

PACS: 61.10.-i, 71.20.Nr, 75.20.Ck

Л.С. Лобановский

СИНТЕЗ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 $Ni_{0.85}Sc_{0.15}MnO_3$ СО СТРУКТУРОЙ ИЛЬМЕНИТА

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь
E-mail: lobanov@ifftp.bas-net.by

Изучено влияние катионного замещения никеля скандием на кристаллическую структуру, магнитные и электрические свойства в твердом растворе $Ni_{0.85}Sc_{0.15}MnO_3$. Установлено, что при таком замещении наблюдается увеличение объема элементарной ячейки вследствие изменения среднего окислительного состояния ионов марганца и внедрения большего иона кадмия вместо никеля. Магнитные свойства определяются статистическим распределением ионов скандия по марганцевой и никелевой подрешеткам. В результате суммарный магнитный момент марганцевой подрешетки снижается, в то время как момент никелевой подрешетки возрастает, приводя к уменьшению величины удельной намагниченности ферромагнитного твердого раствора $Ni_{0.85}Sc_{0.15}MnO_3$.

Введение

Сложные оксиды переходных элементов со структурой перовскита типа $Ln_{1-x}A_xBO_3$ (где Ln – лантаноид, А – щелочноземельный ион, В – ион переходной группы железа) в настоящее время достаточно интенсивно изучаются в связи с большим разнообразием фазовых переходов в структурных, магнитных и электрических свойствах, а также наличием магниторезистивного эффекта вблизи комнатных температур, что представляет практический интерес [1–3]. Природа фазовых переходов в этих соединениях в настоящее время является предметом дискуссий. В то же время не достаточно работ, посвященных изучению свойств оксидов со структурой ильменита [4–7]. Естественно, эти оксиды исследованы в меньшей степени.

В отличие от структуры перовскита [1] общей формулой ABO_3 (здесь А и В – ионы различных элементов с различным ионным радиусом), в структуре ильменита с аналогичной общей формулой А и В – это ионы с близким радиусом, которые способны располагаться в октаэдрических позициях, образованных ионами кислорода. В результате в структуре ильменита формируются слоистые подрешетки, образованные октаэдрами AO_6 и BO_6 [4,7].

Известно [1], что в марганцевом оксиде со структурой перовскита LaMnO_3 , содержащем изовалентные ионы Mn^{3+} , межслоевое взаимодействие между этими ионами является отрицательным и формируется антиферромагнитная структура А-типа. Изменения кристаллоструктурных, магнитных и электрических свойств перовскита, вызванные возникновением фазовых переходов, связаны с наличием разновалентных ионов марганца в В-подрешетке структуры перовскита. Поскольку обменные взаимодействия в манганитах со структурой перовскита, определяющие магнитные свойства этих соединений и электрический транспорт, осуществляются по В-подрешетке, образованной октаэдрическими комплексами MnO_6 , наличие разновалентных ионов марганца сильно влияет на магнитное состояние и электроперенос манганитов со структурой перовскита. Угол связи Mn-O-Mn в этих соединениях остается $\sim 180^\circ$. В связи с особенностью зонной структуры вблизи уровня Ферми в марганцевых перовскитах возникает большой магниторезистивный эффект при наложении внешнего магнитного поля.

В случае манганитов со структурой ильменита NiMnO_3 и CoMnO_3 межслоевое обменное взаимодействие также отрицательно, но поскольку в слоях находятся различные магнитные ионы, эти соединения являются ферримагнетиками.

Представляет интерес изучение поведения магнитных и электрических свойств в манганитах со структурой ильменита, в которых ионы марганца находятся в гетеровалентном состоянии. Индуцировать различные валентные состояния ионов марганца можно путем замещения части ионов Ni^{2+} в родительском NiMnO_3 на ионы трехвалентного скандия. В результате для сохранения электронейтральности валентность части ионов марганца изменится согласно формуле $\text{Ni}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}^{4+}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_x\text{O}_3$. Изучение свойств замещенных оксидов со структурой ильменита может дополнить существующие экспериментальные и теоретические данные, полученные на перовскитоподобных оксидах, и способствовать выяснению природы и закономерностей поведения физических свойств в оксидах со структурой перовскита и ильменита.

