

PASC: 74.62.Dh

Т.Е. Константинова¹, Г.Е. Шаталова¹, В.А. Ступак², И.А. Даниленко¹,
Г.К. Волкова¹, В.А. Глазунова¹

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ
ТВЕРДОГО РАСТВОРА В НАНОЧАСТИЦАХ

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина

Статья поступила в редакцию 26 июля 2005 года

Методом вторичной ионной масс-спектропии проведены исследования химического состава поверхности наночастиц $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ с размерами 12 и 50-100 нм. Экспериментально определено соотношение катионов в поверхностном слое наночастиц разных размеров. Обнаружено, что для поверхности частиц характерно повышенное содержание ионов Sr и Mn, а их концентрация зависит от размера частиц. В качестве возможного механизма перераспределения катионов рассматривается процесс поверхностной сегрегации. Показано, что наблюдаемый немагнитный слой на поверхности частиц может быть сформирован в результате увеличения концентрации ионов Sr и Mn в поверхностном слое до значений, соответствующих антиферромагнитному состоянию.

Вклад поверхности в физические свойства материала наглядно продемонстрирован в процессе исследования допированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ (LDMO), для которых D = Ca, Sr, Ba. Более 50 лет эти соединения являются предметом пристального научного изучения благодаря наблюдаемой в них удивительной корреляции между электропроводностью и магнетизмом [1]. Частичное замещение трехвалентного редкоземельного иона на двухвалентный щелочноземельный приводит к возникновению ферромагнитного упорядочения [2,3] вследствие появления в эквивалентных кристаллографических позициях ионов Mn с разной валентностью. От состояния цепочки $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ зависит эффективность ферромагнитного обмена между соседними спинами, поскольку любые нарушения кристаллической структуры приводят к спиновому разупорядочению и невозможности двойного обмена [4]. Естественной областью структурного и спинового разупорядочения является поверхность кристалла толщиной в несколько эле-

ментарных ячеек, которая служит буфером между регулярной структурой внутреннего объема и внешней средой.

Эффект колоссального отрицательного магнитосопротивления, наблюдаемый в монокристаллах и пленках LDMO, для керамических материалов значительно снижается. Появление межгранульных границ, а следовательно, увеличение доли поверхности в общем объеме кристаллита по сравнению с монокристаллическими образцами приводят к ухудшению магниторезистивных характеристик. В случае наночастиц с размерами менее 250 nm меняется тип проводимости с металлического на полупроводниковый, и основное влияние на транспортные свойства оказывает межгранульная (низкополевая) магниторезистивность. Для наночастиц с очень маленькими размерами роль поверхности становится преобладающей. Магнитные исследования сверхтонких порошков показывают суперпарамагнитное (СПМ) поведение и отсутствие низкополевой магниторезистивности при температуре выше температуры СПМ.

Изучение магнетизма наноразмерных манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO), проведенное чувствительным к локальному спину и зарядовому состоянию методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [5,6], показало, что поверхностный слой гранул является магнитно-мертвым. Исследование особенностей строения внешнего слоя частиц нанопорошков LSMO и их связи с магнитными свойствами является целью настоящей работы.

Изменения состояния поверхностного слоя в наноразмерных манганитах при изменении размера частиц были изучены методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС). Образцы S1 (размер частиц 12 nm) и S2 (бимодальное распределение частиц по размерам 50 и 100–200 nm) приготовлены химическим методом совместного осаждения с использованием СВЧ-нагрева и ультразвуковой обработки [7]. При изготовлении порошков в качестве исходных реагентов взяты химически чистые La_2O_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в соответствии со стехиометрией конечного продукта. Осадителями раствора солей металлов служили NH_4OH и Na_2CO_3 . Окись лантана предварительно растворяли в азотной кислоте. Перемешивание производили в течение 1 h при комнатной температуре. Полученный обводненный осадок промывали в дистиллированной воде для удаления побочных продуктов реакции. После фильтрации гидрогель обрабатывали ультразвуком и сушили в микроволновой печи (2.45 GHz, 600 W) до прекращения изменения веса образца.

Однофазный нанопорошок LSMO синтезировали при 600°C. Фазовый состав изучали методом рентгеноструктурного анализа. Посредством просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали морфологические особенности строения участвующих в синтезе фаз. Для сравнения в качестве образца с доминантой свойств объема использовали керамику S3, полученную по технологии твердофазного синтеза с последующим спеканием.

