

PACS numbers: 61.05.cj, 61.05.Qr, 61.72.Hh, 75.47.Lx, 75.50.Tt, 76.60.-k, 82.56.Ub

Локальные структурные и магнитные неоднородности в наноразмерных $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ манганитах

А. Н. Ульянов, А. С. Мазур, Д. С. Янг*, В. Н. Криворучко,
И. А. Даниленко, Т. Е. Константинова, Г. Г. Левченко

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72
83114 Донецк, Украина
*Chungbuk National University,
48 Gaeshin-dong Heungduk-gu,
361-763 Cheongju, Republic of Korea

Представлены исследования и сравнительный анализ локальной структуры и магнитных неоднородностей объёмных и наноразмерных манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, выполненные методами рентгеноструктурной абсорбционной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. Исследовались порошки с размерами 50–200 нм (NP1) и 20 нм (NP2) и объёмные (BS) образцы. Обнаружено, что локальная структура порошков NP2 существенно отличается от структуры манганитов NP1 и BS. В образце NP1 при низких температурах магнитное состояние является однородным, но при повышении температуры происходит фазовое расслоение, и в манганите сосуществуют две ферромагнитные фазы: с сильным и ослабленным двойным обменом. Образец NP2 является магнитнооднородным и характеризуется ослабленным двойным обменом во всей области существования магнитоупорядоченного состояния.

Представлено дослідження та порівняльний аналіз локальної структури і магнетних неоднорідностей об'ємних і нанорозмірних манганітів $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, виконаних методами рентгеноструктурної абсорбційної спектроскопії і ядрового магнетного резонансу. Досліджувалися порошки із розмірами 50–200 нм (NP1) і 20 нм (NP2) та об'ємні (BS) зразки. Виявлено, що локальна структура зразків NP2 суттєво відрізняється від структури манганітів NP1 і BS. У зразку NP1 за низьких температур магнетний стан є однорідним; при підвищенні температури в порошок співіснують дві феромагнетні фази: із сильним подвійним обміном і послабленим подвійним обміном. Зразок NP2 є магнетнооднорідним і характеризується послабленим подвійним обміном у всій області існування магнетовпорядкованого стану.

The study and comparative analysis of local structure and magnetic inhomogeneities of bulk and nanosize $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites are performed by

the x-ray absorption fine structure spectroscopy and nuclear magnetic resonance. Powders with grain size of 50–200 nm (NP1) and 20 nm (NP2), and bulk (BS) samples are studied. As revealed, the NP2 powder local structure differs essentially from that of NP1 and BS manganites. At low temperature, the magnetic state of NP1 sample is homogenous. With the temperature increased, two ferromagnetic phases with strong and weakened double exchange coexist. The NP2 sample is magnetically homogeneous and characterized by weakened double exchange within the whole area of occurrence of the magnetically ordered state.

Ключевые слова: манганиты, наночастицы, ядерный магнитный резонанс, рентгеноструктурная абсорбционная спектроскопия.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Необычные физические свойства и возможность практического применения поддерживают интерес к перовскитоподобным лантанидам марганца $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln = редкоземельный элемент, Y; A = Ca, Sr, Ba, Pb, ...). Манганиты с $0,4 > x > 0,2$ при низких температурах являются ферромагнетиками с металлической проводимостью и, при температурах близких к температуре Кюри, претерпевают переход металл–изолятор. Свойства лантанидов марганца описываются моделью двойного обмена (DE) [1, 2] и электрон-решеточным взаимодействием [3]. В настоящее время, в манганитах $\text{La}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,25\text{--}0,3$), как в керамических образцах, так и в нанопорошках с большими размерами частиц, методом спиновой релаксации мюонов [4], мёссбауэровской спектроскопии [5] и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [6, 7] было обнаружено, что в ферромагнитной фазе магнитное состояние становится неоднородным и распадается на две фазы (т.н. явление фазового расслоения). Эти фазы характеризуются различными величинами двойного обмена, магнитного зеемановского расщепления, скоростью движения дырок по узлам $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и различной динамикой спинов Mn-ионов [4–7]. Причина перехода в неоднородное магнитное состояние остаётся неясной, что и явилось стимулом данных исследований. В работе представлены результаты исследований локальной структуры и магнитных неоднородностей объёмных и наноразмерных манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO), выполненных методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

