

PACS: 75.47.Gk, 75.47.Lx, 75.75.+a

В.П. Пащенко^{1,2}, А.В. Пащенко^{1,4}, А.Г. Сильчева³, В.К. Прокопенко¹,
Ю.Ф. Ревенко¹, В.Я. Сычева¹, Н.Г. Кисель^{1,2}, В.В. Бурховецкий¹,
В.П. Комаров²

ДЕФЕКТНОСТЬ КЛАСТЕРИЗОВАННОЙ НАНОСТРУКТУРЫ,
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ МАНГАНИТ-ЛАНТАНОВЫХ
ПЕРОВСКИТОВ $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Al_xO_{3\pm\delta}$

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

²Донецкий научно-технический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины
ул. Бакинских комиссаров, 17а, г. Донецк, 83097, Украина

³Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

⁴Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского
г. Донецк, Украина
E-mail: alpash@mail.ru

Статья поступила в редакцию 17 июля 2009 года

Исследованы структура, фазовые переходы и магниторезистивные свойства керамики $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Al_xO_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.1$), спеченной при $t_{sint} = 1200, 1350$ и 1430 °С, рентгеноструктурным, микроскопическим, резистивным, магнитным и магниторезистивным (MR) методами. Установлены закономерности влияния x и t_{sint} на параметр дефектной кластеризованной перовскитовой структуры, температуры магнитных T_c и резистивных T_{ms} фазовых переходов и MR-эффекты вблизи T_c , T_{ms} и в низкотемпературной области туннельного типа на межкристаллитных границах. Аномальный гистерезис объяснен однонаправленной обменной анизотропией между магнитными моментами дефектной ферромагнитной (FM) перовскитовой фазы и антиферромагнитного (AFM) кластера. Уменьшение T_c , T_{ms} и увеличение энергии активации объяснено нарушением ионами Al^{3+} высокочастотного обменного взаимодействия между Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Ключевые слова: манганит-лантановые перовскиты, дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезистивный эффект, аномальный гистерезис

1. Введение

Выяснению дискуссионной природы колоссального магниторезистивного (CMR) эффекта [1–4], фазовых переходов ферромагнетик–парамагнетик T_c и

металл–полупроводник T_{ms} способствуют исследования редкоземельных манганитоперовскитов, допированных диа- и парамагнитными ионами. Среди большинства исследований, выполненных при допировании A -подрешетки двухвалентными ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} [5–7], особый интерес представляют допированные Sr^{2+} с максимальными температурами фазовых переходов T_c и T_{ms} . Вблизи этих температур при $T_p \sim 365$ К наблюдается пик SMR-эффекта. Повышению последнего и стабилизации T_p способствует сверхстехиометрический марганец, который, растворяясь в матричной перовскитовой структуре, образует наноструктурные кластеры [8,9]. Имеется несколько работ, в которых марганец (но несверхстехиометрический) замещали другими ионами в B -позициях [10–13]. Влияние замещения сверхстехиометрического марганца парамагнитными ионами Fe^{3+} и Co^{3+} на фазовые переходы и MR-свойства было установлено авторами [14,15]. Менее исследовано влияние замещений диамагнитными ионами, среди которых особый интерес представляет Al^{3+} , который содержится в алундовой подложке (Al_2O_3) и при спекании может диффундировать в редкоземельные манганитоперовскиты.

В работе проведены исследования с целью установления закономерностей влияния замещений сверхстехиометрического марганца ионами Al^{3+} на структуру, фазовые переходы и свойства манганит-лантан-стронциевых перовскитов.

2. Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись керамические образцы, синтезированные из порошковой смеси $\text{La}(\text{OH})_3$, Mn_3O_4 , SrCO_3 и Al_2O_3 при 1000°C (20 h) и спеченные в виде прессовок ($\varnothing = 8$ mm, $h = 3$ mm) при 1200°C (20 h), 1350°C (3.5 h) и 1430°C (3 h). Получены и изучены керамические образцы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ с $x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.10$.

При исследованиях использовали методы:

- рентгеноструктурный в Cu -излучении на установке ДРОН-3;
- растровой электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализа на японском микроскопе JSM-6490LV;
- магнитный – температурные зависимости магнитной восприимчивости χ_{ac} в слабом ($H = 0.1$ Oe) поле при $f = 600$ Hz с пересчетом на абсолютную дифференциальную восприимчивость $4\pi N\chi_{ac}$.
- четырехконтактный резистивный метод и магниторезистивный $\text{MR} = \Delta R/R_0 = (R_0 - R_H)/R_0$ (R_0 – сопротивление при $H = 0$ и R_H – при $H = 5$ kOe).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные исследования

Согласно рентгеноструктурным данным керамические образцы были близки к однофазным и содержали 97% ромбоэдрически ($R\bar{3}c$) искаженную

