

Структура, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0,6$)

А.В. Пащенко¹, В.П. Пащенко^{1,2}, В.К. Прокопенко¹, Ю.Ф. Ревенко¹, А.С. Мазур¹,
В.Я. Сычева¹, В.В. Бурховецкий¹, Н.Г. Кисель^{1,2}, А.Г. Сильчева³, Н.А. Леденёв⁴

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: alpash@mail.ru

²ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, г. Донецк, 83097, Украина

³Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко МОН Украины, г. Луганск, 91011, Украина

⁴Донецкий национальный университет МОН Украины, г. Донецк, 83055, Украина

Статья поступила в редакцию 28 января 2014 г., опубликована онлайн 23 июня 2014 г.

Рентгеноструктурным, резистивным, магнитными (χ_{ac} и ЯМР ^{55}Mn), магниторезистивным и электронно-микроскопическими методами исследованы керамические образцы $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0,6$). Показано, что с ростом концентрации x тип искажения элементарной ячейки изменяется от орторомбического ($x = 0-0,2$) к псевдокубическому ($x = 0,4-0,6$) и повышается дефектность структуры, содержащей анионные и катионные вакансии. Уменьшение температур фазовых переходов «металл–полупроводник» T_{ms} и «ферро–парамагнетик» T_C , повышение удельного сопротивления и энергии активации при росте x объяснено повышением концентрации вакансий, ослабляющих высокочастотный электронный двойной обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Для составов с повышенным содержанием неодима обнаружен переход в антиферромагнитное состояние при понижении температуры ниже 130 К. Наблюдается два вида магниторезистивного эффекта. Величина первого эффекта, который проявляется вблизи температур фазовых переходов T_{ms} и T_C , повышается с ростом концентрации x . Величина второго эффекта, обнаруженного в низкотемпературной области, превосходит значение первого. Построены фазовые диаграммы магнитного состояния, которые характеризуют сильную корреляционную взаимосвязь между составом, дефектностью структуры, фазовыми переходами и функциональными свойствами, в том числе магниторезистивным эффектом.

Рентгеноструктурним, резистивним, магнітними (χ_{ac} та ЯМР ^{55}Mn), магніторезистивним та електронно-мікроскопічним методами досліджено керамічні зразки $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0,6$). Показано, що із зростанням концентрації x тип спотворення елементарного осередку змінюється від орторомбічного ($x = 0-0,2$) до псевдокубічного ($x = 0,4-0,6$) і підвищується дефектність структури, що містить аніонні та катіонні вакансії. Зменшення температур фазових переходів «метал–напівпровідник» T_{ms} та «феро–парамагнетик» T_C , підвищення питомого опору і енергії активації при зростанні x пояснено підвищенням концентрації вакансій, що ослаблюють високочастотний електронний подвійний обмін $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Для складів з підвищеним вмістом неодима спостерігається перехід в антиферомагнітний стан при пониженні температури нижче 130 К. Спостерігається два види магніторезистивного ефекту. Величина першого ефекту, який проявляється поблизу температур фазових переходів T_{ms} та T_C , підвищується із зростанням концентрації x . Величина другого ефекту, який спостерігається в низькотемпературній області, перевершує значення першого. Побудовано фазові діаграми магнітного стану. Фазові діаграми характеризують сильний кореляційний взаємозв'язок між складом, дефектністю структури, фазовими переходами та функціональними властивостями, у тому числі магніторезистивним ефектом.

PACS: **71.30.+h** Переходы металл–полупроводник и другие электронные переходы;
75.47.Lx Манганиты;
75.47.Gk Колоссальное магнитосопротивление.

Ключевые слова: манганиты, дефектность структуры, магниторезистивный эффект, фазовые переходы.

1. Введение

Повышенный интерес к редкоземельным (РЗ) манганитам связан с дискуссионностью природы уникальной взаимосвязи электрических и магнитных свойств, проявляющейся в колоссальном магниторезистивном (МР) эффекте [1–4] и с возможностью его практического применения [5–7]. Среди многочисленных РЗ манганитов наиболее перспективны допированные стронцием лантановые [8,9], празеодимовые [10–12] и неодимовые [13,14] составы. Для этих РЗ манганитов характерны максимальные (близкие к комнатным) температуры фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} и ферро–парамагнетик T_C , вблизи которых при температуре T_P наблюдается пик МР эффекта. При выяснении природы этого эффекта и основных факторов, влияющих на температуры фазовых переходов T_{ms} и T_C , важную роль играет учет дефектности перовскитовой структуры, связанной с появлением точечной (вакансионной), нано- и мезоструктурной (кластерной) неоднородностей [15–17]. К сожалению, в настоящее время вопросу о роли дефектности структуры в формировании функциональных свойств металлооксидов, содержащих 3d-ионы переменной валентности, посвящено мало работ. Согласно фазовой диаграмме Mn–O [18] и работам [15,19], образование дефектной структуры в РЗ манганитах связано с циклическими изменениями содержания кислорода и валентностей ионов марганца $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$. Так, при нагреве и высокотемпературном отжиге (спекании) образцов образуются анионные вакансии $V^{(a)}$, а при охлаждении в процессе окисления $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ — катионные вакансии $V^{(c)}$ [17,20].

