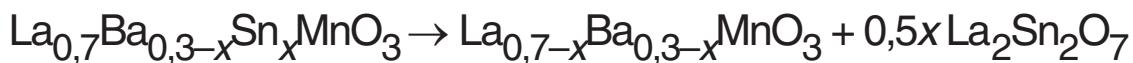


Структурная и магнитная неоднородность, ЯМР ^{55}Mn и ^{139}La в магниторезистивной керамике



В.П. Пашенко¹, А.А. Шемяков¹, М.М. Савоста¹, С.И. Харцев¹,
В.Н. Деркаченко¹, В.К. Прокопенко¹, В.А. Турченко¹, А.В. Пашенко¹,
В.П. Дьяконов^{1,2}, Ю. Буханцев², Г. Шимчак²

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: pashchen@pashchen.fti.ac.donetsk.ua

²Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 32/46 Al. Lotników, Warsaw 02-668, Poland

Статья поступила в редакцию 1 апреля 2003 г.

Комплексными исследованиями, выполненными рентгеноструктурным, резистивным, магнитным, в том числе и ЯМР на ^{55}Mn и ^{139}La , установлено влияние замещения бария оловом на фазовый состав, дефектность структуры и свойства мanganит-лантановых перовскитов $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3$). Показано, что введение Sn приводит к появлению пирохлорной фазы $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, повышению дефектности решетки основной мanganит-лантановой фазы, обогащенной марганцем, и существенному увеличению магниторезистивного эффекта. Размытие температуры фазового перехода метал—полупроводник объяснено увеличением неоднородности и дефектности перовскитовой структуры. Низкая энергия активации подтверждает высокую неоднородность и дефектность кристаллической решетки исследованных образцов. Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn и ^{139}La свидетельствуют о высокочастотном электронном обмене между Mn^{3+} и Mn^{4+} и неэквивалентности их и La^{3+} окружения, связанной как с разновалентными ионами, так и с вакансиями и кластерами.

Комплексними дослідженнями, здійсненими рентгеноструктурним, резистивним, магнітним, у тому числі і ЯМР на ^{55}Mn і ^{139}La , встановлено вплив заміщення барія оловом на фазовий склад, дефектність структури та властивості манганіт-лантанових перовскітів $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3$). Показано, що уведення Sn призводить до появи пірохлорної фази $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, підвищенню дефектності гратки основної манганіт-лантанової фази, збагачуваної марганцем, та істотному збільшенню магніторезистивного ефекту. Розмиття температури фазового переходу метал—напівпровідник пояснено збільшенням неоднорідності та дефектності перовскітової структури. Низька енергія активації підтверджує високу неоднорідність та дефектність кристалічної гратки досліджуваних зразків. Широкі асиметричні спектри ЯМР ^{55}Mn та ^{139}La свідчать про високочастотний електронний обмін між Mn^{3+} та Mn^{4+} та нееквівалентність їх та La^{3+} оточення, пов’язаної як з різновалентними іонами, так і з вакансіями та кластерами.

PACS: 75.50.Pp, 72.20.Pa, 72.20.Nz

Введение

Неослабевающий интерес к редкоземельным мanganитам [1–3] и другим родственным им металлооксидам [4,5] со структурой перовскита

$\text{A}_{1-x}^{\text{3+}}\text{B}_x^{\text{2+}}\text{Mn}_{1-x}^{\text{3+}}\text{Mn}_x^{\text{4+}}\text{O}_3^{\text{2-}}$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; \text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) обусловлен дискуссионностью природы колоссального магниторезистивного эффекта (CMR) и перспективностью практического применения этих материалов. Большинство иссле-

дователей приходят к выводу о существенной структурной, химической и магнитной неоднородностиах таких металлооксидов, акцентируя внимание на том или ином виде неоднородности [6,10], в том числе на кластерной [7], мезоскопической [8] и локально-искаженной, обусловленной ян-теллеровским эффектом [9,10].

Выяснение дефектности структуры и природы неоднородностей требует расширения объектов и методов исследования и углубления наших представлений о реальной кристаллохимической и магнитной структуре этих редкоземельных перовскитов с СМР.

Среди магниторезистивных редкоземельных мanganитов наиболее перспективны мanganит-лантановые, легированные двухвалентными катионами, $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_{3\pm\delta}^{2-}$ с $x = 0,3$ [11,12]. Из этого семейства, по ряду причин, среди которых — повышенные температуры синтеза, спекания и более низкие температуры фазовых переходов, наименее исследованы Ba-содержащие мanganит-лантановые перовскиты. Кроме того, малочисленны данные о влиянии на структуру и свойства такого элемента как Sn [13,14], понижающего температуру синтеза и позволяющего проводить исследования с помощью Мессбауэровского метода [15,16].

В связи с изложенным представляют интерес комплексные исследования легированных оловом мanganит-лантан-бариевых перовскитов с привлечением таких современных локальных методов, как ЯМР на ^{55}Mn [17], ^{139}La [18] или еще более важно — одновременно на этих ядрах, причем с учетом дефектности кристаллической решетки мanganитовых перовскитов, их структурно-химической и магнитной неоднородностей, связанных с электропроводностью, характера и степени влияния таких неоднородностей на магниторезистивный эффект.

Методы получения и исследования образцов

Керамические образцы $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3$) были получены из соответствующих смесей порошков оксидов La_2O_3 ($Ia3$; $a = 11,98 \text{ \AA}$); BaO ($Fm\bar{3}m$; $a = 5,534 \text{ \AA}$); $\gamma\text{-MnO}_2$ ($a = 5,578 \text{ \AA}$; $c = 9,33 \text{ \AA}$); SnO ($P4/nmm$; $a = 3,804 \text{ \AA}$; $c = 4,826 \text{ \AA}$) после их синтезирующего отжига при 850°C (24 ч) и спекания прессовок при 1100°C в режиме медленного нагрева и охлаждения. Сравнительно низкая температура обжига обусловлена тем, что для Sn-содержащих оксидов облегчена термическая диссоциация и возможность образования легкоплавких эвтектик. Это может привести к нежелательному явлению — плавлению образцов и улетучиванию олова при повышенных температурах синтеза и спекания. Если учесть

экономическую нецелесообразность повышения температур синтеза и спекания, то выбор таких режимов термообработки вполне обоснован.