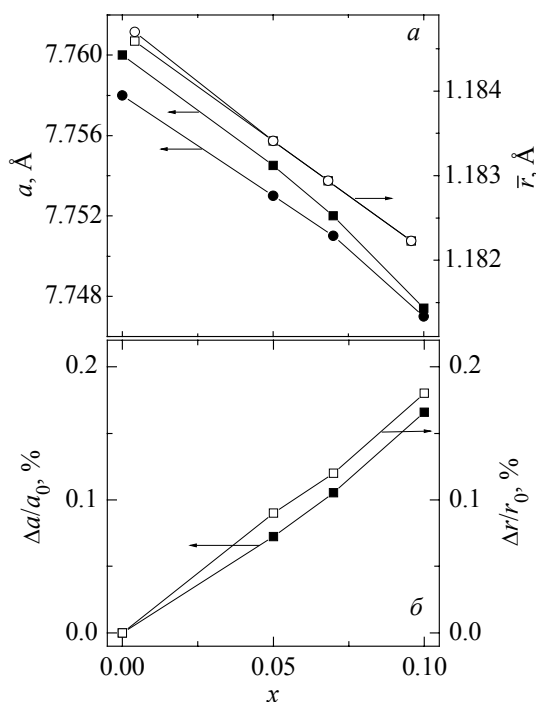


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки a и усредненного ионного радиуса \bar{r} (a), а также относительные их изменения $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$ (b) керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$: $-\square-$, $-\blacksquare-$ — $t_{\text{сint}} = 1350^\circ\text{C}$; $-\circ-$, $-\bullet-$ — 1430°C

перовскитовую структуру и $\sim 3\%$ Mn_3O_4 . В таком случае основным объектом наших исследований являлся $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$. Степень искажения, характеризуемая углом α , практически не изменялась ($\alpha = 90.37\text{--}90.39^\circ$). На рис. 1 приведены концентрационные зависимости параметра перовскитовой структуры a и усредненного ионного радиуса \bar{r} [16], рассчитанного из молярных формул реальной перовскитовой структуры. С ростом x параметр a уменьшался от 7.760 ($x = 0$) до 7.748 Å ($x = 0.1$). Дефектность решетки определяли, учитывая механизм дефектообразования [8,17], заключающийся в суперпозиции разновалентных ионов марганца $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}_{0.5}^{3+} + \text{Mn}_{0.25}^{4+} + \text{Mn}_{0.25}^{2+}$, циклических изменениях их валентностей и содержания кислорода. При повышенных температурах вследствие перехода $\text{Mn}_{0.25}^{4+} \rightarrow \text{Mn}_{0.25}^{3+}$ образуются анионные вакансии $V^{(a)}$. Охлаждение сопровождается переходом $\text{Mn}_{0.25}^{2+} \rightarrow \text{Mn}_{0.25}^{3+}$ с образованием катионных вакансий $V^{(c)}$. В результате такого цикла происходит накачка дефектов и реальная перовскитовая структура содержит анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры, образованные Mn^{2+} в деформированных A -позициях и частью Mn^{4+} с их соотношением, близким к Mn_3O_4 ($\text{Mn}_1^{3+}\text{Mn}_1^{2+}\text{Mn}_1^{4+}\text{O}_4^{2-}$) или Mn_2O_3 ($\text{Mn}_1^{3+}\text{Mn}_{0.5}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_3^{2-}$). Молярные формулы реальной кластеризованной перовскитовой структуры, определенные с учетом такого механизма дефектообразования и выполнения условия электронейтральности и кристаллохимических особенностей, приведены в таблице для трех температур спекания 1200, 1350 и 1430°C.

Согласование не только характера концентрационных зависимостей a и \bar{r} (рис. 1, a), но и величин $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$ (рис. 1, b) свидетельствует о достоверности наших представлений о такой дефектности твердых растворов на основе перовскитовой структуры. Диамагнитные ионы Al^{3+} замещают Mn^{3+} в B -позициях, уменьшая соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. При этом должны изменяться магнитные и транспортные свойства манганит-лантан-стронциевых перовскитов.

Таблица

Молярные формулы дефектной перовскитовой структуры и размытие фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик ΔT_c керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при различных t_{sint}

x	t_{sint} , °C	Молярные формулы перовскитоподобных твердых растворов	ΔT_c , К
0	1200	$\left\{ \text{La}_{0.60}^{3+} \text{Sr}_{0.20}^{2+} V_{0.11}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.09}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.71}^{3+} \text{Mn}_{0.29}^{4+} \right]_B \text{O}_{2.84}^{2-} V_{0.16}^{(a)}$	42
	1350	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.14}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.08}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.73}^{3+} \text{Mn}_{0.27}^{4+} \right]_B \text{O}_{2.79}^{2-} V_{0.21}^{(a)}$	29
	1430	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.15}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.07}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.74}^{3+} \text{Mn}_{0.26}^{4+} \right]_B \text{O}_{2.77}^{2-} V_{0.23}^{(a)}$	32
0.05	1200	$\left\{ \text{La}_{0.60}^{3+} \text{Sr}_{0.20}^{2+} V_{0.10}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.10}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.65}^{3+} \text{Mn}_{0.30}^{4+} \text{Al}_{0.05}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.85}^{2-} V_{0.15}^{(a)}$	52
	1350	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.13}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.09}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.67}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+} \text{Al}_{0.05}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.81}^{2-} V_{0.19}^{(a)}$	47
	1430	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.14}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.08}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.68}^{3+} \text{Mn}_{0.27}^{4+} \text{Al}_{0.05}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.79}^{2-} V_{0.21}^{(a)}$	52
0.07	1200	$\left\{ \text{La}_{0.60}^{3+} \text{Sr}_{0.20}^{2+} V_{0.10}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.10}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.63}^{3+} \text{Mn}_{0.30}^{4+} \text{Al}_{0.07}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.85}^{2-} V_{0.15}^{(a)}$	56
	1350	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.13}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.09}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.65}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+} \text{Al}_{0.07}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.81}^{2-} V_{0.19}^{(a)}$	50
	1430	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.14}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.08}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.66}^{3+} \text{Mn}_{0.27}^{4+} \text{Al}_{0.07}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.79}^{2-} V_{0.21}^{(a)}$	52
0.1	1200	$\left\{ \text{La}_{0.60}^{3+} \text{Sr}_{0.20}^{2+} V_{0.10}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.10}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.60}^{3+} \text{Mn}_{0.30}^{4+} \text{Al}_{0.10}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.85}^{2-} V_{0.15}^{(a)}$	61
	1350	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.13}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.09}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.62}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+} \text{Al}_{0.10}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.81}^{2-} V_{0.19}^{(a)}$	66
	1430	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.14}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.08}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.63}^{3+} \text{Mn}_{0.27}^{4+} \text{Al}_{0.10}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.79}^{2-} V_{0.21}^{(a)}$	61