LSMO-порошки с бимодальным распределением частиц с размерами

порядка 50 нм и 100–200 нм (образцы NP1) и 20 нм (NP2) были получены по технологии, разработанной в ДонФТИ НАН Украины [7, 8]. Размеры частиц в образцах определяли, используя просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ). Керамические образцы (BS) были получены методом твердофазного синтеза. Рентгеноструктурный анализ образцов выполнялся в излучении CuK_α . Локальная структура исследовалась методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAFS—X-Ray Absorption Fine Structure). Измерения выполнялись в лаборатории Поханг (Республика Корея). XAFS-спектры получали вблизи K -края поглощения марганца (Mn K -edge) и анализировали с помощью программы IFEFFIT. XAFS представляет расширенную рентгеновскую абсорбционную спектроскопию (EXAFS—Extended X-Ray Absorption Fine Structure) и рентгеновскую абсорбционную спектроскопию вблизи K -края поглощения (XANES—X-Ray Absorption Near Edge Structure Analysis). ^{55}Mn ЯМР-исследования выполнялись на импульсном некогерентном спектрометре с медленной развёрткой частоты и аналоговым накоплением сигнала. Для регистрации ЯМР-спектров использовалась последовательность возбуждающего и рефокусирующего радиочастотного импульсов (спин-эхо) продолжительностью $\tau \cong 0,5\text{--}1,0$ мкс. При спин-эхо-методе интенсивность ЯМР-сигнала пропорциональна $\exp(-2\tau_{12}/T_2)$, где τ_{12} — интервал между возбуждающим и фокусирующим импульсами, T_2 — время спин-спиновой релаксации.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ показал, что все образцы были однофазными и имели ромбоэдрическую $R\bar{3}c$ структуру. Линии на рентгенограмме порошка NP2 были существенно уширены, что свидетельствовало о нанокристалличности порошка. Размеры гранул в образце d_g определялись по формуле Селякова–Шеррера: $d_g = K\lambda/\beta\cos\theta$ [9]; K — постоянная (0,89), β — полная ширина линии на половине высоты дифракционного пика при угле θ , λ — длина волны рентгеновского излучения. Размеры гранул определяли по одиночной линии (024), расположенной при угле $2\theta \approx 46,7$ градуса; ширина указанной линии составляла 0,61 градуса. Размеры гранул в порошке NP2 равнялись ≈ 28 нм, что очень хорошо соответствует величине ≈ 20 нм, определённой методом электронной спектроскопии.

Положение K -края поглощения марганца (XANES-спектры) практически совпадает для NP1- и BS-образцов, указывая на неизменность валентности марганца (рис. 1). Некоторое смещение XANES-спектра образца NP2 в сторону высоких энергий (на $\cong 0,5$ эВ) свидетельствует об увеличении средней валентности марганца в образце NP2 по сравнению с валентностью марганца в образцах NP1 и BS. Большая средняя валентность марганца в порошке NP2, по сравне-

нию с валентностью марганца в образцах NP1 и BS, вероятно, связана с увеличением относительного объёма поверхностного слоя гранул, где концентрация Mn^{4+} возрастает, что подтверждается в ЯМР-исследованиях [7].

Для сравнения отметим, что в соединении $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ изменение валентности марганца от Mn^{3+} до Mn^{4+} (при возрастании x от нуля до единицы) приводит к смещению XANES-спектров на 3,3 эВ [10]. Кроме того, XANES-спектры манганитов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ при возрастании x смещаются параллельно вдоль оси « x » практически не изменяя формы. В нашем случае (рис. 1), кроме смещения XANES-спектра образца NP2, наблюдается «выполаживание» спектра. Это проявилось в уменьшении угла наклона касательной к линейной части XANES-спектра образца NP2 по сравнению с манганитами NP1 и BS. «Выполаживание» (уширение) XANES-спектра свидетельствует об изменении локальной структуры манганита NP2 (о разупорядочении окружения марганца).

EXAFS-спектры (не показаны) и фурье-преобразование EXAFS-

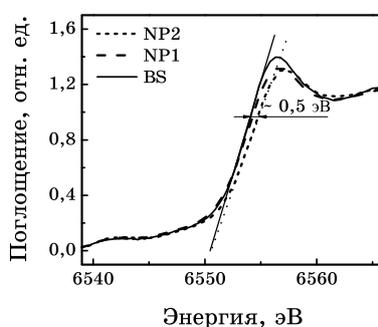


Рис. 1. XANES-спектры образцов. Сплошная, штриховая и пунктирная линии соответствуют образцам BS, NP1 и NP2. Показаны касательные к линейной части XANES-спектров.