Образцы исследовали следующими методами:

1) рентгеноструктурным методом на установке ДРОН-2 в Cu-излучении — для определения фазового состава и параметров кристаллической решетки соответствующих фаз;

2) магнитным — для определения намагниченности и температуры Кюри в широком интервале температур ($4\text{--}400 \text{ K}$) и магнитных полей ($H = 0,5\text{--}10 \text{ kE}$);

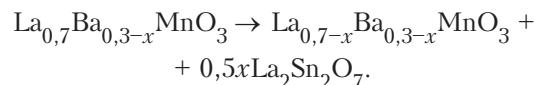
3) резистивным и магниторезистивным (четырехзондовым методом) — для определения температурной зависимости сопротивления и магниторезистивного эффекта ($\Delta R/R_0 = (R_0 - R_H)/R_0$) при $H = 0,5 \text{ kE}$ в интервале температур $T = 77\text{--}400 \text{ K}$;

4) ЯМР на ^{55}Mn и ^{139}La — для определения (при 77 K) резонансной частоты локальных магнитных и валентных состояний этих ионов и неэквивалентности их окружения.

Погрешности определения перечисленных величин составили: для фазового анализа — 4%; параметров кристаллической решетки — 0,05%; сопротивлении — 0,5%; температуры — 0,1%; намагниченности — 1,5%; магниторезистивного эффекта — 0,5% и частоты ЯМР ^{55}Mn — 0,2% и ^{139}La — 0,1%.

Результаты и их обсуждение

Согласно рентгеноструктурным данным, керамические образцы с $x = 0$ практически однофазны, остальные — неоднофазны, и наряду с основной перовскитоподобной ромбоэдрически-искаженной структурой ($R\bar{3}c$), содержат в меньших количествах пирохлороподобную гранецентрированную фазу $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($Fd\bar{3}m$; $a = 10,702 \text{ \AA}$). Такой характер гетерофазности обусловлен тем, что Sn не замещает Ba в мanganит-лантановой перовскитовой структуре, а взаимодействуя с La, образует металлооксид пирохлорной структуры $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Этому соответствует следующая реакция:



В образцах с $x = 0,2$ и $0,3$ обнаружены малые количества фазы Mn_3O_4 , которыми в дальнейших исследованиях мы пренебрегаем.

Фазовый состав керамических образцов без учета этой фазы иллюстрирует табл. 1. В этой же таблице, с учетом кристаллохимических особенностей мanganит-лантановой перовскитовой структуры, приведены ее молярные формулы для идеальной (I), не со-

Таблица 1

Фазовый состав образцов $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ и молярные формулы идеальной (*I*) и дефектной (*D*) магниторезистивной перовскитоподобной структуры

<i>x</i>	Фазовый состав образцов	Молярные формулы идеальной и дефектной перовскитовой структуры	
0	$\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$	<i>I</i>	$\text{La}_{0,7}^{3+}\text{Ba}_{0,3}^{2+}\text{Mn}_{0,7}^{3+}\text{Mn}_{0,3}^{4+}\text{O}_2^{2-}$
		<i>D</i>	$\text{La}_{0,67}^{3+}\text{Ba}_{0,28}^{2+}\text{Mn}_{0,67}^{3+}\text{Mn}_{0,28}^{4+}\text{V}_{0,10}^{(c)}\text{O}_{2,85}^{2-}\text{V}_{0,15}^{(a)}$
0,1	$\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,2}\text{MnO}_3 + 0,05\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	<i>I</i>	$\text{La}_{0,67}^{3+}\text{Ba}_{0,22}^{2+}\text{Mn}_{0,89}^{3+}\text{Mn}_{0,22}^{4+}\text{O}_3^{2-}$
		<i>D</i>	$\text{La}_{0,64}^{3+}\text{Ba}_{0,21}^{2+}\text{Mn}_{0,86}^{3+}\text{Mn}_{0,21}^{4+}\text{V}_{0,08}^{(c)}\text{O}_{2,88}^{2-}\text{V}_{0,12}^{(a)}$
0,15	$\text{La}_{0,55}\text{Ba}_{0,15}\text{MnO}_3 + 0,075\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	<i>I</i>	$\text{La}_{0,65}^{3+}\text{Ba}_{0,18}^{2+}\text{Mn}_{1,0}^{3+}\text{Mn}_{0,18}^{4+}\text{O}_3^{2-}$
		<i>D</i>	$\text{La}_{0,63}^{3+}\text{Ba}_{0,17}^{2+}\text{Mn}_{0,97}^{3+}\text{Mn}_{0,17}^{4+}\text{V}_{0,06}^{(c)}\text{O}_{2,91}^{2-}\text{V}_{0,09}^{(a)}$
0,2	$\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,1}\text{MnO}_3 + 0,1\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	<i>I</i>	$\text{La}_{0,62}^{3+}\text{Ba}_{0,13}^{2+}\text{Mn}_{1,12}^{3+}\text{Mn}_{0,13}^{4+}\text{O}_3^{2-}$
		<i>D</i>	$\text{La}_{0,61}^{3+}\text{Ba}_{0,12}^{2+}\text{Mn}_{1,10}^{3+}\text{Mn}_{0,12}^{4+}\text{V}_{0,05}^{(c)}\text{O}_{2,92}^{2-}\text{V}_{0,08}^{(a)}$
0,3	$\text{La}_{0,4}\text{MnO}_3 + 0,15\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	<i>I</i>	$\text{La}_{0,57}^{3+}\text{Mn}_{1,43}^{2+}\text{O}_3^{2-}$
		<i>D</i>	$\text{La}_{0,54}^{3+}\text{Mn}_{1,34}^{3+}\text{V}_{0,12}^{(c)}\text{O}_{2,82}^{2-}\text{V}_{0,18}^{(a)}$

держащей вакансий, и дефектной (*D*) решетки, содержащей, согласно одноцикловому механизму дефектообразования [17], катионные — $V^{(c)}$ и анионные — $V^{(a)}$ вакансии. Для нашего случая — двухциклового механизма дефектообразования при температурах 850 °C и 1100 °C — молярные формулы реальной дефектной перовскитовой структуры с

учетом распределения катионов по *A*-, *B*-позициям и возможности кластеризации приведены в табл. 2. При изменении *x* меняется фазовый состав (табл. 1), соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и содержание дефектов в основной перовскитовой структуре (см. табл. 1 и 2).

