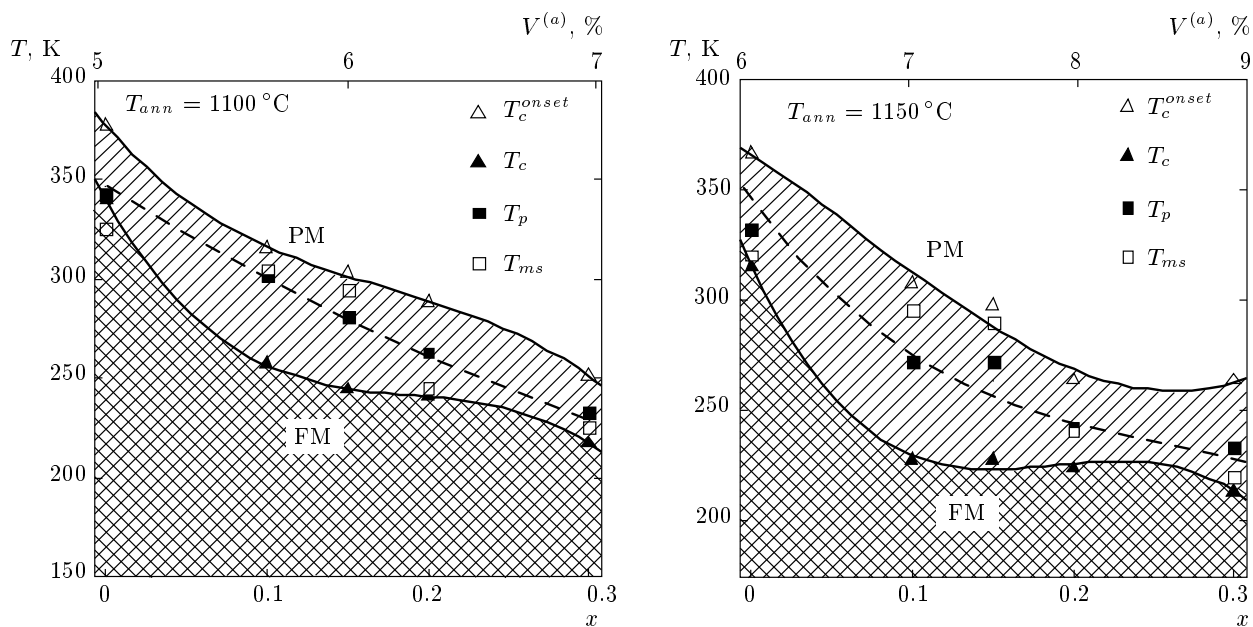


Рис. 7. Фазовые диаграммы $\text{La}_{0.7-x}\text{Pb}_{0.3-x}\text{MnO}_{3\pm\delta}$

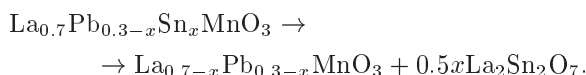
вследствие уменьшения спиновой поляризации. Подтверждением межкристаллитной природы туннельного MR-эффекта является его отсутствие в монокристаллах [40, 41] и пленочных образцах [42, 43].

Обобщающим результатом исследуемых керамических образцов является фазовая диаграмма, приведенная на рис. 7. Уширение переходной области для образцов, спеченных при $T = 1150^\circ\text{C}$, связано с их более высокой магнитной неоднородностью, обусловленной повышенной концентрацией анионных и катионных вакансий. Из этой диаграммы видна сильная корреляционная взаимосвязь состава, дефектности структуры, магнитных, транспортных и магниторезистивных свойств в редкоземельных манганитах.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа рентгеноструктурных, резистивных, магнитных (χ_{ac} , ЯМР-спектры ^{55}Mn и ^{139}La), магниторезистивных и электронно-микроскопических исследований керамических образцов $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.3$) сделаны следующие выводы.

1. Замещение ионов Pb ионами Sn приводит к изменению фазового состава и дефектности основной перовскитовой структуры ($R\bar{3}c$) с образованием шпинельной фазы ($Fd\bar{3}m$) по реакции:



2. Реальная перовскитовая структура содержит разновалентные ионы марганца, анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры, концентрации которых повышаются с ростом x .

3. Увеличение удельного сопротивления и энергии активации с ростом x связано с уменьшением количества перовскитовой проводящей ферромагнитной фазы, с изменением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и с повышением концентрации дефектов, ослабляющих высокочастотный электронный сверхобмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ в B -позициях.

4. Понижение температур фазовых переходов металл–полупроводник и ферромагнетик–парамагнетик с ростом x обусловлено изменением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и повышением дефектности перовскитовой структуры.

5. Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn и ^{139}La и их компьютерное разложение подтверждают высокочастотный электронный сверхобмен между ионами $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и свидетельствуют о неод-

нородности окружения A - и B -позиций перовскитовой структуры, обусловленной неравномерностью распределения ионов и дефектов — вакансий и кластеров.

6. Обнаруженный аномальный полевой гистерезис, возрастающий с x , объяснен однонаправленной анизотропией обменного взаимодействия между ферромагнитной матричной структурой и антиферромагнитным наноструктурным плоскостным кластером с Mn^{2+} в A -позициях.