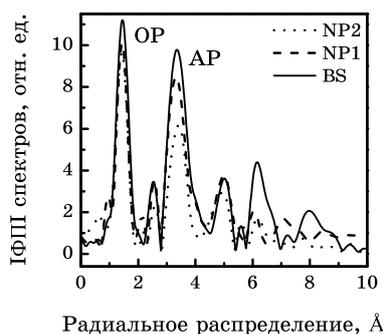


Рис. 2. Фурье-преобразование EXAFS-спектров.

спектров (рис. 2) дают представление о локальной структуре (об окружении центрального атома Mn). Обнаружено, что локальная структура порошка NP2 существенно отличается от структуры образцов NP1 и BS. Именно фурье-преобразование показывает, что при уменьшении размеров гранул относительная интенсивность ($I_{\text{AP}}/I_{\text{OP}}$) линий, обусловленных отражением фотоэлектронов от первой (позиции кислорода — линия OP) и второй (позиции лантана и стронция — линия AP) координационных сфер марганца, уменьшается. Указанное уменьшение $I_{\text{AP}}/I_{\text{OP}}$, в соответствии с теорией рентгеновской абсорбции [11], свидетельствует о разупорядочении атомов в решётке.

Температурные зависимости резонансных частот ЯМР-спектров образцов показаны на рис. 3. Здесь же, на вставке, приведены резонансные спектры образца NP1, демонстрирующие сложную структуру. При низких температурах спектры представляют собой одиночные линии, т.е. неоднородность магнитного состояния образца очень слабо выражена. С повышением температуры выше некоторой температуры $T_{\text{tr}} \approx 140$ К ферромагнитное металлическое состояние становится неоднородным: ЯМР-спектры являются уширенными и асимметричными. Это, в соответствии с работами [4–7], связано с возникновением сигнала от двух фаз. Это хорошо видно на рис. 4, где даны спектры образцов NP1 и NP2, зарегистрированные при температуре $T = 180$ К и задержке $\tau_{12} = 3,5$ мкс, а также показано разложение ЯМР-спектра образцов NP1 на две линии. Высоко-частотная линия ассоциируется с фазой (FMh-фаза), характеризующейся сильным двойным обменом и быстрым движением дырок по

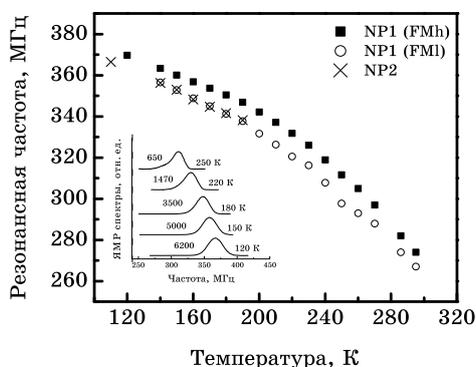


Рис. 3. Температурные зависимости резонансной частоты ЯМР-спектров образца NP2 и резонансных частот фаз FMh и FMI образца NP1. На вставке показаны спектры ЯМР образца NP1. Для удобства кривые смещены по оси «у» и нормированы к единице по амплитуде. Цифры около кривых указывают температуру регистрации спектров и амплитуду сигнала в максимуме в произвольных единицах.

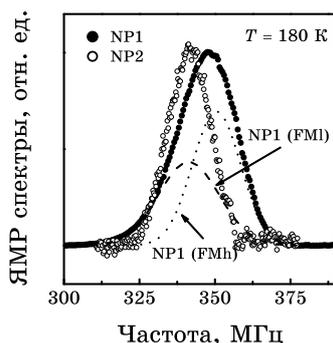


Рис. 4. ЯМР-спектры образцов NP1 и NP2, полученные при температуре 180 К. Точки соответствуют экспериментальным кривым (нормированных к единице); точечная и пунктирная линии представляют разложение ЯМР-спектра образца NP1 на линии, соответствующие фазам FMh и FMl соответственно.

узлам $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Низкочастотная линия отвечает фазе (FMl-фаза) с существенно ослабленным двойным обменом и с относительно медленным движением дырок по узлам $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Отметим, что фазе FMh соответствует более высокая намагниченность, чем фазе FMl. Сигнал от фазы FMl практически исчезает при увеличении времени задержки до $\tau_{12} = 7,5$ мкс и ЯМР-спектры представляют собой одиночные линии [12]. Спектры образцов NP2 симметричны и не уширены (рис. 4), положение линии соответствует фазе FMl (рис. 3, 4), амплитуда сигнала примерно на два порядка меньше, чем сигнал от порошка NP1. Следует отметить, что ЯМР-спектры и температурные зависимости резонансных частот обеих фаз образца NP1 практически совпадают с указанными характеристиками керамического $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ образца, исследованного в работе [13].