Таблица 2

Молярные формулы дефектной некластеризованной (1) и кластеризованной (2) перовскитовой структуры $\text{La}_{0,7-x}\text{Ba}_{0,3-x}\text{MnO}_{3\pm\delta}$

<i>x</i>	Некластеризованная и кластеризованная структуры	
0	1	$\{\text{La}_{0,64}^{3+}\text{Ba}_{0,28}^{2+}\text{V}_{0,08}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,64}^{3+}\text{Mn}_{0,28}^{4+}\text{V}_{0,08}^{(c)}]_B\text{O}_{2,76}^{2-}\text{V}_{0,24}^{(a)}$
	2	$\{\text{La}_{0,64}^{3+}\text{Ba}_{0,28}^{2+}\text{V}_{0,08}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,60}^{3+}\text{Mn}_{0,28}^{4+}\text{V}_{0,08}^{(c)}]_B(\text{Mn}_{0,02}^{3+}\text{Mn}_{0,01}^{4+}\text{Mn}_{0,01}^{2+})_{\text{cl}}\text{O}_{2,76}^{2-}\text{V}_{0,24}^{(a)}$
0,1	1	$\{\text{La}_{0,60}^{3+}\text{Ba}_{0,20}^{2+}\text{V}_{0,20}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,79}^{3+}\text{Mn}_{0,20}^{4+}\text{V}_{0,01}^{(c)}]_B\text{O}_{2,69}^{2-}\text{V}_{0,31}^{(a)}$
	2	$\{\text{La}_{0,60}^{3+}\text{Ba}_{0,20}^{2+}\text{V}_{0,20}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,70}^{3+}\text{Mn}_{0,21}^{4+}\text{V}_{0,01}^{(c)}]_B(\text{Mn}_{0,05}^{3+}\text{Mn}_{0,01}^{4+}\text{Mn}_{0,02}^{2+})_{\text{cl}}\text{O}_{2,69}^{2-}\text{V}_{0,31}^{(a)}$
0,15	1	$\{\text{La}_{0,58}^{3+}\text{Ba}_{0,15}^{2+}\text{V}_{0,23}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,90}^{3+}\text{Mn}_{0,15}^{4+}]_B\text{O}_{2,67}^{2-}\text{V}_{0,33}^{(a)}$
	2	$\{\text{La}_{0,58}^{3+}\text{Ba}_{0,15}^{2+}\text{V}_{0,23}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,76}^{3+}\text{Mn}_{0,15}^{4+}]_B(\text{Mn}_{0,06}^{3+}\text{Mn}_{0,04}^{4+}\text{Mn}_{0,04}^{2+})_{\text{cl}}\text{O}_{2,67}^{2-}\text{V}_{0,33}^{(a)}$
0,2	1	$\{\text{La}_{0,55}^{3+}\text{Ba}_{0,11}^{2+}\text{V}_{0,24}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,99}^{3+}\text{Mn}_{0,11}^{4+}]_B\text{O}_{2,66}^{2-}\text{V}_{0,34}^{(a)}$
	2	$\{\text{La}_{0,55}^{3+}\text{Ba}_{0,11}^{2+}\text{V}_{0,24}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,80}^{3+}\text{Mn}_{0,11}^{4+}]_B(\text{Mn}_{0,06}^{3+}\text{Mn}_{0,06}^{4+}\text{Mn}_{0,06}^{2+})_{\text{cl}}\text{O}_{2,66}^{2-}\text{V}_{0,34}^{(a)}$
0,3	1	$\{\text{La}_{0,50}^{3+}\text{V}_{0,24}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{1,22}^{3+}\text{Mn}_{0,03}^{4+}]_B\text{O}_{2,64}^{2-}\text{V}_{0,36}^{(a)}$
	2	$\{\text{La}_{0,50}^{3+}\text{V}_{0,24}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,70}^{3+}\text{Mn}_{0,26}^{4+}]_B(\text{Mn}_{0,03}^{4+}\text{Mn}_{0,26}^{2+})_{\text{cl}}\text{O}_{2,64}^{2-}\text{V}_{0,36}^{(a)}$

Таблица 3

Физические свойства основной мanganит-лантан-бариевой фазы $\text{La}_{0.7-x}\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$

x	Параметры кристаллической решетки		Температуры фазовых переходов, T , К			$\Delta R/R_0$, %	F, МГц	
	a , Å	α , град	T_C	T_p	T_{ms}		^{55}Mn	^{139}La
0	7,848	90,32	350	330	330	6,7	355,0	21
							380,0	
0,1	7,826	90,21	288	280	275	11,5	330,0	20
							352,0	
							380,0	
0,15	7,815	90,38	285	270	260	13,0	330,0	19,5
							352,5	
							380,0	
0,2	7,806	90,41	284	260	250	14,0	330,0	19,0
							352,8	
							380,0	
0,3	7,774	90,53	275	235	230	16,7	358,5	15,0
							378,0	

Заслуживает внимания то, что в реальной, дефектной по обеим (катионной и анионной) подрешеткам, кластеризованной перовскитовой структуре ионы марганца находятся не только в промежуточных между 3-х и 4-х валентным состояниями, но часть ионов Mn в кластерах находится в двухвалентном состоянии в искаженных полиядрах с координационным числом 8. По принципу локальной электронейтральности ионы Mn^{2+} должны находиться вблизи анионных вакансий, а Mn^{4+} , часть которых находится и в кластерах, располагаются вблизи катионных вакансий.