На серии наших образцов S1–S3 проведены ЯМР-исследования ядер ^{55}Mn [5,6]. Установлено, что для наноразмерных кристаллов характерно существование двух областей, отличающихся магнитными свойствами, – поверхности гра-

нул и их внутреннего объема. Из эксперимента следовало, что поверхностный слой частиц образцов S1 и S2 толщиной около 2 нм является немагнитным и непроводящим. Кроме того, в образце S2 наряду с состоянием иона марганца $Mn^{3+/4+}$, характерным для ферромагнитного манганита лантана, в спектрах наблюдалась дополнительная линия, обусловленная локализованным состоянием ионов Mn^{4+} в поверхностном слое наногранул (рис. 1,а). Эта линия отсутствовала в керамике S3 и наноразмерных образцах S1 (рис. 2,а).

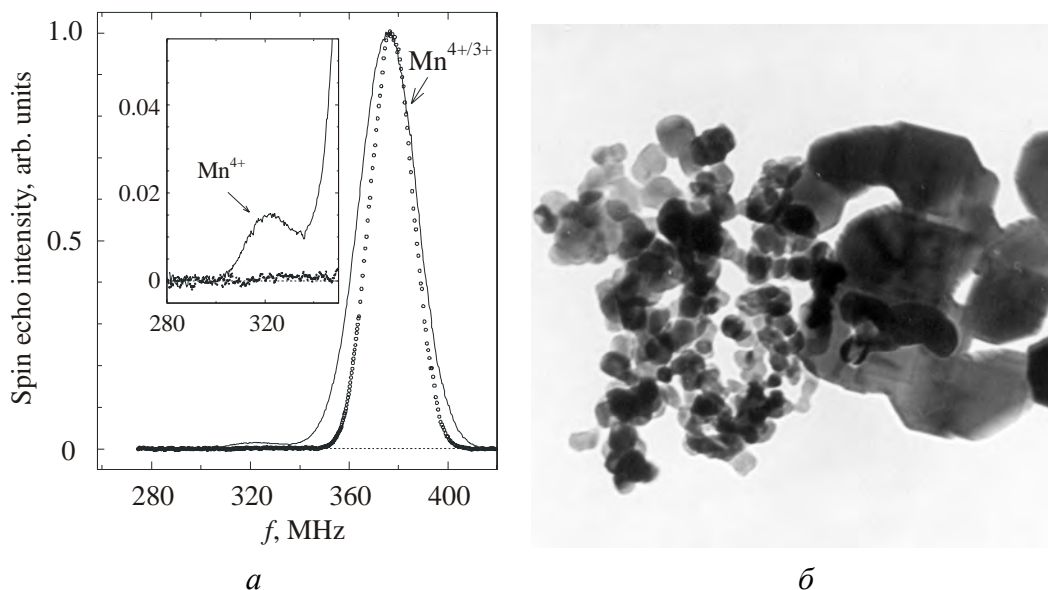


Рис. 1. ^{55}Mn ЯМР-спектры при 77 К [6] образцов S2 (сплошная линия) и S3 (---) (а) и ПЭМ-микрофотография образца S2 (б) $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. На вставке показан увеличенный фрагмент спектра в области 320 МГц

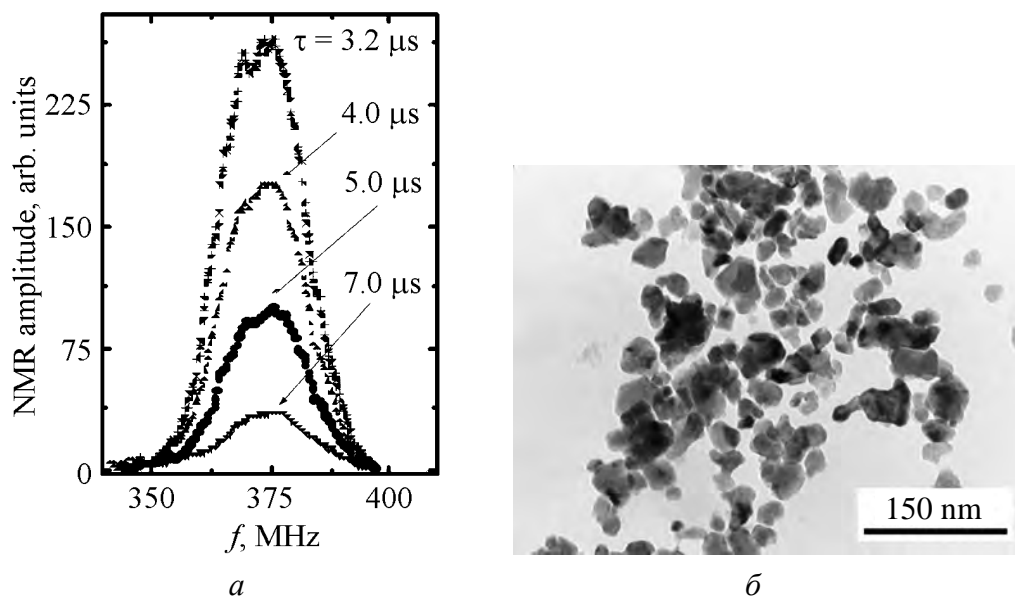


Рис. 2. ^{55}Mn ЯМР-спектр при 77 К [7] (а) и ПЭМ-микрофотография (б) образца S1 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