3.2. Магнитные свойства

Температурную зависимость абсолютных значений дифференциальной магнитной восприимчивости керамических образцов, спеченных при 1350 и 1430°C, иллюстрирует рис. 2. С повышением x уменьшаются температура T_c и доля ферромагнитной фазы вследствие ослабления диамагнитными ионами Al^{3+} высокочастотного электронно-дырочного обмена между $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и изменения их соотношения (таблица). Доля ФМ-составляющей, определяемой по максимуму $4\pi N\chi_{ac}$, для $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ уменьшается от 84 (при $x = 0$) до 69% ($x = 0.1$). Температура T_c при этом понижается от 350–370 К ($x = 0$) до 300–360 К ($x = 0.1$) с повышением размытия этого фазового перехода

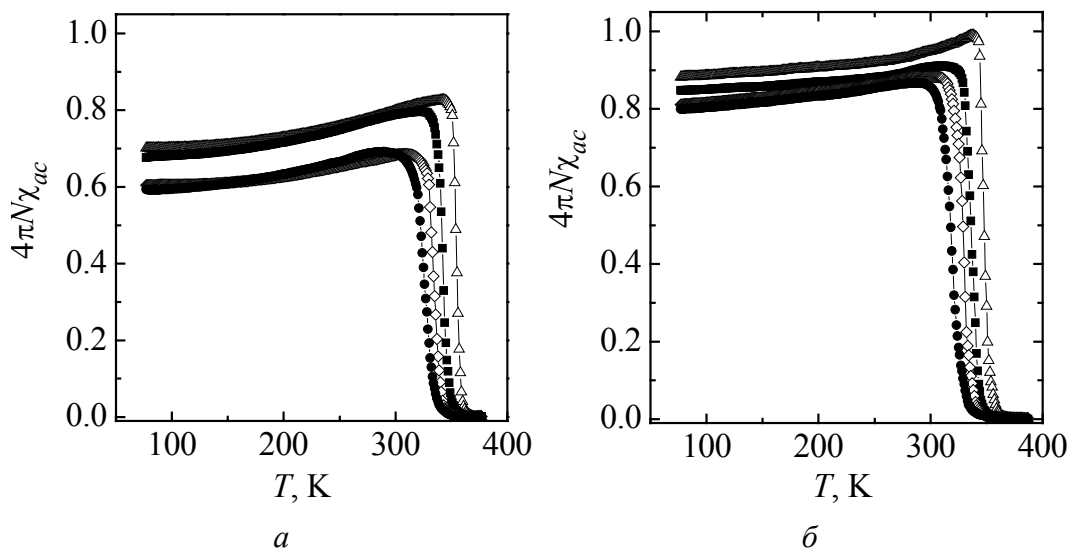


Рис. 2. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, спеченной при $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ (а) и $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$ (б): $-\Delta$ — $x = 0$, $-\blacksquare$ — 0.05 , $-\diamond$ — 0.07 , $-\bullet$ — 0.1

ферромагнетик–парамагнетик, т.е. повышением магнитной неоднородности. Аналогичный характер поведения $4\pi N\chi_{ac}$ наблюдается и для образцов, спеченных при других температурах (1200 и 1430°C). Следует лишь отметить, что с повышением t_{sint} от 1200 до 1430°C уменьшается T_c и повышается доля ФМ-фазы, особенно для $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$.

Ширина фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик ΔT_c , т.е. магнитная неоднородность, с повышением x увеличивается (таблица).

На рис. 3 приведены фазовые диаграммы керамических образцов, спеченных при 1200, 1350 и 1430°C , построенные на основе анализа температурной зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости. Переход от ФМ-упорядочения (максимум на кривых $\chi(T)$) к парамагнитному (PM)

