

PACS: 72.80.Tm, 75.47.Lx, 61.72.Ji, 75.47.-m, 76.60.Lz

А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко,
А.А. Шемяков, А.Г. Сильчева, Н.А. Леденев

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ЯМР ^{55}Mn , РЕЗИСТИВНЫЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ
($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$) $_{1-x}$ (LaCu_2O_4) $_x$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 19 октября 2015 года

Рентгеноструктурным, резистивным, магнитным, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивным (МР) методами исследована спеченная при 1240°C композиционная керамика ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$) $_{1-x}$ (LaCu_2O_4) $_x$. Показано, что медь перераспределяется между основной ромбоэдрической $R\bar{3}c$ перовскитовой структурой и фазой CuO . Установлена корреляция между концентрационными изменениями параметра решетки и среднего ионного радиуса. Экспериментально определены молярные формулы перовскитовой структуры. Показано, что реальная структура является дефектной и содержит анионные и катионные вакансии, а также наноструктурные кластеры плоскостного типа. Обнаружен аномальный гистерезис магнитных свойств, обусловленный однонаправленной анизотропией. На основании анализа спектров ЯМР ^{55}Mn определены поля сверхтонкого взаимодействия и сделан вывод, что марганец в В-позициях находится в трех неэквивалентных состояниях в результате неоднородности его ближайшего окружения другими ионами и дефектами. Сильно выраженный МР-эффект туннельного типа обусловлен процессами туннелирования на мезоструктурных межкристаллитных границах.

Ключевые слова: манганиты, композиционная керамика, структура перовскита, дефектность, фазовые переходы, магнитное упорядочение, ЯМР ^{55}Mn , магниторезистивный эффект

Рентгеноструктурним, резистивним, магнітним, ЯМР ^{55}Mn та магніторезистивним (МР) методами досліджено спечену при 1240°C композиційну кераміку ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$) $_{1-x}$ (LaCu_2O_4) $_x$. Показано, що мідь перерозподіляється між основною ромбоєдрично сптвореною $R\bar{3}c$ перовскитовою структурою та фазою CuO . Встановлено кореляцію між концентраційними змінами параметра решітки та середнього іонного радіуса. Експериментально визначено молярні формули перовскитової структури. Показано, що реальна структура є дефектною та містить аніонні й катіонні вакансії, а також наноструктурні кластери площинного типу. Виявлений аномальний гістерезис магнітних властивостей обумовлено односпрямованою анізотропією. На підставі аналізу

© А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, А.Г. Сильчева, Н.А. Леденев, 2015

спектрів ЯМР ^{55}Mn визначено поля надтонкої взаємодії та зроблено висновок, що марганець у В-позиціях знаходиться в трьох нееквівалентних станах в результаті неоднорідності його найближчого оточення іншими іонами та дефектами. Сильно виражений МР-ефект тунельного типу обумовлено процесами тунелювання на мезоструктурних міжкристалічних границях.

Ключові слова: манганіти, композиційна кераміка, структура перовскиту, дефектність, фазові переходи, магнітне упорядкування, ЯМР ^{55}Mn , магніторезистивний ефект

Введение

Одним из наиболее актуальных направлений физики конденсированного состояния как в научном, так и в прикладном плане является изучение сильнокоррелированных систем с конкурирующими типами взаимодействий, к которым относятся металлооксидные редкоземельные (РЗ) купраты [1] и манганиты [2] с дискуссионной природой высокотемпературной сверхпроводимости и колоссального МР-эффекта. Для этих металлооксидов, имеющих существенные различия функциональных свойств, характерен близкий структурный тип перовскитоподобной кристаллической решетки, в состав которой входят $3d$ -ионы переменной валентности – ионы меди Cu^{2+} и Cu^{+} или ионы марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} . Проводимость нормального состояния для некоторых составов высокотемпературных сверхпроводников, например La_2CuO_4 [3], имеет такой же прыжковый характер «моттовского типа» [4] с проявлением МР-свойств магнитоупорядоченного состояния, как и в магнито-резистивных РЗ-манганитах [5].

В зависимости от степени электронного или дырочного допирования [6] составы высокотемпературных сверхпроводников проявляют свойства либо «моттовского» изолятора, типичными представителями которого являются РЗ-манганиты с преобладающим характером сверхобменных взаимодействий, либо высокотемпературных сверхпроводников, к которым относятся РЗ-купраты с сильным электрон-фононным взаимодействием [7]. Необходимо также отметить, что в гранулированных высокотемпературных сверхпроводниках сверхпроводимость возникает в результате джозефсоновского тунелирования между микроскопическими сверхпроводящими гранулами, находящимися в несверхпроводящей матрице [8].

Имеется несколько работ [9–11], в которых исследовали влияние Cu на свойства РЗ-манганитоперовскитов. Практически отсутствуют сведения о влиянии РЗ-купратов на структуру и свойства РЗ-манганитов. Ввиду вышесказанного повышенный научный и практический интерес представляют создание и исследование композиционной керамики, состоящей из МР-матрицы РЗ-манганита, в которой находятся микроскопические гранулы РЗ-купрата. С целью получения и изучения таких композиционных керамических материалов с особыми функциональными свойствами была выполнена эта работа.