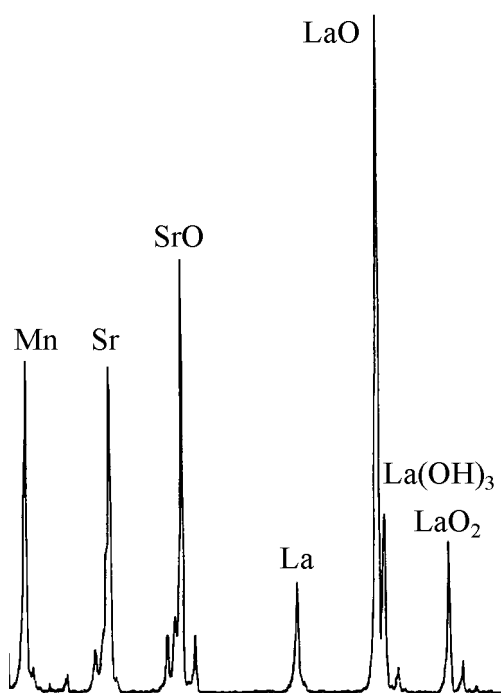


Рис. 3. Спектр вторичной ионной масс-спектрографии образца S1 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

При одинаковой технологии приготовления образцов отличия в их магнитных свойствах могли быть вызваны только различием в размерах частиц, т.е. обусловлены исключительно вкладом поверхностного слоя. Для определения состава поверхности наночастиц LSMO с разными размерами использован такой чувствительный к составу поверхности метод, как ВИМС (рис. 3). Анализ показал (таблица), что для всех исследуемых образцов в поверхностном слое толщиной 2 нм характерно повышенное содержание ионов Sr (стехиометрическому составу отвечает величина 0.43). Важно отметить, что экспериментально наблюдалась зависимость между размером частиц и составом поверхности: с уменьшением размера частиц количество ионов Sr и Mn в поверхностном слое увеличивалось.

Значения отношения Mn/La+Sr, указанные в таблице, не являются абсолютными (из-за слабой чувствительности метода к Mn количество последнего занижено), однако точно описывают тенденцию изменения состава поверхности при изменении размера.

Известны три возможных явления, способных привести к созданию неоднородности состава в керамике: фазовая сепарация, абсорбция и поверхностная сегрегация (внутренняя адсорбция). Фазовая сепарация принадлежит к объемным эффектам и описывается соответствующей фазовой диаграммой. Абсорбция и сегрегация проявляются как результат поддержания равновесия на поверхности раздела твердого тела с внешней средой или на поверхности зерен и определяются в основном природой связи атомов или ионов в области интерфейса. В случае абсорбции равновесие достигается благодаря контакту между паровой фазой и поверхностью, в то время как при внутренней адсорбции – за счет диффузионного контакта между объемом твердого тела и областью интерфейса.

Таблица

Состав поверхностного слоя $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ по данным ВИМС

Образец	Размер частицы, nm	Sr/La	Mn/La+Sr	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
S1	12	0.96	0.77	$\text{La}_{0.51}\text{Sr}_{0.49}\text{MnO}_3$
S2	50, 200	0.90	0.61	$\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$
S3	Керамика	0.72	0.51	$\text{La}_{0.59}\text{Sr}_{0.41}\text{MnO}_3$

Поверхностная сегрегация щелочноземельных атомов в керамических образцах перовскитов BaTiO_3 и SrTiO_3 была обнаружена экспериментально и описана в [8]. Авторы предложили теоретическую модель, в которой в качестве движущей силы перераспределения катионов между объемом и поверхностью частиц рассматривается стрессовое состояние кристаллической решетки на границе раздела с внешней средой. В результате утраты решеткой трехмерной трансляционной симметрии в этих ионных кристаллических соединениях рядом с интерфейсом возникает отрицательный пространственный заряд, который должен быть скомпенсирован слоем положительно заряженных ионов на поверхности. Авторами показано влияние легирующих атомов на характеристики сегрегации – при легировании атомами с иной валентностью и другими ионными радиусами наблюдалось преимущественное перераспределение допантов в область поверхности. В этом случае движение осуществлялось не только за счет электростатических сил, но и благодаря действию упругих сил кристаллической решетки, возникающих из-за различия ионных радиусов.