В таблице 3 приведены параметры кристаллической решетки основной перовскитоподобной магниторезистивной мanganит-лантан-бариевой фазы $\text{La}_{0.7-x}\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$, температуры фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} , температуры Кюри T_C , пика магниторезистивности T_p и ее значений $\Delta R/R_0$. Уменьшение параметра a при увеличении x объясняется уменьшением концентрации ионов La^{3+} ($r = 1,36$ Å) и Ba^{2+} ($r = 1,61$ Å), имеющих больший ионный радиус [19], чем замещающие их Mn^{3+} ($r = 0,645$ Å) и Mn^{4+} ($r = 0,53$ Å). Относительные изменения значений усредненного ионного радиуса ($\Delta r/r_0 = 2,5\%$), рассчитанные по данным табл. 2, и объема элементарной ячейки ($\Delta V/V = 2,8\%$), определенные по рентгеноструктурным данным, удовлетворительно согласуются.

Температурную зависимость относительного сопротивления ($R/R_{300\text{ K}}$) образцов иллюстрирует

рис. 1, а магниторезистивного эффекта ($\Delta R/R_0$) – рис. 2. Согласно этим данным, относительное сопротивление увеличивается, а температуры перехода T_{ms} , T_p и T_C уменьшаются при увеличении x (см. табл. 2 и рис. 1, 2). Такой характер изменения этих параметров при увеличении x связан, по-видимому, с повышением содержания $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в межкристаллитных зонах и дефектности кристаллической решетки как точечного ($V^{(c)}$, $V^{(a)}$), так и кластерного

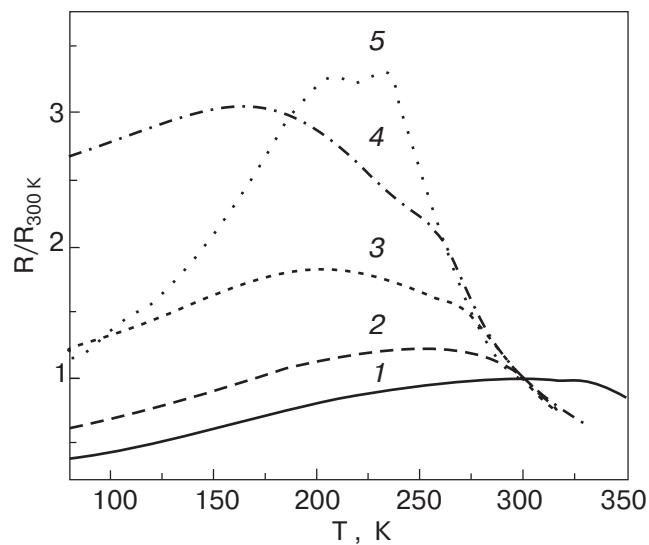


Рис. 1. Температурная зависимость относительного сопротивления керамических образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ различных составов, x : 0 (1); 0,1 (2); 0,15 (3); 0,2 (4); 0,3 (5).

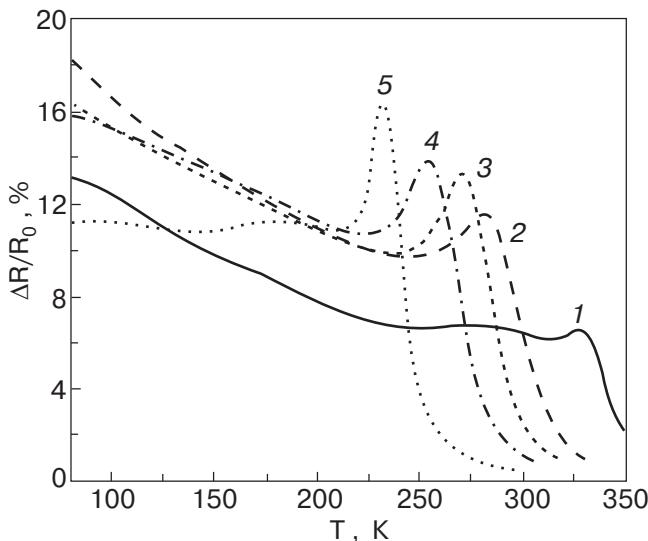


Рис. 2. Магниторезистивный эффект ($\Delta R/R$) керамических образцов $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ различных составов, x : 0 (1); 0,1 (2); 0,15 (3); 0,2 (4); 0,3 (5).

типа в основной перовскитовой структуре. Заслуживает внимания то, что для состава с $x = 0,3$ на температурной зависимости $R/R_{300\text{ K}} = f(T)$ наблюдается два максимума, связанных с повышенной либо фазовой и (или) кластерной неоднородностью этих образцов.

Несколько пиков на температурной зависимости сопротивления керамических образцов наблюдали и в других работах [13,20,21], появление которых авторы тоже объясняли неоднородностями, не раскрывая, однако, их кристаллохимическую и магнитную природу.

Согласно данным табл. 2, увеличение x от 0 до 0,3 приводит к увеличению дефектности кристаллической решетки как точечного, так и кластерного типа. Магниторезистивный эффект при этом увеличивается в 2,5 раза (рис. 2). Температура пика магниторезистивного эффекта уменьшается от 330 до 230 К, т.е. на 100 К. Такое существенное уменьшение T_{ms} , T_p и T_C (рис. 1, 2; табл. 3) нельзя объяснить только уменьшением содержания La и Ba и увеличением содержания Mn и даже приведенными в табл. 1 дефектами решетки в их точечном представлении. Особый интерес представляют расхождения температур фазовых переходов $\Delta T = T_C - T_{ms}$. Величина этих расхождений сильно колеблется: от 0 до 100 К. По нашему мнению, причиной таких изменений и расхождений могут быть изменения соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и, что более существенно, дефектности кристаллической решетки, особенно ее мезоскопической неоднородности, связанной с избыточным марганцем, приводящим к заметному дефициту не только катионов La^{3+} , Ba^{2+} в A-подрешетке, и меньшему — в B-подрешетке, но и

некомплектности анионной подрешетки, т.е. к увеличению общей дефектности кристаллической решетки.