1. Методы получения и исследования образцов

Двустадийным твердофазным синтезом из порошковых смесей $\text{La}(\text{OH})_3$, SrCO_3 , Mn_3O_4 и $\text{La}(\text{OH})_3$, CuO марок ЧДА при температурах синтеза $t_{\text{synth}} = 850^\circ\text{C}$ (24 h) и 870°C (18 h) в режиме медленного нагрева и охлаждения на воздухе были получены два индивидуальных состава со структурой перовскита – лантан-стронциевый манганит $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ и купрат лантана LaCu_2O_4 . Композиционные керамические образцы различных составов $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ с концентрацией $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.5 были получены после смешивания полученных порошков в стехиометрическом соотношении, тщательного измельчения, прессования и последующего спекания их при температуре $t_{\text{ann}} = 1240^\circ\text{C}$ (24 h).

Образцы исследовали следующими методами:

1) термогравиметрическим – определяли относительные изменения массы образцов за счет изменения содержания кислорода;

2) рентгеноструктурным в Cu -излучении на установке ДРОН-3 – устанавливали фазовый состав, тип структуры и ее параметры;

3) четырехконтактным резистивным – измеряли удельное сопротивление ρ в температурном интервале 77–400 К и температуру фазового перехода металл–полупроводник T_{ms} ;

4) магниторезистивным – определяли величину МР-эффекта: $\text{MR} = \Delta\rho/\rho = (\rho - \rho_H)/\rho$ в поле $H = 5$ кОе и температурном интервале 77–400 К;

5) магнитным методом дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} при частоте модуляционного поля $f_{\text{ac}} = 600$ Hz напряженностью $h_{\text{ac}} = 0.1$ Ое с учетом размагничивающего фактора N образца определяли абсолютные значения магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{\text{ac}}$, ее температурные $4\pi\chi_{\text{ac}}(T)$ и полевые $4\pi\chi_{\text{ac}}(H)$ зависимости, температуру фазового перехода ферро–парамагнетик T_C , температуру появления ферромагнитных (ФМ) корреляций T_C^{onset} , поле коэрцитивности H_c и содержание ферромагнитной фазы FM;

6) ЯМР ^{55}Mn методом «спинового эха» – устанавливали резонансную частоту, магнитное и валентное состояния ионов марганца, а также неоднородность его ближайшего магнитного окружения.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Структурные свойства

Согласно рентгеноструктурным данным керамические образцы $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ содержали в основном ромбоэдрическую $R\bar{3}c$ перовскитовую структуру и следы $\sim 5\%$ CuO для $x > 0.3$.

Рост параметра a (при росте концентрации x) от 7.744 Å ($x = 0$) до 7.755 Å ($x = 0.5$) (рис. 1,а) можно объяснить замещением в B -позициях ионов $\text{Mn}_{0.7}^{3+}$ (0.785 Å) и $\text{Mn}_{0.3}^{4+}$ (0.67 Å) [12] со средним ионным радиусом $\bar{R}_B = 0.75$ Å большими ионами Cu^{2+} (0.87 Å) или, что менее вероятно, – ионами Cu^+ (0.91 Å).

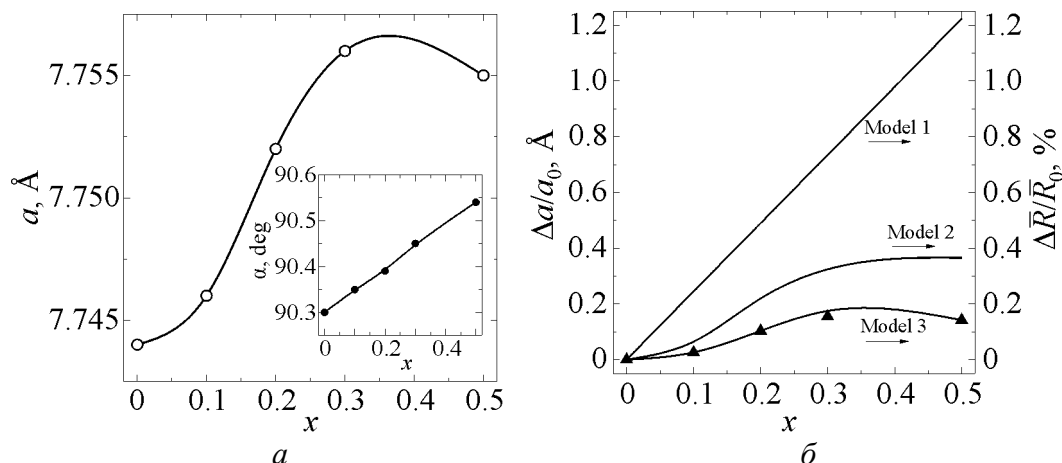


Рис. 1. Концентрационные зависимости: a – параметра решетки a (○) и степени ромбоэдрического искажения α (●, вставка); \bar{b} – относительных изменений параметра $\Delta a/a_0$ (▲) и среднего ионного радиуса $\Delta \bar{R}/\bar{R}_0$ для трех моделей дефектности (см. таблицу) ромбоэдрической $R\bar{3}c$ -структуры твердых растворов $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$