7. В керамических образцах наблюдаются два вида магниторезистивного эффекта: один — вблизи фазовых переходов T_{ms} , T_c — связан с рассеянием на наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры, другой — в низкотемпературной области — связан с туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах. С ростом x первый MR-эффект усиливается, а его температура понижается. Для второго, низкотемпературного MR-эффекта, обнаружена корреляция его величины с размером кристаллитов.

8. Фазовая диаграмма свидетельствует о сильной корреляционной взаимосвязи температур фазовых переходов T_{ms} , T_c , T_p , т. е. магнитных и транспортных свойств, с составом и дефектностью структуры в редкоземельных манганитах.

Исследования проведены в рамках НИР по тематике НАН Украины «Электронные и магнитные свойства нано- и мезоскопически сложных систем», номер госрегистрации 0109U004917.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Mandal and B. Ghosh, Phys. Rev. B **68**, 014422 (2003).
2. J. C. Loudon, S. Cox, A. J. Willims et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 097202 (2005).
3. Ashutosh Tiwari and K. P. Rajeev, Phys. Rev. B **60**, 10591 (1999).
4. S. G. Kaplan, M. Quijada, H. D. Drew et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 2081 (1996).
5. N. A. Babushkina, E. A. Chistotina, I. A. Bobrikov et al., J. Phys.: Condens. Matter **17**, 1975 (2005).
6. E. L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
7. M. B. Salamon and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
8. E. Dagotto, J. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).

9. S. Khizroev, Y. Hijazi, R. Chomko et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 042502 (2005).
10. Fan Yang, Laurence Méchin, Jean-Marc Routoure et al., *J. Appl. Phys.* **99**, 024903 (2006).
11. V. Dyakonov, S. Pitchota, R. Piotrowski et al., *Sol. St. Phenom.* **154**, 157 (2009).
12. N. Veglio, F. J. Bermejo, J. Gutierrez et al., *Phys. Rev. B* **71**, 212402 (2005).
13. V. N. Krivoruchko, V. P. Pashchenko, Yu. V. Medvedev et al., *Phys. Lett. A* **245**, 163 (1998).
14. L. Morales, A. Caneiro, R. D. Sánchez et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 806 (2001).
15. В. П. Пащенко, С. И. Харцев, О. П. Черенков и др., *Неорган. матер.* **35**, 1509 (1999).
16. В. П. Дьяконов, В. П. Пащенко, Э. Е. Зубов и др., *ФТТ* **45**, 870 (2003).
17. G. Dezanneau, M. Audier, H. Vincent et al., *Phys. Rev. B* **69**, 014412 (2004).
18. А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, Ю. Ф. Ревенко и др., *Металлофиз. новейшие технолог.* **32**, 487 (2010).
19. M. M. Savosta and P. Novák, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137204 (2001).
20. Y. Kawasaki, T. Minami, Y. Kishimoto et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 037202 (2006).
21. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
22. R. I. Dass and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **67**, 014401 (2003).
23. P. Laiho, K. G. Lisunov, E. Lahderanta et al., *Phys. Chem. Sol.* **64**, 2313 (2003).
24. В. П. Пащенко, А. А. Шемяков, М. М. Савоста и др., *ФНТ* **29**, 1200 (2003).
25. З. А. Самойленко, В. П. Пащенко, О. П. Черенков и др., *ЖТФ* **72**, 87 (2002).
26. D. Abou-Ras, W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **233**, 147 (2001).
27. M. P. de Jong, I. Bergenti, W. Osikowicz et al., *Phys. Rev. B* **73**, 052403 (2006).
28. M. Viret, L. Ranno, and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B* **55**, 8067 (1997).
29. N. F. Mott, *Adv. Phys.* **50**, 865 (2001).
30. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, M. Hervieu et al., *Phys. Rev. B* **66**, 184424 (2002).
31. С. В. Труханов, *ЖЭТФ* **127**, 107 (2005).
32. С. В. Труханов, А. В. Труханов, А. Н. Васильев и др., *ЖЭТФ* **140**, 942 (2011).
33. С. В. Труханов, *ЖЭТФ* **128**, 597 (2005).
34. S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov, C. E. Botez et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 266214 (2007).
35. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).
36. К. П. Белов, *УФН* **169**, 797 (1999).
37. В. Т. Довгий, А. И. Линник, В. П. Пащенко и др., *ФНТ* **29**, 380 (2003).
38. А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, А. А. Шемяков и др., *ФТТ* **50**, 1257 (2008).
39. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, Н. В. Пушкарев, *ЖЭТФ* **122**, 356 (2002).
40. B. C. Zhao, W. H. Song, Y. Q. Ma et al., *Phys. Rev. B* **72**, 132401 (2005).
41. Р. И. Зайнулина, Н. Г. Бебенин, В. В. Машкауцан и др., *ЖЭТФ* **120**, 139 (2001).
42. С. С. Кучеренко, В. П. Пащенко, П. И. Поляков и др., *Письма в ЖТФ* **27**, 24 (2001).
43. В. П. Пащенко, А. А. Шемяков, А. В. Пащенко и др., *ФНТ* **30**, 403 (2004).