Заслуживает внимания труднообъяснимое различие температур фазовых переходов для манганитов с различными РЗ ионами, находящимися в А-позиции перовскитовой структуры. Например, для $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ температура Кюри $T_C = 365$ К [8], для $\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ $T_C = 320$ К [11], а для $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ $T_C = 260$ К [14]. Выбор Pr- и Nd-содержащих составов РЗ манганитоперовскитов обусловлен еще одним важным фактором — различием характера и степени возможных изменений валентностей этих А-катионов [21]. Возможность повышения валентности празеодима $\text{Pr}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{4+}$ связана с дополнительным образованием катионных вакансий $V^{(c)}$, а понижение валентности неодима $\text{Nd}^{3+} \leftrightarrow \text{Nd}^{2+}$ — с образованием анионных вакансий $V^{(a)}$. С целью установления закономерностей влияния состава на дефектность перовскитовой структуры и дефектности структуры на фазовые переходы вблизи температур T_{ms} и T_C , в том числе на магниторезистивные свойства, были проведены данные исследования на керамических образцах $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_3$ при полном А-катионном замещении РЗ иона от $x = 0$ до 0,6.

2. Методы получения и исследования

Керамические образцы $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_3$ ($x = 0-0,6$) получены из заданных смесей Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Mn_2O_4 марок «ЧДА» твердофазным синтезом при 1000 °С (20 ч) с последующим спеканием таблетированных прессовок ($\varnothing = 8$ мм, $h = 2-3$ мм) при температуре $t_{\text{ann}} = 1200$ °С (20 ч) в режиме медленного нагрева и охлаждения образцов на воздухе.

При исследованиях использовали следующие методы:

1) рентгеноструктурный в Си-излучении на установке ДРОН-2 — для определения фазового состава образцов и параметров перовскитовой структуры;

2) термогравиметрический — для определения относительных изменений массы образцов $\Delta m/m_0$ при их спекании;

3) четырехконтактный резистивный метод на постоянном токе 1–5 мА — для определения удельного сопротивления ρ и его температурных зависимостей $\rho(T)$ в интервале $T = 77-430$ К;

4) магнитный — для определения абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}$ (поле модуляции $h_{ac} = 0,1$ Э с частотой 600 Гц, N — геометрический фактор размагничивания) и ее температурных зависимостей $4\pi N\chi_{ac}(T)$ в интервале $T = 77-430$ К;

5) ЯМР ^{55}Mn по двухимпульсному методу спинового эха [20,22];

6) сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на японском микроскопе JSM-6490LV — для определения кристаллической структуры (микроструктуры);

7) магниторезистивный на основе четырехконтактного резистивного метода — для определения магниторезистивного эффекта $MR = \Delta\rho/\rho = (\rho - \rho_H)/\rho$ в магнитном поле $H = 5$ кЭ и его температурных зависимостей $MR(T)$ в интервале $T = 77-400$ К.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Кристаллическая структура

Согласно рентгеноструктурным данным, однофазные образцы $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ при $x = 0-0,2$ содержали орторомбическую $Pnma$ фазу со слабоизменяющимися параметрами $a = 5,485$ Å, $b = 5,450$ Å, $c = 7,712$ Å. При $x = 0,3-0,6$ образцы обладали псевдокубической структурой с практически постоянным параметром $a = 7,720$ Å. Слабое изменение параметров перовскитовой структуры можно объяснить близостью ионных радиусов Pr^{3+} ($R = 1,32$ Å) и Nd^{3+} ($R = 1,30$ Å) при одинаковом понижении анионными вакансиями $V^{(a)}$ кислородного координационного числа до КЧ = 9 [21]. Используя механизм дефектообразования [20] в перовскитовой структуре РЗ манганитов [23], связанный с циклическостью изменений содержания кислорода и не только валентностей марганца ($\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$), но и редкоземельных ионов, причем имеющих различ-

Таблица 1. Молярные формулы реальной перовскитовой структуры $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$)

x	Молярные формулы дефектной перовскитовой структуры	$V^{(a)}, \%$	$V^{(c)}, \%$
0	$\{\text{Pr}_{0,56}^{3+}\text{Sr}_{0,28}^{2+}(\text{Mn}_{0,04}^{2+})_{cl}V_{0,12}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,70}^{3+}\text{Mn}_{0,30}^{4+}]_B\text{O}_{2,81}^{2-}V_{0,19}^{(a)}$	6,3	6,0
0,1	$\{\text{Pr}_{0,47}^{3+}\text{Nd}_{0,09}^{3+}\text{Sr}_{0,28}^{2+}(\text{Mn}_{0,03}^{2+})_{cl}V_{0,13}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,71}^{3+}\text{Mn}_{0,29}^{4+}]_B\text{O}_{2,80}^{2-}V_{0,20}^{(a)}$	6,7	6,5
0,2	$\{\text{Pr}_{0,37}^{3+}\text{Nd}_{0,19}^{3+}\text{Sr}_{0,28}^{2+}(\text{Mn}_{0,02}^{2+})_{cl}V_{0,14}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,71}^{3+}\text{Mn}_{0,29}^{4+}]_B\text{O}_{2,78}^{2-}V_{0,22}^{(a)}$	7,3	7,0
0,3	$\{\text{Pr}_{0,28}^{3+}\text{Nd}_{0,28}^{3+}\text{Sr}_{0,28}^{2+}(\text{Mn}_{0,01}^{2+})_{cl}V_{0,15}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,72}^{3+}\text{Mn}_{0,28}^{4+}]_B\text{O}_{2,77}^{2-}V_{0,23}^{(a)}$	7,7	7,5
0,4	$\{\text{Pr}_{0,18}^{3+}\text{Nd}_{0,37}^{3+}\text{Sr}_{0,28}^{2+}(\text{Mn}_{0,01}^{2+})_{cl}V_{0,16}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,72}^{3+}\text{Mn}_{0,28}^{4+}]_B\text{O}_{2,76}^{2-}V_{0,24}^{(a)}$	8,0	8,0
0,5	$\{\text{Pr}_{0,09}^{3+}\text{Nd}_{0,46}^{3+}\text{Sr}_{0,28}^{2+}V_{0,17}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,72}^{3+}\text{Mn}_{0,28}^{4+}]_B\text{O}_{2,75}^{2-}V_{0,25}^{(a)}$	8,3	8,5
0,6	$\{\text{Nd}_{0,55}^{3+}\text{Sr}_{0,27}^{2+}V_{0,18}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0,73}^{3+}\text{Mn}_{0,27}^{4+}]_B\text{O}_{2,73}^{2-}V_{0,27}^{(a)}$	9,0	9,0