Для уточнения роли избыточного марганца в формировании кластеров и их вклада в магнитные свойства образцов были проведены магнитные измерения намагниченности M в широком интервале температур при различных напряженностях магнитного поля. Исследовали образцы всех составов. В качестве иллюстрации на рис. 3 и 4 приведены результаты таких магнитных измерений образцов с $x = 0$ и $x = 0,2$ в слабых $H = 0,5$ кЭ и сильных насыщающих полях $H = 10$ кЭ в интервале температур 10–300 К. Заслуживает внимания два размытых фазовых перехода: 1) при $T = 350$ К = T_C ($x = 0$), 277 К ($x = 0,2$) и 2) при $T = 45$ К. Если фазовый переход при $T = T_C$ связан с температурой Кюри основной перовскитоподобной фазы, то переход при $T = 45$ К, который практически одинаков для всех образцов, требует более детального анализа. По данным наших предыдущих исследований [17,22] избыточный марганец может находиться в магниторезистивной манганит-лантановой перовскитовой структуре не только в виде отдельной фазы, но и в виде плоскостных кластеров Mn_3O_4 и(или) Mn_2O_3 либо промежуточного между ними твердого раствора

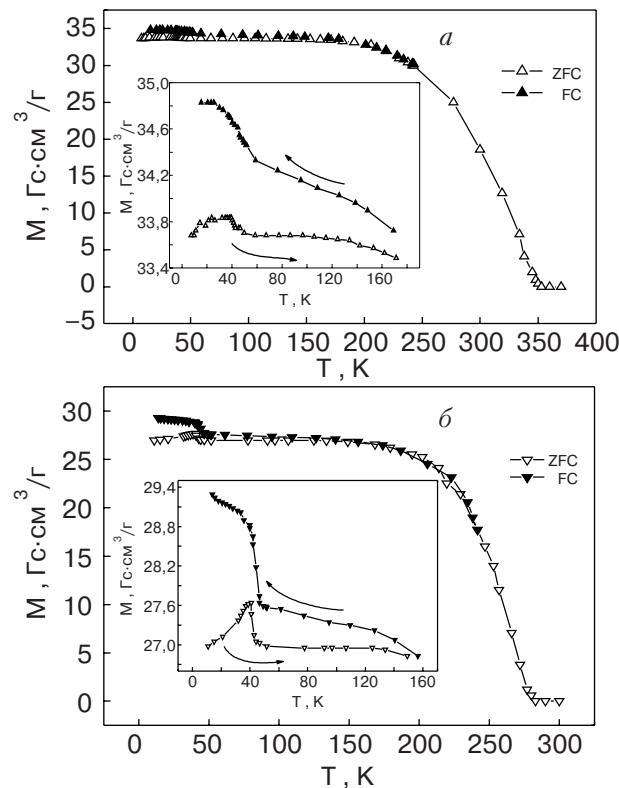


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности при $H = 0,5$ кЭ керамических образцов $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ различных составов, x : 0 (а); 0,2 (б).

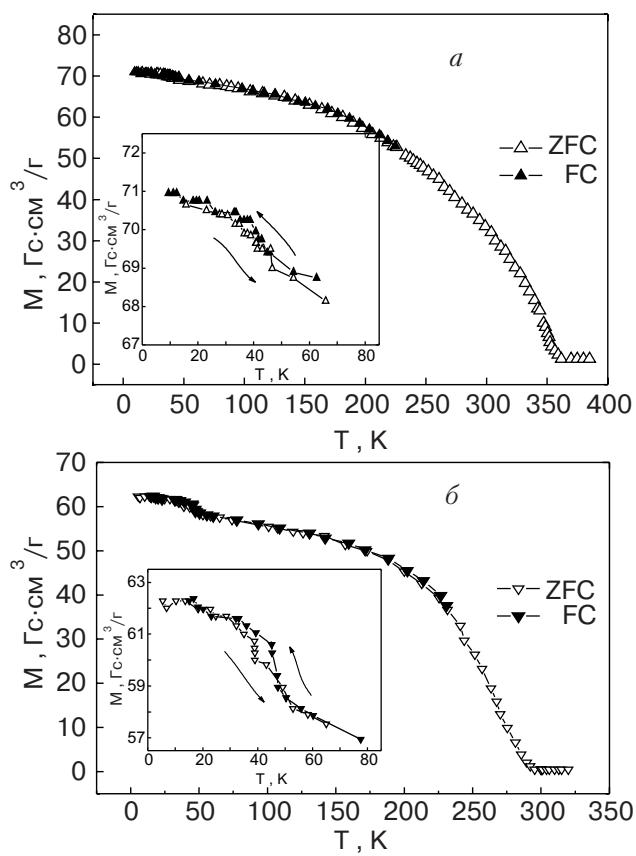


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности при $H = 10$ кЭ керамических образцов $\text{La}_{0.7-x}\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ различных составов, x : 0 (а); 0,2 (б).

ра. Это подтверждает увеличение скачка ΔM при $T = 45$ К от $0,5 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\Gamma$ ($x = 0$) до $1,5 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\Gamma$ при $H = 0,5$ кЭ для образца с $x = 0,2$. Такой фазовый переход, связанный с проявлением магнетизма кластера, подавляется сильным магнитным полем ($H = 10$ кЭ). В отличие от фазы Mn_3O_4 для кластера в слабых магнитных полях в интервале температур 42–45 К наблюдается резкое падение и только в сильных полях — рост намагниченности. Отличительной особенностью кластерного состояния является и ярко выраженный гистерезис, проявляющийся в слабых полях для образца $x = 0,2$ (рис. 3).

Структурная и магнитная природа таких кластеров, когерентно связанных с матричной перовскитовой структурой, в настоящее время дискуссионна и вызывает повышенный интерес.