На основе данных нашего эксперимента были проведены оценки распределения катионов между поверхностным слоем и внутренним объемом частиц с размерами 50 и 12 nm. При оценках предполагалось, что частица имеет сферическую форму, а атомы в поверхностном слое распределены равномерно, т.е. нет радиального градиента концентрации. Соотношение катионов в этом случае определялось средним для слоя значением концентрации.

За единицу объема был принят объем кубика приведенной перовскитной ячейки ABO_3 ($a \approx 0.39$ nm), приходящийся на одну формульную единицу. Исходя из размеров частицы и толщины поверхностного слоя, можно было посчитать количество формульных единиц, приходящихся на каждую из областей. Учет концентрации катионов позволил определить и сопоставить количество ячеек, занятых ионами La и Sr на поверхности и в объеме.

Если исходить из того, что соотношение заложенных при синтезе компонентов для каждой частицы в среднем должно сохраняться, то обогащение поверхности тем или иным элементом должно происходить за счет уменьшения его содержания в объеме. В образцах с размером частиц 50 nm, как показывают расчеты, для достижения экспериментальной концентрации в поверхностном слое из внутреннего объема нужно было изъять ионы Sr в количестве, соответствующем 7% от количества кристаллографических позиций лантановой подрешетки, приходящихся на этот объем. Такая дефектность катионной подрешетки вполне допустима, и в объеме при размерах частиц не менее 50 nm мы имеем зарядовый баланс $\text{La}_{0.7}^{3+} \square_{0.07} \text{Sr}_{0.23}^{2+} \text{Mn}_{0.7}^{3+} \text{Mn}_{0.3}^{4+} \text{O}_3$, отвечающий металлическому состоянию.

Иная картина наблюдается для частиц с размером 12 nm. На внутренний объем в этом случае приходится всего четверть от общего объема частицы. Того количества стронция, который находится во внутреннем объеме, не хватает для заполнения внешнего слоя до концентрации, наблюдаемой в

эксперименте. Недостающие 16% могут быть, вероятно, скомпенсированы выходом на поверхность ионов марганца. Экспериментальные данные (таблица) подтверждают это предположение. Видно, что максимальное количество марганца в приповерхностном слое наблюдается именно для наночастиц размером 12 нм. Различие между образцами S1 и S2 составляет 20%, что согласуется с результатами проведенных нами оценок.

Полученные результаты позволяют объяснить причину появления немагнитного слоя на поверхности наночастиц $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Выход ионов стронция в приповерхностный слой меняет соотношение компонентов твердого раствора и выводит его за границу области ферромагнитного состояния. Делая оценки, мы исходили из значения средней величины концентрации Sr в толщине поверхностного слоя. На самом деле, как показано в [8], имеет место градиент концентрации в направлении к поверхности частицы. Зная среднюю величину концентрации стронция на поверхности и ее значение во внутреннем объеме, а также полагая в первом приближении зависимость внутри поверхностного слоя линейной, можно оценить соотношение Sr/La на интерфейсе. Как показывают оценки, эти величины для частиц с размерами 50 и 12 нм составляют 0.7 и 0.8 соответственно. Такие концентрации на фазовой диаграмме $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (рис. 4) [9] отвечают антиферромагнитному состоянию.