ный характер изменения валентности по отношению к трехвалентному иону La^{3+} ($\text{Pr}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{4+}$ и $\text{Nd}^{3+} \leftrightarrow \text{Nd}^{2+}$), когда при высоких температурах образуются анионные вакансии $V^{(a)}$, а при охлаждении — катионные вакансии $V^{(c)}$ [20], нами была определена наиболее вероятная дефектность перовскитовой структуры. Молярные формулы такой реальной (дефектной) структуры для $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ приведены в табл. 1. Видно, что с ростом концентрации x повышается концентрация вакансий $V^{(a)}$ и $V^{(c)}$. Подтверждением роста концентрации вакансий является повышение относительной убыли массы образцов $-\Delta m/m_0$ по данным термогравиметрического анализа и тенденция понижения их гидростатической плотности γ (см. табл. 2) при изменении соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Такие изменения состава и структуры должны приводить к изменению транспортных и магнитных свойств.

3.2. Резистивные (транспортные) свойства

Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ керамики $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ для различных концентраций x , изображенные на рис. 1, свиде-

тельствуют об уменьшении температуры фазового перехода металл–полупроводник с ростом x от $T_{ms} = 300$ К ($x = 0$) до 280 К ($x = 0,3$) и 250 К ($x = 0,6$) (см. табл. 2). Такое уменьшение T_{ms} согласуется с ростом концентрации вакансий $V^{(a)}$ и $V^{(c)}$ (см. табл. 1), ослабляющих обменное взаимодействие $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Для орторомбической структуры ($x = 0,1-0,2$) наблюдается рост удельного сопротивления ρ до концентрации $x = 0,4$ с его дальнейшим падением в интервале $x = 0,5-0,6$ для псевдокубической структуры (см. рис. 1).

Отдельный интерес представляет приведенная на вставке рис. 1 концентрационная зависимость энергии активации E_a , которая является важной характеристикой транспортных свойств РЗ манганитов, характеризующей степень неоднородности электронного состояния вблизи зоны проводимости [23]. Энергию активации E_a рассчитывали для парамагнитной полупроводниковой области ($T > T_C$, $T > T_{ms}$) из уравнения диффузионного типа [24], соответствующего адиабатическому термоактивированному процессу прыжковой проводимости [23]:

$$\rho(T) = [k/(ne^2 D)] T^n \exp[E_a/(kT)],$$

Таблица 2. Физические свойства керамики $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$)

x	$-\Delta m/m_0, \%$	$\gamma, \text{г/см}^3$	$V_{uc}, \text{Å}$	$T_{ms}, \text{К}$	$T_N, \text{К}$	$T_C, \text{К}$	$T_C^{\text{onset}}, \text{К}$	$V_{FM}, \%$		$d, \text{мкм}$
								χ_{ac}	NMR	
0	1,17	5,43	230,7	300	–	267	320	22,0	22,0	2,3
0,1	1,55	5,40	230,5	293	–	238	320	24,2	24,7	2,0
0,2	1,83	5,06	230,4	290	135	240	310	22,6	23,4	1,8
0,3	2,32	5,07	230,3	280	133	228	310	26,7	26,8	1,7
0,4	2,57	5,08	230,2	275	133	215	308	27,0	27,1	1,6
0,5	2,85	5,04	230,1	260	133	205	308	26,8	29,5	1,5
0,6	3,05	5,03	230,0	250	130	195	285	32,4	32,4	1,4

Примечание: $-\Delta m/m_0$ — относительное уменьшение массы образцов после спекания; γ — гидростатическая плотность; V_{uc} — объем элементарной ячейки; T_{ms} — температура фазового перехода «металл–полупроводник»; T_N и T_C — температуры Нееля и Кюри; V_{FM} — объем ФМ фазы по данным магнитных (χ_{ac}) и ЯМР (^{55}Mn) исследований; d — средний размер кристаллитов.

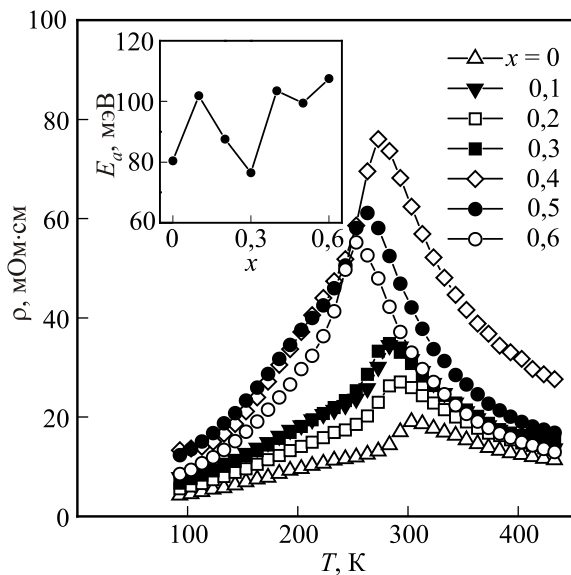


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления керамики $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ с температурой спекания $t_{\text{ann}} = 1200$ °C. На вставке — концентрационные зависимости энергии активации E_a .