Проведенные нами ЯМР исследования на ^{55}Mn (рис. 5) и ^{139}La (рис. 6) подтверждают высокую дефектность и неоднородность манганит-лантановых перовскитов $\text{La}_{0.7-x}\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$. Широкий асимметричный спектр ЯМР ^{55}Mn ($F = 320$ –420 МГц) свидетельствует о неэквивалентности магнитных (и валентных) состояний ионов марганца, находящихся в высокочастотном электронном обмене. Разло-

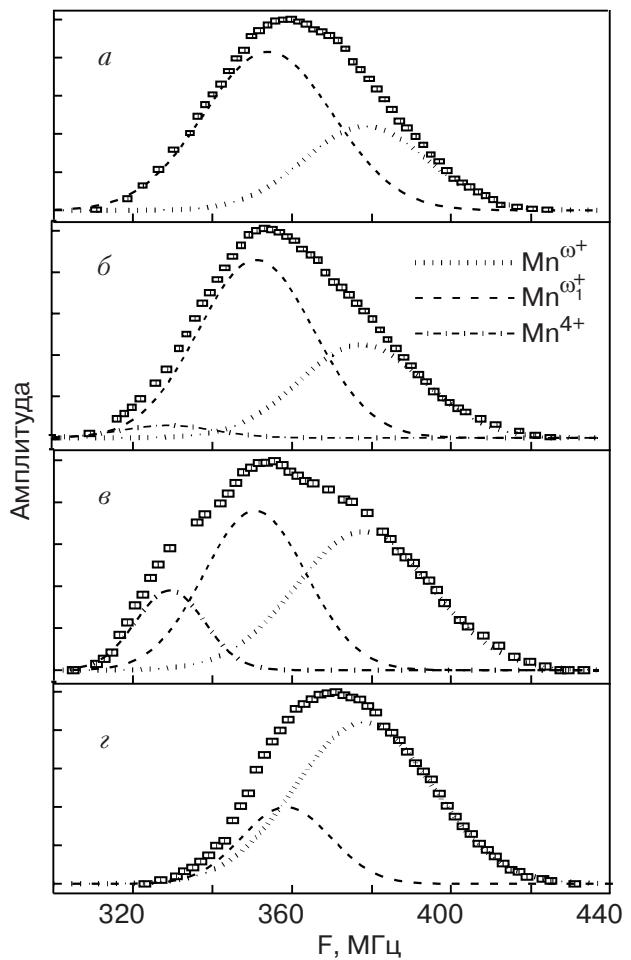


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{55}Mn при 77 К керамических образцов $\text{La}_{0.7-x}\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ различных составов, x : 0 (а); 0,1 (б); 0,2 (в); 0,3 (г). ω^+ — усредненная валентность ионов марганца в матричной структуре; ω_1^+ — усредненная валентность ионов марганца в кластерной структуре.

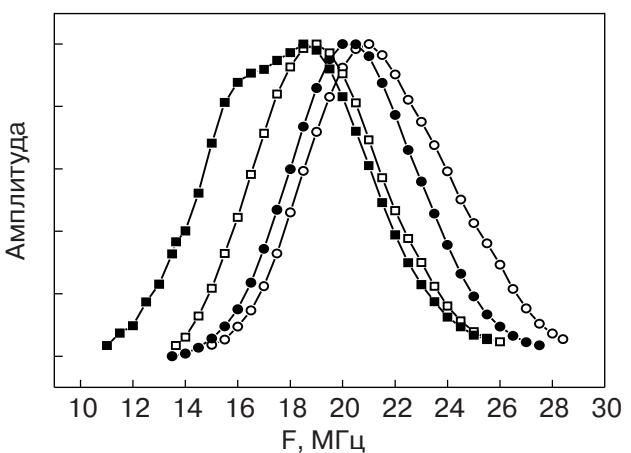


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{139}La при 77 К керамических образцов $\text{La}_{0.7-x}\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ различных составов, x : 0 (○); 0,1 (●); 0,2 (□); 0,3 (■).

жение этих спектров позволило выделить несколько компонентов, связанных с различными магнитными и валентными состояниями ионов марганца с усредненной валентностью $\bar{\omega} = 3,5$ и различным их окружением, обусловленным не только ионами La^{3+} , Ba^{2+} , но и катионными вакансиями в *A*-позициях. Асимметрично уширенные сателлитные спектры, в свою очередь, свидетельствуют о нестатистическом распределении ионов и дефектов, подтверждая возможность образования кластеров. Уменьшение резонансной частоты ЯМР спектров ^{139}La (рис. 6) мы тоже объясняем наличием таких, немагнитных, кластеров, ионы марганца и вакансии которых окружают ионы лантана и частично бария.

Аналогичные структурные кластеры в виде отдельных плоскостей псевдоструктурного типа Mn_3O_4 и (или) Mn_2O_3 наблюдали рентгеноструктурным методом в $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ [17] и нейтронографическим методом в $\text{La}_{0,63}\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_4$ [22].

С такой моделью дефектной кластеризованной перовскитовой структуры согласуются асимметрично уширенные максимумы на спектрах ЯМР ^{55}Mn (рис. 5) и ^{139}La (рис. 6). Подобные сложные спектры ЯМР ^{55}Mn и ^{139}La ранее наблюдали в $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ [23], $\text{La}_{0,85}\text{Na}_{0,15}\text{MnO}_3$ [24], $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [25,26], $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [27] и $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_3$ [28]. Компьютерное разложение наших широких асимметрических спектров на соответствующие компоненты свидетельствует не только о неэквивалентности состояний ионов марганца и лантана, но и об искажениях полизэдов, структурной и магнитной неоднородностях, обусловленных различным окружением этих ионов, в том числе вакансиями и кластерами, нарушающими обменные взаимодействия.

Максимальная неоднородность по данным ЯМР ^{55}Mn (трехкомпонентный спектр) характерна для образцов с $x = 0,1$ и $0,2$ (см. рис. 5 и табл. 2), так как в этих образцах ионы марганца, находящиеся в высокочастотном электронном обмене, окружены ионами La^{3+} , Ba^{2+} и катионными вакансиями. О таком характере неоднородности и дефектности структуры основной мanganит-лантан-бариевой фазы свидетельствует аналогичность спектров нашего образца с $x = 0,3$ и ранее исследованной керамики $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ с $x = 0,3$ и $x = 0,4$ [17], т.е. самодопированных мanganит-лантановых перовскитов близкого состава.