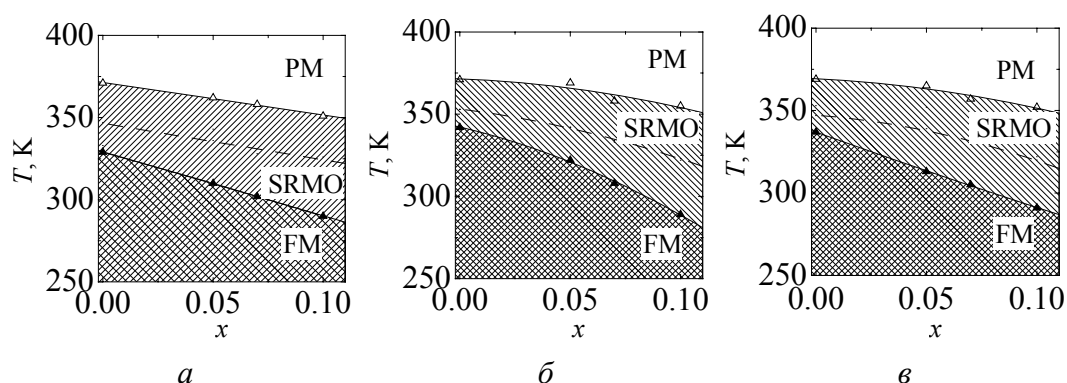


Рис. 3. Фазовые диаграммы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (SRMO – область установления ближнего порядка) для различных температур спекания t_{sint} , $^\circ\text{C}$: а – 1200, б – 1350, в – 1430

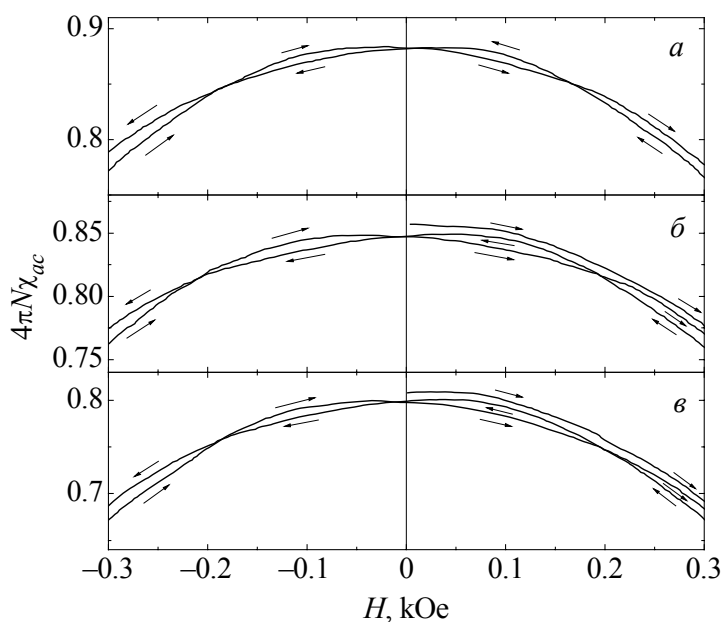


Рис. 4. Аномальный гистерезис магнитной восприимчивости при 77 К в слабых полях керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{сint}} = 1430^\circ\text{C}$): $a - x = 0$, $b - 0.05$, $c - 0.1$

проходит через переходную область (SRMO, short-range magnetic order), в которой происходит установление ближнего магнитного порядка. Максимальную скорость упорядочения магнитного момента (штриховая линия на фазовых диаграммах) характеризует точка перегиба внутри интервала ΔT_c , который соответствует магнитной неоднородности. Из фазовых диаграмм видно уменьшение температур фазовых переходов T_c и T_{ms} при замещении магнитных ионов Mn^{3+} диамагнитными Al^{3+} и расширение температурного интервала перехода из FM- в PM-состояние, т.е. повышение магнитной неоднородности. Для более высокой температуры синтеза характерна более широкая переходная область, особенно при $x = 0.1$.

Представляет интерес аномальный гистерезис χ_{ac} , наблюдаемый в слабых ($H \sim 70$ Oe) магнитных полях (рис. 4), который связан с однонаправленной обменной анизотропией взаимодействия между магнитными моментами FM-матрицы и AFM-кластера. Такая аномалия гистерезиса намагниченности ранее наблюдалась на границе ферромагнитного Co и антиферромагнитного CoO [18], затем – в ферритах [19], позже – нами в манганитах [20], причем содержащих сверхстехиометрический марганец. Аномальный гистерезис в нашем случае четко проявляется в образцах, спеченных при более высокой (1430°C) температуре спекания, когда перовскитовая структура более дефектна и содержит повышенную концентрацию анионных вакансий (таблица). Напрашивается вывод, что для проявления аномального гистерезиса необходимы два условия: 1) сосуществование ферро- и антиферромагнитных фаз, 2) ослабленная дефектами магнитная подрешетка [21].

3.3. Резистивные свойства

Температурная зависимость удельного сопротивления ρ_0 образцов различных составов (рис. 5) свидетельствует о наличии фазового перехода