где $D = a^2 \cdot \nu$ — коэффициент диффузии, при которой перенос заряда e , концентрация которого n , происходит за счет прыжка с частотой ν между локализованными (поляронными) состояниями, находящимися на расстоянии параметра элементарной ячейки a , показатель степени n при температурном множителе равен 1 для адиабатического и 1,5 для неадиабатического процессов [25].

Согласно полученным данным наблюдается немонотонный рост энергии активации E_a от 80 мэВ для $x = 0$ до 108 мэВ для $x = 0,6$. Увеличение энергии E_a с ростом x мы объясняем повышением концентрации вакансий, которые ослабляют высокочастотный двойной обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и повышают энергетический барьер при переносе заряда в механизме двойного обмена. Немонотонный характер зависимости $E_a(x)$ приходится на область структурного перехода ($x = 0,1-0,3$) и связан с ослаблением вклада ян-теллеровских искажений при переходе из орторомбической $Pnma$ симметрии в псевдокубическую фазу, для которой наибольший вклад в искажения структуры вносят тилтинговые смещения октаэдрических комплексов MnO_6 в перовскитовой структуре. Дальнейший рост энергии E_a при $x > 0,3$ обусловлен увеличением дефектности структуры и влиянием тилтинговых искажений.

3.3. Магнитные свойства и ЯМР ^{55}Mn

Изображенные на рис. 2 температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$ свидетельствуют о наличии фазового перехода ферро–парамагнетик для всех со-

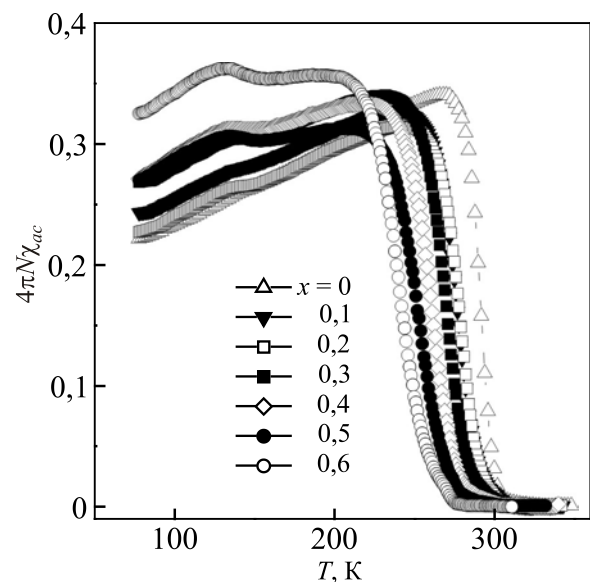


Рис. 2. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$, спеченной при температуре $t_{\text{ann}} = 1200$ °C.

ставов $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$. Анализ зависимостей $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$ (см. рис. 2) позволил определить температуру Кюри T_C по температуре максимального значения магнитной восприимчивости. Ширина ФМ перехода ΔT_C соответствует температурному интервалу от T_C до T_C^{onset} , где T_C^{onset} определяется из условия $4\pi N\chi_{\text{ac}} = 0$ для $T > T_C^{\text{onset}}$. Температура Кюри понижается, а ширина перехода ΔT_C увеличивается с ростом концентрации x от 267–320 К ($x = 0$) до 240–310 К ($x = 0,2$) — для орторомбической структуры и от 215–308 К ($x = 0,4$) до 195–285 К ($x = 0,6$) — для псевдокубической структуры.

Для образцов с повышенным содержанием Nd ($x = 0,3-0,6$) и концентрацией вакансий (см. табл. 1) характерно магнитное расслоение, которое продемонстрировано на рис. 2 в виде двух пиков на зависимостях $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$. Первый пик при более высокой температуре обусловлен ФМ упорядочением марганца с температурой Кюри, которая понижается с ростом x от $T_C = 228$ К ($x = 0,3$) до 215 К ($x = 0,4$), 205 К ($x = 0,5$) и 195 К ($x = 0,6$). Второй пик, обусловленный влиянием редкоземельной подсистемы, связан с появлением АФМ взаимодействий ниже температуры Нееля $T_N = 195-228$ К для $x \geq 0,2$. При частичном вплоть до полного изовалентного замещения редкоземельного иона Pr^{3+} на ион Nd^{3+} температура T_N незначительно понижается от $T_N = 135$ К для $x = 0,2$ до 133 К для $x = 0,3-0,5$ и 130 К для $x = 0,6$. Заслуживает внимания тенденция уширения (размытия) магнитного фазового перехода при T_C с ростом x : для орторомбической структуры от $\Delta T_C = 53$ К ($x = 0$) до 82 К ($x = 0,1$) и для псевдокубической структуры от $\Delta T_C = 93$ К ($x = 0,4$) до 103 К ($x = 0,5$) и 90 К ($x = 0,6$) (см. табл. 2). Такое повышение неоднородности магнитного состояния мы

объясняем ростом дефектности перовскитовой структуры вакансионного типа (см. табл. 1), способствующей мезо-наноструктурному расслоению.

Важной характеристикой локальных магнитных и валентных состояний ионов марганца [20] и магнитной неоднородности являются спектры ЯМР ^{55}Mn [22], которые для наших образцов получены при температуре $T = 77\text{ К}$ (см. рис. 3).