Если бы избыточный марганец не растворялся в основной перовскитоподобной фазе и дефектность не изменялась при увеличении x , то частота максимумов на ЯМР спектрах и их ширина не изменялись бы. При этом ширина максимумов должна даже уменьшаться, так как согласно [29,30] для барий-

содержащих мanganит-лантановых перовскитов характерна максимальная ширина вследствие максимального искажения *A*-позиций, занимаемых Ba^{2+} с существенно большим ионным радиусом ($r = 1,61 \text{ \AA}$) по сравнению с La^{3+} ($r = 1,36 \text{ \AA}$). В дополнительное уширение спектров, обусловленное неэквивалентностью окружения ионов марганца (рис. 5), вносят вклад преимущественно катионные вакансии в *A*-позициях, содержание которых увеличивается от 8% до 24% (табл. 2), т.е. на 16%. Относительное уширение линий ЯМР ^{139}La и уменьшение их резонансной частоты при увеличении x от 0 до 0,3 обусловлено, очевидно, преимущественно кластерами, содержание которых увеличивается от 2% до 14,5%, т.е. на 12,5% (табл. 2).

Представляет интерес сопоставление увеличения таких дефектностей кристаллической решетки при повышении x от 0 до 0,3 с увеличением магниторезистивного эффекта от 6,7% до 16,7%, т.е. на 10% (табл. 3). Для образца с $x = 0,3$ характерна максимальная концентрация вакансий и кластеров, нарушающих обменное взаимодействие, что, по-видимому, и приводит к уменьшению резонансной частоты ЯМР ^{139}La и понижению температур фазовых переходов T_{ms} , T_p и T_C (рис. 6). Тогда уменьшение температур фазовых переходов T_{ms} , T_p , T_C (табл. 3) и увеличение магниторезистивного эффекта (рис. 2) и магнитного момента кластеров (рис. 3), сложные ЯМР спектры ^{55}Mn (рис. 5) и ^{139}La (рис. 6), а также их асимметричное уширение в сторону низких частот можно объяснить изменением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и дефектности кристаллической решетки, проявляющейся не только в виде точечных дефектов — вакансий, но и более сложных — кластеров, связанных с избыточным марганцем в основной перовскитовой структуре.

Отсюда напрашивается вывод об определяющем влиянии дефектности кристаллической решетки перовскитоподобной структуры на СМР. Однозначно же установить преобладающее влияние того или иного типа дефектности невозможно, тем более, что эти дефекты, по-видимому, органически связаны.

Надо полагать, что при повышенной дефектности кристаллической решетки, содержащей одновременно катионные и анионные вакансии, разновалентные ионы марганца, которые являются источниками носителей заряда *n*-типа ($V^{(a)}\text{, Mn}^{2+}\text{, Mn}^{3+}$) и *p*-типа ($V^{(c)}\text{, Mn}^{4+}$), значения энергии активации в области полупроводникового типа проводимости E_a будут либо сопоставимы с данными [31], либо ниже [1,32]. Учитывая то, что между электропроводностью σ и сопротивлением ρ существует обратная связь, из зависимостей $\ln \rho$ от $1/T$, согласно экспоненциальному уравнению Аррениуса

$\rho = \rho_0 \exp(-E_a/kT)$, была определена энергия активации электропроводности в области с полупроводниковым (sE_a) типом проводимости. Полученные значения энергии активации приведены в табл. 4.

Таблица 4

Дефектность структуры мanganит-лантан-бариевого перовскита $\text{La}_{0,7-x}\text{Ba}_{0,3-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ и энергия активации (sE_a) в области полупроводниковой проводимости в керамике $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$

x	$V, \%$	$(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{\text{cl}}, \%$	$^sE_a, \text{мэВ}$
0	8	2	—
0,1	10	4	150
0,15	11	7	62,8
0,2	12	10	41,6

Выводы

Рентгеновским, магнитным, резистивным и ЯМР на ^{55}Mn и ^{139}La исследованы керамические образцы $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3 \rightarrow \text{La}_{0,7-x}\text{Ba}_{0,3-x}\text{MnO}_3 + 0,5x\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Показано, что замещение бария оловом приводит к образованию как основной перовскитоподобной ($R\bar{3}c$) мanganит-лантан-бариевой фазы, так и значительно меньших количествах пирохлороподобной ($Fd3m$) лантан-оловянной фазы. Кристаллическая решетка магниторезистивной фазы $\text{La}_{0,7-x}\text{Ba}_{0,3-x}\text{MnO}_3$ содержит дефекты вычитания (вакансии) в обеих (катионной и анионной) подрешетках и мезоскопически неоднородные образования кластерного типа — плоскостные сегрегации, близкие по составу и структуре к Mn_3O_4 или Mn_2O_3 , магнитный фазовый переход которых проявляется в интервале температур 42–45 К. Сильно размытые температурные зависимости сопротивления вблизи фазового перехода металл–полупроводник (T_{ms} уменьшается с увеличением x) свидетельствуют об увеличивающейся неоднородности и дефектности. При повышении x от 0 до 0,3 магниторезистивный эффект увеличивается в 2,6 раза. Широкие асимметричные спектры ЯМР на ^{55}Mn и ^{139}La в $\text{La}_{0,7-x}\text{Ba}_{0,3-x}\text{MnO}_3$ свидетельствуют о высокочастотном электронном обмене между Mn^{3+} и Mn^{4+} , об их и La^{3+} неэквивалентности окружения, связанной не только с разновалентными ионами, но и с катионными вакансиями и кластерами. Существенное влияние дефектности структуры, в частности кластерного типа, на магниторезистивный эффект свидетельствует об определяющем влиянии таких неоднородностей на СМР. Низкие значения энергии активации свидетельствуют о значительной не-

однородности и дефектности образцов исследуемых составов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке польского гранта 2PO3B 139 18.