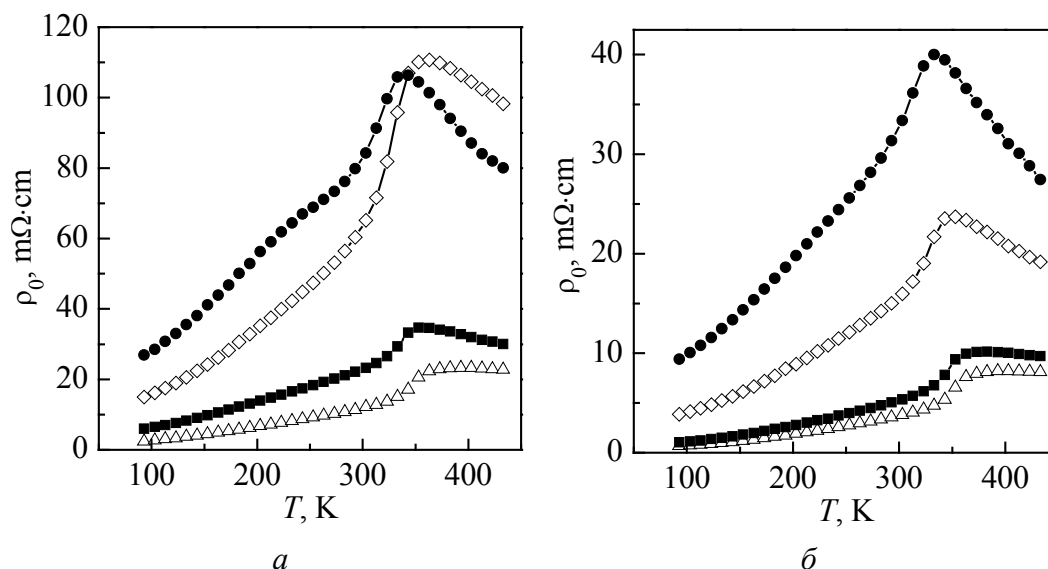


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ (а) и $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$ (б): $-\Delta-$ — $x = 0$, $-\blacksquare-$ — 0.05 , $-\diamond-$ — 0.07 , $-\bullet-$ — 0.1

металл–полупроводник при менее выраженной (по сравнению с T_c) тенденцией уменьшения T_{ms} . Для $x = 0$ полупроводниковая область сглажена, и падение ρ_0 при росте температуры выше T_{ms} практически отсутствует. Это, возможно, связано с определенной концентрацией вакансий и соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Независимость ρ_0 от температуры в этом интервале обусловлена, по-видимому, компенсирующим влиянием двух конкурирующих механизмов электропроводности – металлического и полупроводникового, что наблюдается при определенном соотношении $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, т.е. при определенном соотношении концентраций электронов и дырок, способных образовывать при взаимодействии экситоны. При замещении ионами Al^{3+} и соответствующем понижении содержания Mn^{3+} , т.е. повышении концентрации Mn^{4+} , это равновесие нарушается в пользу полупроводникового типа проводимости, что проявилось в более четком фазовом переходе металл–полупроводник, особенно для $x = 0.07$ и 0.10 .

Повышение содержания Al^{3+} , замещающего Mn^{3+} (таблица) приводит к росту ρ_0 при T_p в 5 раз вследствие как изменения соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, так и нарушения высокочастотного электронно-дырочного обмена между этими ионами. Следует отметить, что понижение температуры спекания до 1200°C при $x = 0$ слабо влияет на величину ρ_0 ($\sim 20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) и заметно повышает ее при $x = 0.1$ от 60 до $100 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. Таким образом, влияние температуры спекания на удельное сопротивление сильнее для допированных Al^{3+} образцов.

Важной характеристикой является энергия активации, концентрационные зависимости которой для трех температур спекания приведены на рис. 6.

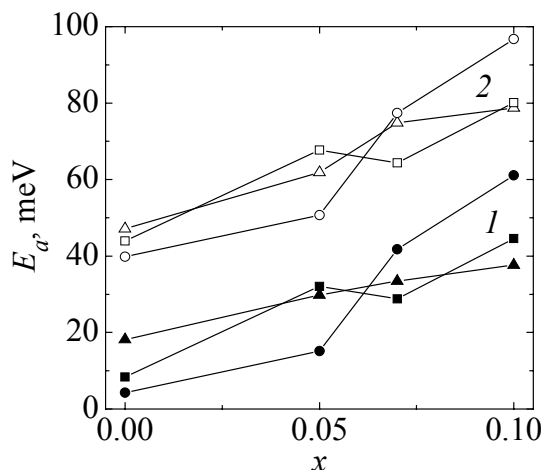


Рис. 6. Концентрационные зависимости энергии активации (кривые 1) и активационного процесса диффузионного типа (кривые 2) для различных температур спекания, °С: \blacktriangle –, \triangle – – 1200; \blacksquare –, \square – – 1350; \bullet –, \circ – – 1430

Энергию активации рассчитывали из различных уравнений для двух преобладающих механизмов электропроводности [22,23]: обычного активационного процесса $\rho = \rho_0 \exp(E_a / kT)$ (где E_a – энергия активации) и активационного процесса диффузионного типа $\rho = (kT) / ne^2 D \exp(E_a / kT)$ (где $D = a^2 \nu$ – коэффициент диффузии, e и n – заряд и его концентрация соответственно).

Увеличение энергии активации при повышении x (рис. 6) связано с уменьшением соотношения ионов Mn^{3+}/Mn^{4+} и ослаблением обменного взаимодействия между ними.

Увеличение E_a при росте температуры спекания, особенно для образцов с повышенным содержанием Al^{3+} ($x = 0.1$), возможно, связано с изменением кристаллитно-пористой мезоструктуры и дефектности кластеризованной перовскитовой наноструктуры.