При крупномасштабном фазовом расслоении магнитоупорядоченного состояния РЗ манганитов [26] большое влияние на амплитуду спинового эха оказывают релаксационные процессы [27]. Амплитуда сигнала сильно зависит от неоднородности магнитного окружения

ядер ^{55}Mn . При исследовании сигнала ЯМР для исключения влияния локальных релаксационных процессов для каждого образца было измерено несколько кривых, отличающихся друг от друга временем задержки между первым и вторым импульсами $\tau_{12} = 3,4\text{--}41,0\text{ мкс}$. Приведенные по массе образцов результирующие кривые поглощения сигнала ЯМР, полученные путем экстраполяции $\tau_{12} \rightarrow 0$, изображены на рис. 3(а).

Согласно компьютерной обработке ЯМР спектров наиболее вероятно их разложение на 3 составляющие — три гауссиана. Разложение на 3 спутных компонента связано с неоднородностью состояний ионов марганца переменной валентности $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, вызванной

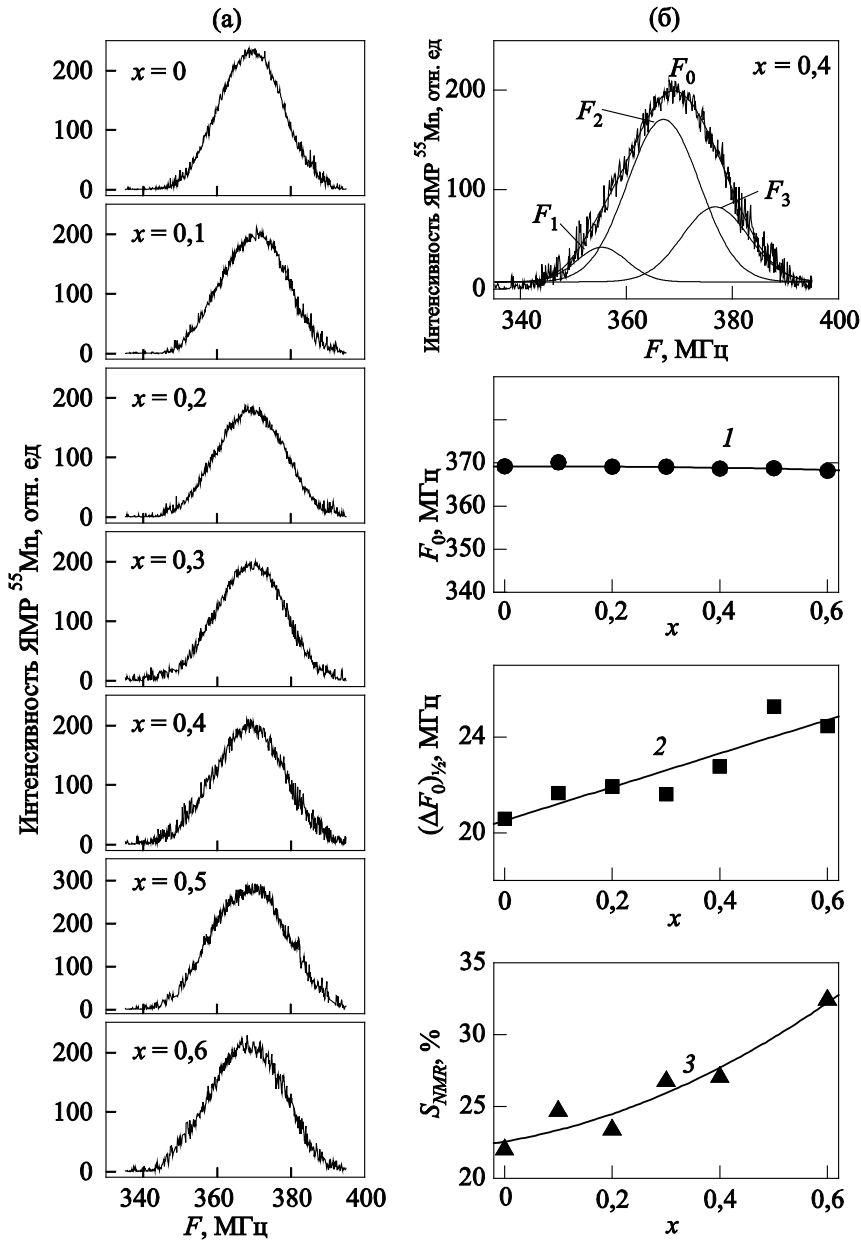


Рис. 3. ЯМР ^{55}Mn при $T = 77\text{ К}$ керамики $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0\text{--}0,6$, $t_{\text{ann}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$). ЯМР спектры, полученные при экстраполяции времени задержки $\tau_{12} \rightarrow 0$ (а). Разложение ЯМР спектра F_0 для состава с $x = 0,4$ на три гауссиана с резонансными частотами F_1 , F_2 и F_3 ; концентрационные зависимости основной резонансной частоты F_0 , ширины спектра на его полувысоте $(\Delta F_0)_{1/2}$ и площади под кривой поглощения S_{NMR} (б).

неравномерностью их окружения. На рис. 3(б) в верхнем углу видно, что ЯМР спектр с основной резонансной частотой $F_0 = 368,7$ МГц (образец с $x = 0,4$) состоит из трех составляющих, среди которых минимальная частота $F_1 = 355,6$ МГц соответствует ионам марганца повышенной валентности, в окружении которых (из принципа локальной электронейтральности) находятся катионные вакансии $V^{(c)}$. Спектр с $F_2 = 367,0$ МГц, имеющий наибольшую площадь под кривой поглощения, связан с участвующими в двойном обмене ионами Mn, находящимися в бездефектной матричной структуре, для которых в состав второй координационной сферы входят катионы трехвалентных ионов Pr^{3+} и (или) Nd^{3+} и двухвалентного стронция Sr^{2+} . Появление третьего спектра с частотой $F_3 = 376,8$ МГц связано с ионами марганца пониженной валентности, в окружении которых преобладают анионные вакансии $V^{(a)}$.