Магнитная неоднородность, проявляющаяся в уширении и асимметрии ЯМР-спектров образца NP1 и ассоциирующая с появлением двух ферромагнитных фаз FMh и FMl, вероятно, связана с локальной структурной неоднородностью образцов, проявившейся в EXAFS-спектрах. По-видимому, фазы FMh и FMl обусловлены состояниями, обладающими различными, локальными структурами. Совпадение положения сигнала ЯМР образца NP2 с положением линии FMl образца NP1, очевидно, связано с тождественностью локальной структуры и намагниченностью образца NP2 и фазы FMl образца NP1. При этом, как следует из фурье-преобразования EXAFS-спектров, локальная структура образца NP2 более разупорядочена, чем фаза FMh образца NP1, что следует из существенного уменьшения величины $I_{\text{AP}}/I_{\text{OP}}$, относящейся к образцам NP1 и NP2.

Как уже отмечалось, из ЯМР-исследования следует, что намагниченность образца NP1 выше намагниченности образца NP2. Этот

результат можно получить и из намагниченности исследованных порошков NP1 и NP2 [14], принимая также во внимание, что толщина немагнитного поверхностного слоя составляет 1,5–2,0 нм [14, 15]. То, что намагниченность кора (магнитной сердцевины) образца NP2 меньше, чем намагниченность кора образца NP1, очевидно, обусловлено указанной выше большей локальной структурной разупорядоченностью образцов NP2, чем NP1. Следует отметить, что XAFS-спектры дают интегральную характеристику (как поверхностного слоя, так и внутренней части гранул). Поэтому дополнительные исследования необходимы для понимания и сути структурного локального разупорядочения, приводящего к магнитной неоднородности.

4. ВЫВОДЫ

В манганитах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, в керамических образцах и в нанопорошках с большими размерами частиц, ферромагнитное металлическое состояние в широком интервале температур является неоднородным и распадается на две фазы — с сильным и ослабленным двойным обменом. Образцы с размерами частиц 20,0 нм являются магнитно-однородными и характеризуются ослабленным двойным обменом. Различие в магнитных характеристиках образцов, очевидно, обусловлено различием в их локальной структурной (раз)упорядоченности. Результаты исследований указывают на возможное существование характерного пространственного масштаба, ниже которого фазовое расслоение становится энергетически невыгодным.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**: 403 (1951).
2. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.*, **1**: 344 (2001).
3. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 5144 (1995).
4. R. H. Heffner, J. E. Sonier, D. E. MacLaughlin, G. J. Nieuwenhuys, G. Ehlers, F. Mezei, S.-W. Cheong, J. S. Gardner, and H. Röder, *Phys. Rev. Lett.*, **85**: 3285 (2000).
5. V. Chechersky, A. Nath, C. Michel, M. Hervieu, K. Ghosh, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B*, **62**: 5316 (2000).
6. M. M. Savosta and P. Novák, *Phys. Rev. Lett.*, **87**: 137204 (2001).
7. M. M. Savosta, V. N. Krivoruchko, I. A. Danilenko, V. Yu. Tarenkov, T. E. Konstantinova, A. V. Borodin, and V. N. Varyukhin, *Phys. Rev. B*, **69**: 2024413 (2004).
8. T. E. Konstantinova, I. A. Danilenko, N. P. Pilipenko, and G. V. Volkova, *Proc. Intern. Symposium Solid Oxide Fuel Cells VIII (2003-07)*, p. 153.
9. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 2002).

10. G. Subías, J. García, M. G. Proietti, and J. Blasco, *Phys. Rev. B*, **56**: 8183 (1997).
11. *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES* (Eds. D. C. Koningsberger and R. Prins) (New York: Wiley Interscience: 1988).
12. А. С. Мазур, В. Н. Криворучко, И. А. Даниленко, *ФНТ*, **33**: 1227 (2007).
13. M. M. Savosta, P. Novák, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242–245**: 672 (2002) 672.
14. V. Krivoruchko, T. Konstantinova, A. Mazur, A. Prokhorov, and V. Varyukhin, *J. Magn. Magn. Mater.*, **300**: e122 (2006).
15. S. Roy, I. Dubenko, D. D. Edoth, and N. Ali, *J. Appl. Phys.*, **96**: 1202 (2004).