3.4. Магниторезистивные свойства

Редкоземельные манганиты вызывают повышенный интерес в связи с CMR-эффектом. На рис. 7 приведены температурные зависимости MR-эффекта для

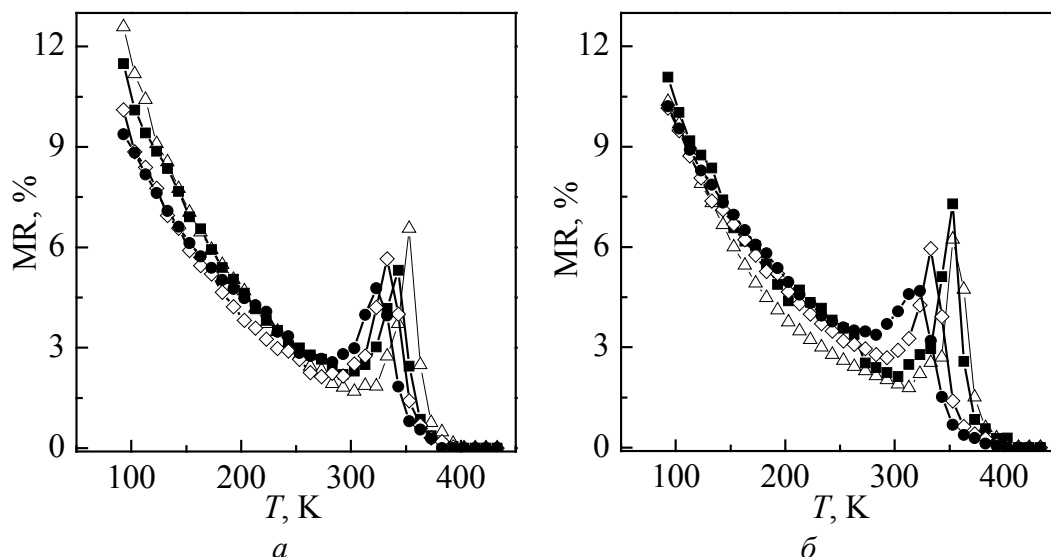


Рис. 7. Температурная зависимость магниторезистивного эффекта ($H = 5$ kOe) керамики $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Al_xO_{3\pm\delta}$ при $t_{sint} = 1350^\circ C$ (a) и $t_{sint} = 1430^\circ C$ (б): \triangle – – $x = 0$, \blacksquare – – 0.05, \diamond – – 0.07, \bullet – – 0.1

керамических манганит-лантановых перовскитов с различной степенью замещения ионами Al^{3+} сверхстехиометрического марганца $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Al_xO_{3\pm\delta}$. Для образцов, спеченных при 1200, 1350 и 1430°C, вблизи температур фазовых переходов T_c и T_{ms} наблюдается четко выраженный пик MR-эффекта, температура которого T_p понижается от 353 ($x = 0$) до 322 К ($x = 0.1$) для керамики, спеченной при 1350°C. Значения T_p близки к температуре точки перегиба на кривой $\chi(T)$. Относительное концентрационное уменьшение температуры пика $K_p = \Delta T_p / \Delta x = 31/0.1 = 3.1 \cdot 10^2$. Этот коэффициент выше $K_{ms} = \Delta T_{ms} / \Delta x = 2.4 \cdot 10^2$ и ниже $K_c = \Delta T_c / \Delta x = 1.6 \cdot 10^2$ (по температуре перехода в РМ-состояние) и равен $K_c = \Delta T_c / \Delta x = 3.1 \cdot 10^2$ (по перегибу χ).

Величина MR-эффекта при T_p имеет тенденцию к повышению от 2 ($x = 0$) до 5% ($x = 0.05$) для керамики, спеченной при 1200°C, и к снижению от 7 ($x = 0$) до 5.6% ($x = 0.05$) и 4.8% ($x = 0.1$) для керамики, спеченной при 1350°C. Отдельного внимания заслуживает низкотемпературный (при 77 К) MR-эффект, обусловленный туннелированием на межкристаллитных границах керамических образцов. Этот MR-эффект с повышением x уменьшается от 16.3 ($x = 0$) до 11% ($x = 0.1$) для образцов, спеченных при 1200°C, от 12.6 ($x = 0$) до 9.7% ($x = 0.1$) при температуре спекания $t_{sint} = 1350^\circ C$ и остается практически неизменным ($\sim 10\%$) при $t_{sint} = 1430^\circ C$. Такой характер концентрационных зависимостей MR-эффекта, по-видимому, обусловлен влиянием Al^{3+} . С повышением содержания Al средний размер кристаллов увеличивается от 2 (при $x = 0$) до 8 μm ($x = 0.1$), а ширина межкристаллитных зон и их протяженность уменьшаются.

Корреляцию между составом, температурой синтеза и спекания, размером кристаллитов, структурой, магнитными, резистивными свойствами и MR-эффектом в керамических редкоземельных манганитоперовскитах наблюдали в [24,25].

Если MR-эффект при T_p (вблизи T_{ms} и T_c) связан с рассеянием на наноструктурных неоднородностях внутрикристаллитной перовскитовой структуры, то в низкотемпературной области он обусловлен туннелированием и рассеянием на мезоструктурных неоднородностях межкристаллитных границ. Поэтому последний (низкотемпературный) MR-эффект, как правило, наблюдают в поликристаллических керамических образцах [26,27], и он отсутствует в монокристаллических объемных [28,29] и тонкопленочных образцах [30,31]. Изменение низкотемпературного MR-эффекта туннельного типа при изменении температуры спекания обусловлено увеличением размера кристаллитов и их однородности. Это подтвердила сканирующая электронная микроскопия, согласно которой повышение температуры спекания приводит к увеличению размеров кристаллитов.