Незначительные изменения основной резонансной частоты F_0 от 369,2 МГц ($x = 0$) до 369,1 МГц ($x = 0,3$) и 368,2 МГц ($x = 0,6$) при росте концентрации x (кривая 1 на рис. 3) хорошо коррелируют с практически одинаковой для всех составов усредненной валентностью марганца, находящейся в интервале от +3,30 до +3,27, ионы которого занимают B-позиции перовскитовой структуры (см. табл. 1), а увеличение ширины резонансной кривой на ее полувысоте $(\Delta F_0)_{1/2}$ (кривая 2 на рис. 3(б)) можно объяснить повышением магнитной неоднородности за счет роста концентрации вакансий (см. табл. 1), ослабляющих высокочастотный электронный двойной обмен $(\text{Mn}_B^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}_B^{4+}) \leftrightarrow (\text{Mn}_B^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}_B^{3+})$ [28].

Согласно теории импульсного метода ЯМР [29], площадь под кривой S_{NMR} поглощения пропорциональна количеству ФМ центров, т.е. количеству ядер марганца, участвующего в двойном обмене. Это дает возможность определить методом ЯМР процентное содержание ФМ фазы V_{FM} . На рис. 3(б) (кривая 3) изображена концентрационная зависимость площади S_{NMR} под кривыми поглощения сигнала ЯМР (рис. 3(б)) для всех составов $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0,6$). Значения V_{FM} , соответствующие площади S_{NMR} , занесены в табл. 2. Видно, что процентное содержание количества ФМ фазы, определенное методом ЯМР, коррелирует с тенденцией роста объема ФМ фазы, определенной магнитным методом (см. рис. 2) при $T = 77$ К от $V_{FM} = 22\%$ ($x = 0$) до 27% ($x = 0,3$) и 32% ($x = 0,6$).

3.4. Магниторезистивные свойства и фазовые диаграммы

Редкоземельные манганиты представляют особый интерес в связи с магниторезистивным эффектом. Температурные зависимости МР эффекта, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о наличии пика МР эффекта на зависимостях $MP(T)$ при температуре T_p вблизи температур фазовых переходов T_{ms} и T_C . Тем-

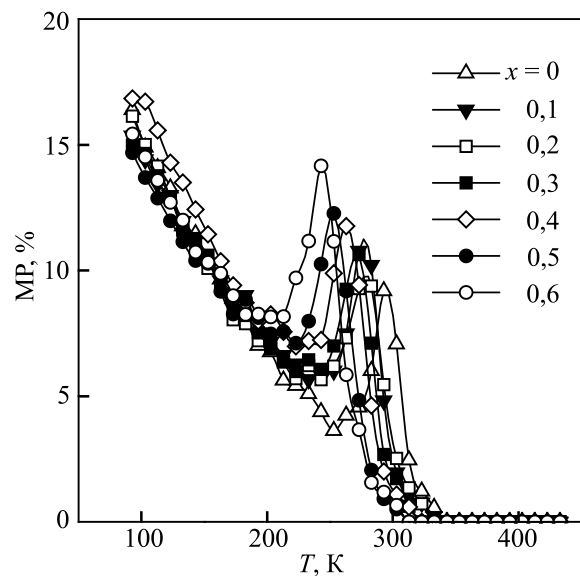


Рис. 4. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта (МР) керамики $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$, спеченной при температуре $t_{\text{ann}} = 1200$ °C в поле $H = 5$ кЭ.

пература T_p с ростом концентрации x понижается от 290 К ($x = 0$) до 280 К ($x = 0,2$) — для орторомбической структуры и от 255 К ($x = 0,4$) до 245 К ($x = 0,6$) — для псевдокубической структуры. Этот магниторезистивный эффект, связанный с рассеянным на наноструктурной неоднородности дефектной перовскитовой структуры, повышается с ростом x от 9% до 14%.

В низкотемпературной области при температурах $T < 250$ К наблюдается другой тип МР эффекта, обусловленный рассеянием (туннелированием) на мезоструктурных неоднородностях межкристаллитных границ [30,31]. Величина этого эффекта больше первого. Представляет интерес сопоставление изменения этого МР эффекта с изменениями кристаллической структуры, приведенной по данным СЭМ на рис. 5. Наблюдаемое уменьшение среднего размера кристаллитов d (см. табл. 2) коррелирует с повышением МР эффекта туннельного типа (см. рис. 4) и дефектности перовскитовой структуры (см. табл. 1).