Эксперимент

Образец $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ изготавливали из оксидов NiO , Sc_2O_3 и MnO_2 , взятых в соответствующих соотношениях. После предварительного помола полученную шихту pelletизировали в никелевую фольгу и помещали в контейнер высокого давления с графитовым нагревателем. Никелевую фольгу использовали в качестве изолятора от графитового нагревателя, который является восстановителем, в то время как для синтеза манганитов со структурой ильменита необходима окислительная среда. Синтез проводили при одновременном воздействии высоких давления (5 GPa) и температуры (1450 K). Рентгенографические исследования проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М при комнатной температуре. Магнитные измерения выполнены на магнитометре типа Foner в температурном интервале 4–200 K и магнитных полях индукцией 1.5 Т. Электрические свойства измеряли стандартным 4-зондовым методом.

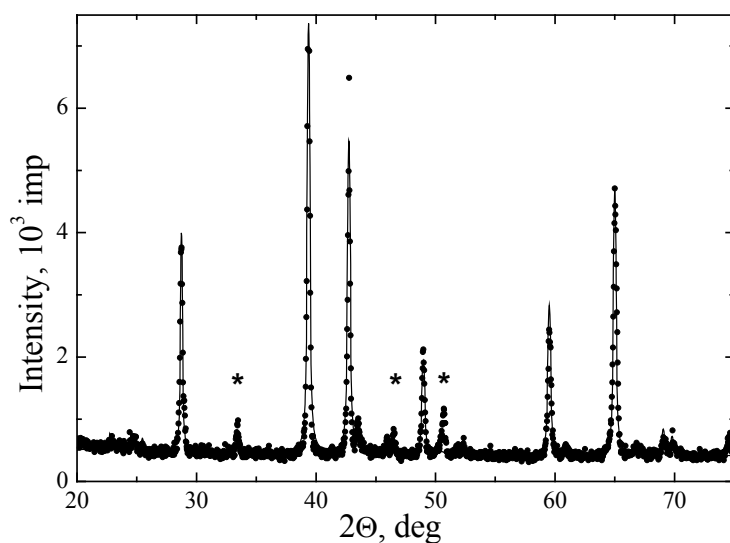


Рис. 1. Рентгенограмма твердого раствора $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$, полученная при комнатной температуре: — — теоретическая кривая, полученная при обработке программой Fullprof; * — рефлексы примесной фазы Mn_2O_3

Результаты и обсуждение

Полнопрофильный анализ рентгенограммы (рис. 1), проведенный по методу Ритвелда, показал наличие структуры ильменита с ромбоэдрическими искажениями. На рентгенограмме обнаружены слабые (до 5%) рефлексы примесной фазы Mn_2O_3 . Параметры элементарной ячейки, рассчитанные в пространственной группе $R\bar{3}$, составили $a = b = 4.920 \text{ \AA}$ и $c = 13.694 \text{ \AA}$. Наличие ионов скандия слегка увеличивало объем элементарной ячейки структуры ильменита относительно исходного соединения NiMnO_3 [4,6,7]. Такое поведение элементарной ячейки можно интерпретировать, учитывая, что ионный радиус Sc^{3+} несколько больше ионного радиуса Ni^{2+} , а радиус Mn^{3+} , образующийся при замещении никеля скандием, больше радиуса Mn^{4+} [8].

Магнитные свойства, измеренные в широких температурном и полевым интервалах, указывают на ферримагнитное упорядочение магнитных моментов ионов марганца и никеля. Максимальная величина удельной намаг-

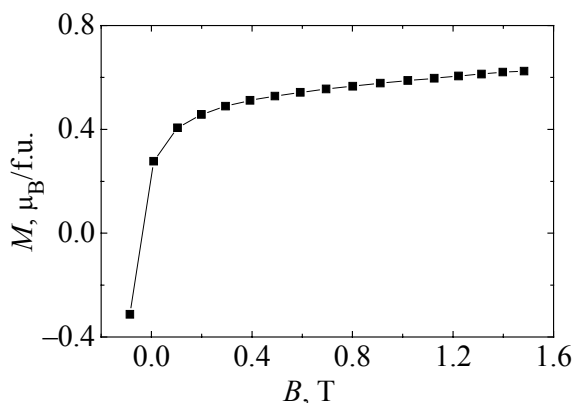


Рис. 2. Полевая зависимость удельной намагнитченности твердого раствора $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$, снятая при температуре 5 К

нитченности, приходящаяся на формульную единицу, измеренная нами в магнитном поле индукцией 1.5 Т (рис. 2), составляла ~ 0.6 магнетона Бора, что ниже обнаруженной в родительском соединении NiMnO_3 [5,6]. Это несколько неожиданно, поскольку предполагалось, что замещение части парамагнитных ионов никеля на ионы диамагнитного скандия приведет к уменьшению суммарного магнитного момента никелевой