4. Заключение

Рентгеноструктурным, микроскопическим, резистивным и магнитным методами исследованы нестехиометрические манганитоперовскиты $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Al_xO_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.1$), спеченные при 1200, 1350 и 1430°C.

Уменьшение параметра ромбоэдрически ($R\bar{3}c$) искаженной перовскитовой структуры связано с различием ионных радиусов Mn^{3+} ($r = 0.785 \text{ \AA}$) и Al^{3+} (0.675 \AA). Согласование относительных изменений $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$ получено для дефектной перовскитовой структуры, содержащей анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры. Замещение ионами Al^{3+} приводит к понижению концентрации вакансий, а рост температуры спекания – к повышению концентрации вакансий и снижению температур фазовых переходов.

Увеличение удельного сопротивления при росте x объяснено нарушением ионами Al^{3+} высокочастотного электронно-дырочного обмена между $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ в B -позициях и уменьшением количества проводящей FM-фазы.

Наблюдаемый аномальный гистерезис χ объяснен однонаправленной анизотропией обменного взаимодействия между магнитными моментами ослабленной дефектами FM-матрицы и AFM-кластера.

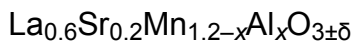
Изменения MR-эффекта вблизи фазовых переходов обусловлены рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры, а в низкотемпературной области туннельного типа – рассеянием на мезоструктурных межкристаллитных границах.

1. *E. Dagotto, J. Hotta, A. Moreo*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
2. *М.Ю. Каган, К.И. Кугель*, УФН **171**, 577 (2001).
3. *E.L. Nagaev*, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
4. *D.M. Edwards*, Adv. Phys. **51**, 1259 (2002).
5. *J.C. Loudon, S. Cox, A.J. Willims, J.P. Attfield, P.B. Littlewood, P.A. Midgley, N.D. Mathur*, Phys. Rev. Lett. **94**, 097202 (2005).
6. *P. Mandal, B. Ghosh*, Phys. Rev. **B68**, 014422 (2003).
7. *L.K. Leung, A.H. Morrish*, Phys. Rev. **B15**, 2485 (1977).
8. *В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев*, Неорган. материалы **35**, 1509 (1999).
9. *V. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Pashchenko, V. Mikhaylov, V. Prokopenko, M. Arciszewska, Yu. Bukhantsev, W. Dobrowolski, A. Nabialek, H. Szymczak*, J. Magn. Magn. Mater. **246**, 40 (2002).
10. *Zhongain Yang, Ling Ye, Xide Xie*, Phys. Status Solidi **B220**, 885 (2000).
11. *Z.H. Wang, J.W. Cai, B.G. Chen, W.S. Zhan*, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 601 (2000).
12. *G. De Marzi, Z.V. Popovic, A. Cantarero, Z. Dohcevic-Mitrovic, N. Paunovic, F. Sapina*, Phys. Rev. **B68**, 064302 (2003).
13. *L. Morales, R. Allub, B. Alascio, A. Butera, A. Caneiro*, Phys. Rev. **B72**, 132413 (2005).
14. *А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.Г. Сильчева, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак*, ФТТ **50**, 1257 (2008).
15. *В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.Н. Варюхин, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак*, ФНТ **33**, 870 (2007).
16. *R.D. Shannon*, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
17. *В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак*, ФТТ **45**, 870 (2003).

18. К.Б. Власов, А.И. Мицек, ФММ **14**, 498 (1962).
19. К.П. Белов, УФН **169**, 797 (1999).
20. V.T. Dovygi, A.I. Linnik, V.P. Pashchenko, V.N. Derkachenko, V.K. Prokopenko, V.A. Turchenko, N.V. Davydeiko, V.Ya. Sycheva, V.P. Dyakonov, A.V. Klimov, H. Szymczak, Low Temp. Phys. **29**, 285 (2003).
21. К.П. Белов, УФН **166**, 669 (1996).
22. N.F. Mott, Adv. Phys. **50**, 865 (2001).
23. M. Viret, L. Ranno, J.M.D. Coey, Phys. Rev. **B55**, 8067 (1997).
24. Anulekha Dutta, N. Gayathri, R. Ranganathan, Phys. Rev. **B68**, 054432 (2003).
25. P.K. Siwach, U.K. Goutom, P. Srivastava, H.K. Singh, R.S. Tiwari, O.N. Srivastava, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 14 (2006).
26. V.D. Doroshev, V.A. Borodin, V.I. Kamenev, A.S. Mazur, T.N. Tarasenko, A.I. Tovstolytkin, S.V. Trukhanov, J. Appl. Phys. **104**, 93909 (2008).
27. А.В. Пащенко, А.А. Шемяков, В.П. Пащенко, В.А. Турченко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, Ю.В. Медведев, Б.М. Эфрос, Г.Г. Левченко, ФТТ **51**, 1127 (2009).
28. Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu, Nam Hwi Hur, J. Appl. Phys. **96**, 1154 (2004).
29. В.А. Ацаркин, В.В. Демидов, А.М. Балбашов, Письма в ЖЭТФ **80**, 693 (2004).
30. V.P. Pashchenko, S.S. Kucherenko, P.I. Polyakov, A.A. Shemyakov, V.P. Dyakonov, Low Temp. Phys. **27**, 1010 (2001).
31. V.P. Pashchenko, A.A. Shemyakov, A.V. Pashchenko, L.T. Symbal, G.K. Kakazei, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, J.A.M. Santos, J.B. Sousa, Low Temp. Phys. **30**, 229 (2004).