Обобщающим результатом взаимосвязи *состав–структура–свойства* является фазовая диаграмма, приведенная на рис. 6. На этой диаграмме видно, что с ростом концентрации x повышается дефектность перовскитовой структуры вакансионного типа (V), изменяется тип структуры с орторомбического на псевдокубический, понижаются температуры фазовых переходов T_{ms} , T_C и повышается МР эффект. С понижением температуры установление дальнего ФМ порядка происходит через область установления ближнего магнитного порядка (ОУМП). В переходной области от T_C до T_C^{onset} наблюдается крупномасштабное фазовое расслоение, проявляющееся в сосуществовании ФМ и ПМ областей, в которых температурный ход

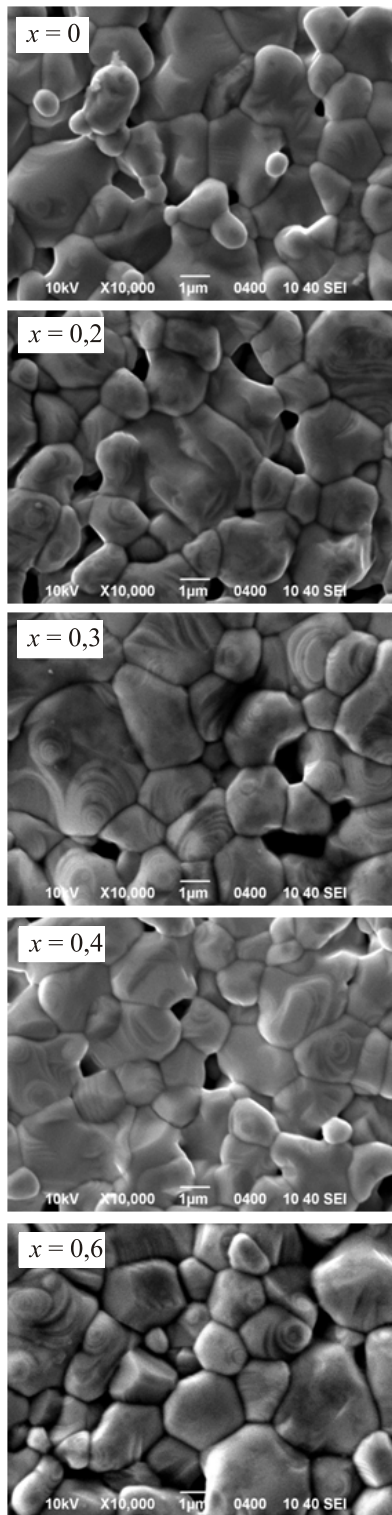


Рис. 5. Микроструктура керамики $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$) по данным СЭМ.

зависимости сопротивления отвечает металлическому и полупроводниковому типам. Для составов с повышенным содержанием неодима $x = 0,3-0,6$ при понижении температуры ниже температуры Нееля $T_N = 133\text{ K}$ ферромагнитный характер магнитного упорядочения изменяется на антиферромагнитный.

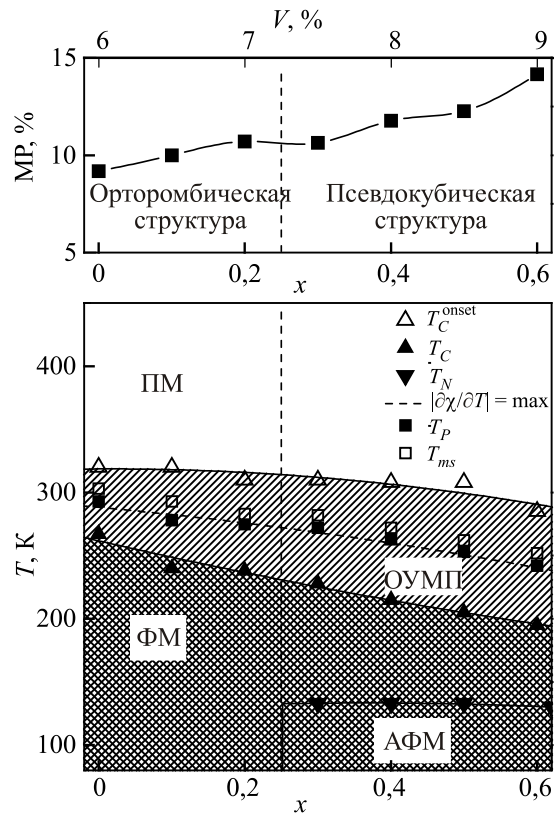


Рис. 6. Фазовая диаграмма *состав–структура–свойства* магниторезистивной керамики $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$). Треугольные значки — данные, полученные из магнитных измерений. Квадратные значки — результат резистивных исследований. ПМ, ФМ и АФМ — парамагнитное, ферромагнитное и антиферромагнитное состояния. ОУМП — область установления ближнего магнитного порядка. V — концентрация вакансий (дефектность).

Выводы

На основании рентгеноструктурных, термогравиметрических, гидростатических, резистивных, магнитных (χ_{ac} , ЯМР ^{55}Mn), магниторезистивных и электронномикроскопических исследований керамических образцов $\text{Pr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$) сделаны следующие выводы.

Для однофазных образцов в интервале $x = 0-0,2$ характерна орторомбическая, а для $x = 0,4-0,6$ псевдокубическая перовскитовая структура. Слабые изменения параметров решетки и объема элементарной ячейки объясняются близостью ионных радиусов Pr^{3+} (1,32 Å) и Nd^{3+} (1,30 Å). Вследствие цикличности изменений содержания кислорода и валентностей ионов марганца и редкоземельных ионов при спекании образцов перовскитовая структура содержит анионные и катионные вакансии, концентрации которых повышаются с ростом x .

Для всех составов характерны фазовые переходы: металл–полупроводник и ферро–парамагнетик, температуры которых T_{ms} и T_C понижаются вследствие по-

вышения дефектности перовскитовой структуры. Повышения сопротивления и энергии активации с ростом x коррелируют с повышением концентрации вакансий, ослабляющих высокочастотный электронный двойной обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn подтверждают высокочастотный электронный обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и неоднородность состояния этих ионов вследствие неравномерности распределения ионов и вакансий.

Наблюдаемый вблизи температур фазовых переходов T_{ms} и T_C пик магниторезистивного эффекта обусловлен рассеянием на наноструктурных внутрикристаллитных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры. Температура этого магниторезистивного эффекта понижается, а его величина повышается с ростом x и концентрации вакансий.