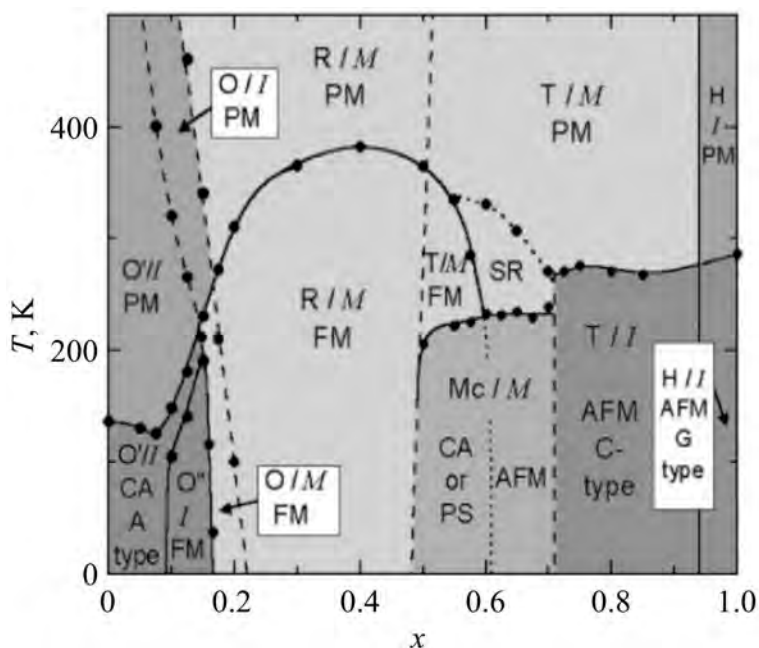


Рис. 4. Фазовая диаграмма монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [9]. Кристаллические структуры: O, O', O'' – орторомбические, T – тетрагональная, Mc – моноклинная, H – гексагональная, R – ромбоэдрическая. Магнитные структуры: PM – парамагнитная, FM – ферромагнитная, AFM – антиферромагнитная, CA – скошенная антиферромагнитная (canted). Электронные состояния: PS – неоднородное (phase separated), I – диэлектрическое (изоляционное), M – металлическое

Магнитные доменные структуры наночастиц исследуемых порошков, как показано в [6], существенно различаются: для образцов S1 характерно монодоменное строение, тогда как для образцов S2 – мультидоменное. Присутствие в образцах S2 локализованных состояний Mn^{4+} может быть объяснено эффектами совместного действия разбиения на домены и поверхностной сепарацией ионов Sr. В этом случае на поверхности гранулы вполне может появиться область, содержащая только ионы Mn^{4+} .

Таким образом, появление в образцах S2 локализованных состояний Mn^{4+} может быть объяснено обогащением поверхности наночастиц стронцием.

Результаты, полученные в настоящей работе, дают информацию о перераспределении компонентов твердого раствора между поверхностью и объемом в наночастицах LSMO. Исследования методом SIMS группы образцов показали, что обнаруженный в ЯМР-экспериментах немагнитный слой толщиной 2 нм на поверхности гранул образуется в результате ее обогащения ионами Sr и Mn до концентраций, соответствующих антиферромагнитному состоянию.

1. G.H. Jonker, J.H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
2. J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
3. E.O. Wollan, W.C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
4. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
5. M.M. Savosta, V.N. Krivoruchko, I.A. Danilenko et al., *Phys. Rev.* **B69**, 024413 (2004).
6. V. Krivoruchko, T. Konstantinova, A. Mazur et al., *J. Magn. Magn. Mater.* (in press).
7. I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, V.N. Krivoruchko et al., *Functional Materials* **11**, 608 (2004).
8. S.B. Desu, D.A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3391 (1990).
9. J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, A. Loidl, *Phys. Rev.* **B66**, 094410 (2002).

T.E. Konstantinova, G.E. Shatalova, V.A. Stupak, I.A. Danilenko, G.K. Volkova, V.A. Glazunova

REDISTRIBUTION OF SOLID-SOLUTION COMPONENTS IN $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ NANOPARTICLES

Chemical composition of the surface of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles, 12 and 50–100 nm in size, has been investigated by the secondary ion mass-spectroscopy method. Cation ratio in the surface layer of nanoparticles of different size has been determined experimentally. Increased content of Sr and Mn ions, with concentration dependent on particle size, has been found to be characteristic of particle surface. The process of surface segregation is considered as a possible mechanism of cation redistribution. It is shown that the observed nonmagnetic layer on particle surface can be formed as a result of increase in concentration of Sr and Mn ions in surface layer up to values corresponding to the antiferromagnetic state.

Fig. 1. ^{55}Mn NMR spectra of samples S2 (solid line) and S3 (—○—) for 77 K [6] (a) and TEM-microphotography of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sample S2 (б). Enlarged spectrum fragment in the region of 320 MHz is shown in the insert

Fig. 2. ^{55}Mn NMR spectrum for 77 K [7] (a) and TEM-microphotography (б) of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sample S1

Fig. 3. Spectrum of secondary ion mass-spectroscopy for $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sample S1

Fig. 4. Phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ single crystals [9]. The crystal structures: O, O', O'' – orthorhombic, T – tetragonal, Mc – monoclinic, H – hexagonal, R – rhombohedral. The magnetic structures: PM – paramagnetic, FM – ferromagnetic, AFM – antiferromagnetic, CA – canted antiferromagnetic. The electronic states: PS – phase separated, I – dielectric (insulating), M – metallic