1. R. Mahendirian, S.K. Tiwary, A.K. Raychaudhuri, T.V. Ramakrishnan, R. Mahesh, N. Rangavittal, and C.N.R. Rao, *Phys. Rev.* **B53**, 3348 (1996).
2. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
3. J. Alonso, E. Herrero, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, J.L. Martinez, J.M. Rojo, and A. Hernando, *Phys. Rev.* **B62**, 11328 (2000).
4. T. Egam, *Local At.* **98**, 116 (2001).
5. D.M. Edwards, *Adv. Phys.* **51**, 1259 (2002).
6. H.L. Ju and Hyunchul Sohn, *JMMM* **167**, 200 (1997).
7. M.R. Ibarra, Gue-mag Zhao, J.M. Teresa, B. Garcia-Landa, Z. Apold, C. Marguina, P.A. Algarabel, H. Keller, and C. Petter, *Phys. Rev.* **B57**, 74 (1998).
8. В.В. Рунов, Д.Ю. Чернышев, А.И. Курбаков, М.К. Рунова, В.А. Трунов, А.И. Окороков, *ЖЭТФ* **118**, 1174 (2000).
9. X. Xiong, B. Dabrowski, O. Chmaissem, Z. Bukowski, S. Kolesnik, R. Dybzinski, C.W. Kiwball, and J.D. Jorgensen, *Phys. Rev.* **B60**, 10186 (1999).
10. M.T. Causa, G. Alejandro, R. Zysler, F. Prado, A. Caneiro, and M. Tovar, *JMMM* **196–197**, 506 (1999).
11. M. Fath, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J.A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1992).
12. H.L. Ju and Hyunchul Sohn, *Solid State Commun.* **102**, 463 (1997).
13. V.N. Krivoruchko, V.P. Pashchenko, Yu.V. Medvedev, S.I. Khartzev, A.A. Shemyakov, M.M. Savosta, V.I. Kamenev, A.D. Loyko, G.K. Volkova, and V.I. Volkov, *Phys. Lett.* **A245**, 163 (1998).
14. L. Pi and L. Zhang, *Phys. Rev.* **B61**, 8917 (2001).
15. S. Dai, Z.W. Li, A.H. Morrish, X.Z. Zhou, J.G. Zhao, and X.M. Xiong, *Phys. Rev.* **B55**, 14125 (1997).
16. Z.W. Li, A.H. Morrish, and J.Z. Jiang, *Phys. Rev.* **B60**, 10284 (1999).
17. V.P. Pashchenko, S.I. Khartzev, O.P. Cherenkov, A.A. Shemyakov, Z.A. Samoilenko, A.D. Loyko, and V.I. Kamenev, *Neorg. Mater.* **35**, 1509 (1999).
18. K. Kumagai, A. Iwai, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura, and A. Yakulovskii, *Phys. Rev.* **B59**, 97 (1999).
19. R.P. Shannon, *Acta Crystall.* **A32**, 751 (1976).
20. A. Nosov, V. Ustinov, V. Vassiliev, and E. Vladimirova, *Fiz. Met. Metalloved.* **93**, 25 (2002).
21. С.С. Кучеренко, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, В.А. Штаба, А.А. Шемяков, *ФНТ* **27**, 761 (2001).
22. W. Basela, V. Dyakonov, V. Pashchenko, V. Penc, H. Szymczak, J.H. Hernandez-Velasko, and A. Szytula, *Phys. Status Solidi* **236**, 458 (2003).
23. G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, F. Licci, and M.W. Pieper, *Phys. Rev.* **B56**, 6036 (1997).

24. M.M. Savosta, V.A. Borodin, P. Novak, Z. Jirak, J. Hejtmánek, and M. Marysko, *Phys. Rev.* **B57**, 13379 (1998).
25. Cz. Kapusta and P.C. Riedi, *JMMM* **196–197**, 446 (1999).
26. M. Tovar, G. Alejandro, A. Butera, A. Caneiro, M.T. Causa, F. Prado, and R.D. Sanchez, *Phys. Rev.* **B60**, 10199 (1999).
27. G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, T.G. Maris, G. Kallias, M. Pissas, D. Niarchos, C. Dimitropoulos, and J. Dolinsek, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 761 (2000).
28. К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.Е. Архипов, А.В. Королев, Я.М. Муковский, А.А. Арсенов, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 867 (2000).
29. M.M. Savosta, A.N. Ulyanov, N.Yu. Starostyuk, M. Marysko, and P. Novak, *Eur. Phys.* **B12**, 393 (1999).
30. V.P. Pashchenko, A.N. Ulyanov, A.A. Shemyakov, S.I. Khartsev, N.N. Mesin, Ju.V. Medvedev, H.V. Gusakov, and V.A. Turchenko, *Neorg. Mater.* **38**, 302 (2002).
31. Young Sun, Xiaojun Xu, Lei Zheng, and Yuheng Zhang, *Phys. Rev.* **B60**, 12317 (1991).
32. A.K.M. Akther Hossain, L.F. Cohen, F. Damay, N.McN. Aldord, N.D. Mathur, M.G. Blamire, and J.E. Evetts, *JMMM* **192**, 263 (1999).
33. R. Ganguly, I.K. Gopalakrishnan, and J.V. Yakhazi, *Phys. Rev.* **B235**, 308 (2000).

Structural and magnetic inhomogeneity, ^{55}Mn and ^{139}La NMR in magnetoresistive ceramic
 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3 \rightarrow \text{La}_{0.7-x}\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3 + 0.5x\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

V.P. Pashchenko, A.A. Shemyakov, M.M. Savosta, S.I. Khartsev, V.N. Derkachenko, V.K. Prokopenko, V.A. Turchenko, A.V. Pashchenko, V.P. Dyakonov, Yu. Buhanzev, and H. Szymczak

The complex x-ray, resistance, magnetic and ^{55}Mn and ^{139}La NMR investigations have uncovered the influence substitution of barium for tin on phase composition, defect structure and properties of perovskites $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3$). It is shown that the introduction of Sn gives rise to a pyrochloric phase $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and results in an increase in the number of lattice defects of the basic manganite-lanthanum structure and an enhancement of magnetoresistive effect. The smeared temperature of the metal–semiconductor phase transition can be explained by the enhancement of inhomogeneity and defect structure. The low magnitudes of activation energy confirm that the crystal lattice of the samples under investigation is highly inhomogeneous and defective. The broad asymmetric NMR spectra suggest that there is a high-frequency electron exchange between Mn^{3+} and Mn^{4+} and that the environment of Mn^{3+} , Mn^{4+} and La^{3+} is nonequivalent because of the vacancies and clusters and different valency of the ions.