В.П. Пащенко, О.В. Пащенко, Г.Г. Сільчева, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко,
В.Я. Сичева, Н.Г. Кисель, В.В. Бурховецький, В.П. Комаров

ДЕФЕКТНІСТЬ КЛАСТЕРІЗОВАНОЇ НАНОСТРУКТУРИ, ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ МАНГАНІТ-ЛАНТАНОВИХ ПЕРОВСКІТІВ

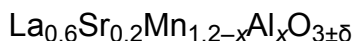


Досліджено структуру, фазові переходи і магніторезистивні властивості кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.1$), спеченої при $t_{\text{sint}} = 1200, 1350$ і 1430°C , рентгеноструктурним, мікроскопічним, резистивним, магнітним та магніторезистивним (MR) методами. Встановлено закономірності впливу x та t_{sint} на параметри дефектної кластерізованої перовскітової структури, температури магнітних T_c і резистивних T_{ms} фазових переходів та MR-ефекти поблизу T_c, T_{ms} і в низькотемпературній області тунельного типу на міжкристалітних границях. Аномальний гістерезис розтлумачено однонаправленою обмінною анізотропією між магнітними моментами дефектної ферромагнітної (FM) перовскітової фази та антиферромагнітного (AFM) кластера. Зменшення T_c, T_{ms} і зростання енергії активації пов'язано з порушенням іонами Al^{3+} височастотної обмінної взаємодії між Mn^{3+} і Mn^{4+} .

Ключові слова: манганіт-лантанові перовскіти, дефектність структури, фазові переходи, магніторезистивний ефект, аномальний гістерезис

V.P. Pashchenko, A.V. Pashchenko, A.G. Silcheva, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko,
V.Ya. Sichova, N.G. Kisel, V.V. Burkhovetsky, V.P. Komarov

DEFECTIVE CLUSTERIZED NANOSTRUCTURE, PHASE
TRANSITIONS AND MAGNETORESISTIVE PROPERTIES
OF NONSTOICHIOMETRIC MANGANITE-LANTHANUM PEROVSKITES



Structure, phase transitions and magnetoresistive properties of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.1$) ceramics sintered at $t_{\text{sint}} = 1200, 1350$ и 1430°C have been investigated by the X-ray diffraction, microscopic, resistive, magnetic and magnetoresistive (MR) methods. Regularities have been revealed for x and t_{sint} effect on parameters of defective perovskite structure, temperatures of magnetic T_c and resistive T_{ms} phase transitions and MR-effects near T_c, T_{ms} in low-temperature tunnel-type region at intercrystallite boundaries. The anomalous hysteresis is explained by unidirectional exchange anisotropy between magnetic moments of the defective ferromagnetic (FM) perovskite phase and antiferromagnetic cluster. T_c and T_{ms} decrease and activation energy increase are explained by the disturbance of the high-frequency exchange interaction between Mn^{3+} and Mn^{4+} by Al^{3+} ions.

Keywords: manganite-lanthanum perovskites, defective structures, phase transitions, magnetoresistance, anomalous hysteresis

Fig. 1. Concentration dependences of lattice parameter a and average ionic radius \bar{r} (a), as well as their relative change $\Delta a/a_0$ and $\Delta r/r_0$ (b) for ceramics $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$: $-\square-$, $-\blacksquare-$ – $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$; $-\circ-$, $-\bullet-$ – 1430°C

Fig. 2. Temperature dependences of absolute differential magnetic susceptibility for ceramics $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ sintered at $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ (a) and $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$ (b): $-\triangle-$ – $x = 0$, $-\blacksquare-$ – 0.05 , $-\diamond-$ – 0.07 , $-\bullet-$ – 0.1

Fig. 3. Phase diagrams of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (SRMO – short-range magnetic order) for various temperatures of sintering t_{sint} , $^\circ\text{C}$: a – 1200 , b – 1350 , c – 1430

Fig. 4. Anomalous hysteresis of magnetic susceptibility at 77 K in weak fields for ceramics $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$): a – $x = 0$, b – 0.05 , c – 0.1

Fig. 5. Temperature dependence of resistivity for ceramics $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ for $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ (a) and $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$ (b): $-\triangle-$ – $x = 0$, $-\blacksquare-$ – 0.05 , $-\diamond-$ – 0.07 , $-\bullet-$ – 0.1

Fig. 6. Concentration dependences of activation energy (curves 1) and diffusion-type activation process (curves 2) for various temperatures of sintering, $^\circ\text{C}$: $-\blacktriangle-$, $-\triangle-$ – 1200 ; $-\blacksquare-$, $-\square-$ – 1350 ; $-\bullet-$, $-\circ-$ – 1430

Fig. 7. Temperature dependence of magnetoresistance ($H = 5$ kOe) for ceramics $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ (a) and $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$ (b): $-\triangle-$ – $x = 0$, $-\blacksquare-$ – 0.05 , $-\diamond-$ – 0.07 , $-\bullet-$ – 0.1