В низкотемпературной области наблюдается магниторезистивный эффект, обусловленный туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах. Установлена взаимосвязь между повышением магниторезистивного эффекта туннельного типа и уменьшением размера кристаллитов, вызывающим, соответственно, изменение ширины межкристаллитных зон при росте концентрации x . Построена фазовая диаграмма, которая характеризует сильную взаимосвязь: «*состав–структура*», «*состав–дефектность структуры*», «*дефектность структуры–фазовые переходы*», «*фазовые переходы–магнитные, электрические и магнитотранспортные свойства*», т.е. «*состав–структура–свойства*» редкоземельных манганитоперовскитов.

1. A.S. Alexandrov and A.M. Bratkovsky, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 141 (1999).
2. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
3. E.L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
4. M.B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
5. S. Khizroev, Y. Hijazi, R. Chomko, S. Mukherjee, R. Chantrell, X. Wu, R. Carley, and D. Litvinov, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 042502-1 (2005).
6. В.П. Пашенко, Н.И. Носанов, А.А. Шемяков, *Патент UA № 45153. Бюл.* **9** (2005).
7. F. Yang, L. Méchin, J.-M. Routoure, B. Guillet, and R.A. Chakalov, *J. Appl. Phys.* **99**, 024903-1 (2006).
8. P. Mandal and B. Ghosh, *Phys. Rev. B* **69**, 014422-1 (2003).
9. J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.A. Krug von Nidda, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **66**, 094410-1 (2002).
10. А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.С. Мазур, В.А. Турченко, В.Я. Сычева, В.В. Бурховецкий, А.Г. Сильчева, Г.Г. Левченко, *ФТТ* **55**, 440 (2013).
11. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **60**, 12191 (1999).
12. D. Abou-Ras, W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, J. Pierre, J.-P. Renard, L. Reversat, and K. Shimizu, *J. Magn. Magn. Mater.* **233**, 147 (2001).
13. R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, and M. Ohashi, *Phys. Rev. B* **60**, 9506 (1999).
14. N.V. Khiem, L.V. Bau, L.H. Son, N.X. Phuc, and D.N.H. Nam, *J. Magn. Magn. Mater.* **262**, 490 (2003).
15. А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.А. Турченко, В.Я. Сычева, Б.М. Эфрос, В.П. Комаров, Л.Г. Гусакова, *Металлофиз. Новейшие технол.* **32**, 487 (2010).
16. З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко, Н.Г. Кисель, *Неорганич. матер.* **47**, 1122 (2011).
17. 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).
18. J.S. Huebner and M. Sato, *American Mineralogist.* **55**, 934 (1970).
19. В.А. Турченко, В.П. Пашенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, Ю.Ф. Ревенко, А.В. Пашенко, В.Я. Сычева, *Металлофиз. Новейшие технол.* **30**, 105 (2008).
20. А.В. Пашенко, А.А. Шемяков, В.П. Пашенко, В.А. Турченко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, Ю.В. Медведев, Б.М. Эфрос, Г.Г. Левченко, *ФТТ* **51**, 1127 (2009).
21. R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
22. M.M. Savosta and P. Novak, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137204-1 (2001).
23. N.F. Mott, *Adv. Phys.* **50**, 865 (2001).
24. J.M.D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
25. В.Н. Криворучко, М.А. Марченко, *ЖЭТФ* **142**, 138 (2012).
26. М.Ю. Каган, К.И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
27. И.Г. Килиптари, *ФТТ* **35**, 1232 (1993).
28. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин, *УФН* **171**, 121 (2001).
29. Е.А. Туров, М.П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
30. L.E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, and M.A. Lopez-Quintela, *J. Appl. Phys.* **86**, 3881 (1999).
31. А.О. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, K.I. Kugel, M.Yu. Kagan, and I.V. Brodsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 296 (2003).

Structure, phase transitions, ^{55}Mn NMR
and magnetoresistive properties
of $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.6$)

A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko,
V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, A.S. Mazur,
V.Ya. Sychova, V.V. Burkhoveckiy, N.G. Kisel,
A.G. Sil'cheva, and N.A. Liedienov

The ceramic sampels of $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.6$) were studied by the x-ray diffraction, resistive, magnetic (χ_{ac} and ^{55}Mn NMR), magnetoresistive and electron microscopy methods. It is shown that with increasing concentration x the type of unit cell distortion changes from orthorhombic ($x = 0-0.2$) to pseudocubic one ($x = 0.4-0.6$), and the structure imperfection containing anion and cation vacancies is enhanced. Decreases in temperatures of the phase transitions "metal-semiconductor" T_{ms} and "ferro-paramagnetic" T_C , increases in resistivity and activation energy with increasing x may be explained by increasing va-

cancy concentration, that diminishes the high-frequency electronic double exchange $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. It is found that compositions with a higher content of neodymium demonstrate the transition to an antiferromagnetic state at temperatures below 130 K. There are two types of magnetoresistive effect. The value of the first effect, which shows itself near the phase transition temperatures T_{ms} and T_C , increases with concentration x . The value of the second effect observed at low temperatures exceeds the first one. The phase diagrams of magnetic state are constructed. They describe the strong correlation relationship between composition, structure defects, phase transition and functional properties, including the magnetoresistive effect.

PACS: **71.30.+h** Metal-insulator transitions and other electronic transitions;
75.47.Lx Manganites;
75.47.Gk Colossal magnetoresistance.

Keywords: manganites, defect structure, magnetoresistive effect, phase transitions.