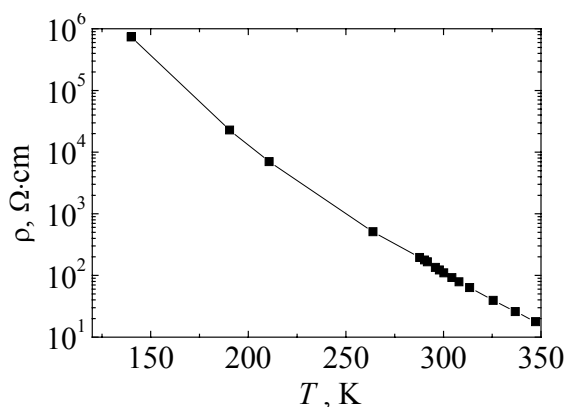


Рис. 3. Температурная зависимость величины удельного электросопротивления твердого раствора $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$

момента марганцевой подрешетки и, соответственно, увеличивая магнитный момент никелевой подрешетки. Таким образом, величина удельной намагниченности полученного соединения уменьшается. Однако, как предположили авторы [5], в NiMnO_3 помимо спинового вклада в магнитное упорядочение существует также орбитальный вклад магнитных моментов ионов никеля и марганца, что значительно усложняет интерпретацию магнитных свойств. Для более детального исследования магнитного состояния и магнитной структуры твердого раствора $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ необходимы нейтронографические исследования.

Электрические свойства измеряли в температурном интервале от 120 до 350 К (рис. 3). Установлено, что во всем исследованном температурном интервале твердый раствор является полупроводником с энергией активации ~ 0.2 eV. Аномалий на температурной зависимости электрических свойств обнаружено не было.

В заключение отметим, что замещение части ионов никеля скандием ведет к снижению величины удельной намагниченности и росту объема элементарной ячейки. Последнее связано как с внедрением ионов скандия с ионным радиусом, большим, чем у никеля, так и с образованием ионов Mn^{3+} вместо Mn^{4+} . На наш взгляд, уменьшение величины удельной намагниченности объясняется статистическим распределением скандия по подрешетке структуры ильменита, что ведет к внедрению части ионов марганца в подрешетки никеля, снижая тем самым суммарный магнитный момент твердого раствора $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$.

подрешетки и возрастанию удельной величины намагниченности. Однако интерпретировать такое поведение магнитных свойств можно, предполагая статистическое распределение ионов скандия по структуре ильменита вследствие близости ионов скандия, никеля и марганца. В результате часть ионов марганца Mn^{3+} и/или Mn^{4+} локализуется в никелевой подрешетке, уменьшая тем самым величину суммарного магнитного

1. J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
2. J.B. Goodenough, Rep. Prog. Phys. **67**, 1915 (2004).
3. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
4. T.J. Swoboda, R.C. Toole, J.D. Vaughan, J. Phys. Chem. Solids **5**, 293 (1958).

5. *R.M. Bozorth, D.E. Walsh*, J. Phys. Chem. Solids **5**, 299 (1958).
6. *I.O. Troyanchuk, V.N. Derkachenko, E.F. Shapovalova*, Cryst. Res. Technol. **27**, 593 (1992).
7. *T.F.W. Barth, E. Posnjak*, Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie **88**, 265 (1934).
8. *R.D. Shannon*, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).

L.S. Lobanovsky

SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ SOLID SOLUTION WITH ILMENITE STRUCTURE

Effect of nickel cation substitution with scandium one on the structure, magnetic and electrical properties of solid solution $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ has been studied. It was estimated that the substitution leads to the increase of the unit cell volume of $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ due to the change of the average valence state of the manganese ions and embedding larger Sc-ion instead of nickel one. The magnetic properties are determined by statistical distributions of Sc-ions into manganese and nickel sublattices. As a result, the total magnetic moment of the manganese sublattice decreases. At the same time the total magnetic moment of nickel sublattice increases leading to the reduction of the specific magnetization value of ferrimagnetic $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ solid solution.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ solid solution collected at the room temperature: — – theoretical curve calculated with Fullprof program; * – Mn_2O_3 impurity reflections.

Fig. 2. Field dependence of the specific magnetization value of the $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ solid solution measured at 5 K

Fig. 3. Temperature dependence of the resistivity of $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ solid solution