Увеличение угла α от 90.30° ($x = 0$) до 90.54° ($x = 0.5$) (см. вставку на рис. 1,а), т.е. повышение степени ромбоэдрического искажения, связано с кислородной нестехиометрией, т.е. с изменением концентрации анионных вакансий. Отдельный интерес представляет влияние концентрации x на дефектность кристаллической структуры манганит-лантан-стронций-медных перовскитов. При определении дефектности использовали установленный ранее механизм дефектообразования [13,14], основанный на возможности марганца находиться в виде суперпозиции разновалентных состояний $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ [15,16].

В результате термической диссоциации при циклических изменениях температуры в процессе синтеза и спекания происходят циклические изменения содержания кислорода и валентности марганца. При нагреве в процессе восстановления марганца $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ образуются анионные вакансии $V^{(a)}$, а при охлаждении образцов с окислительным процессом $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ связано образование катионных вакансий $V^{(c)}$ [17]. Учитывая такой механизм дефектообразования, определяли молярные формулы дефектной перовскитовой структуры (таблица). Расчет молярных формул $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ проводили для 3 моделей дефектности:

модель 1 – решетка не имеет вакансий, а содержит только в A -позициях сверхстехиометрический кластеризованный марганец Mn_A^{2+} ;

модель 2 – слабокластеризованная решетка содержит анионные $V^{(a)}$ и катионные $V^{(c)}$ вакансии, образовавшиеся вследствие циклических изменений содержания кислорода и валентности ионов марганца, и компенсация заряда для ионов Cu^{2+} достигается только за счет образования анионных вакансий $V^{(a)}$;

модель 3 – по своей сути соответствует условиям для модели 2, но с учетом того, что при замещении B -катионов марганца ионами меди Cu_{2x}^{2+} по-

нижение заряда катионной подрешетки компенсируется для одной половины ионов Cu_x^{2+} за счет изменения валентности марганца $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$, а для другой – за счет образования анионных вакансий $V^{(a)}$.

Согласование характеров концентрационных изменений (рис. 1,б) экспериментальных значений параметра решетки $\Delta a/a_0$ и рассчитанных согласно [18] относительных изменений среднего ионного радиуса перовскитовой структуры $\Delta \bar{R}/\bar{R}_0$ является критерием правомерности изложенных выше представлений о дефектности перовскитовой структуры, ее изменении при допировании и правильности определения молярных формул реальной структуры (таблица). Наиболее вероятной является модель 3, для которой практически отсутствуют расхождения между концентрационными изменениями $\Delta a/a_0$ и $\Delta \bar{R}/\bar{R}_0$.

Таблица

Молярные формулы реальной перовскитовой структуры $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ для различных моделей ее дефектности

x	Мо- дель	Молярные формулы перовскитовой структуры	t	D, %	
				$V^{(c)}$	$V^{(a)}$
0	1	$\left\{ \text{La}_{0.6}^{3+} \text{Sr}_{0.3}^{2+} (\text{Mn}_{0.1}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.6}^{3+} \text{Mn}_{0.4}^{4+} \right]_B \text{O}_{3.0}^{2-}$	0.970	0	0
	2	$\left\{ \text{La}_{0.58}^{3+} \text{Sr}_{0.29}^{2+} (\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{\text{cl}} V_{0.09}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.70}^{3+} \text{Mn}_{0.30}^{4+} \right]_B \text{O}_{2.85}^{2-} V_{0.15}^{(a)}$	1.021	4.5	5.0
0.1	1	$\left\{ \text{La}_{0.64}^{3+} \text{Sr}_{0.27}^{2+} (\text{Mn}_{0.09}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.54}^{3+} \text{Mn}_{0.36}^{4+} \text{Cu}_{0.10}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.95}^{2-} V_{0.05}^{(a)}$	0.964	0	2.7
	2	$\left\{ \text{La}_{0.62}^{3+} \text{Sr}_{0.26}^{2+} \text{Mn}_{0.04}^{2+} V_{0.08}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.64}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+} \text{Cu}_{0.06}^{2+} V_{0.02}^{(c)} \right]_B \text{O}_{2.81}^{2-} V_{0.19}^{(a)}$	1.004	5.0	6.3
	3	$\left\{ \text{La}_{0.62}^{3+} \text{Sr}_{0.26}^{2+} \text{Mn}_{0.04}^{2+} V_{0.08}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.62}^{3+} \text{Mn}_{0.30}^{4+} \text{Cu}_{0.06}^{2+} V_{0.02}^{(c)} \right]_B \text{O}_{2.82}^{2-} V_{0.18}^{(a)}$	1.005	5.0	6.0
0.2	1	$\left\{ \text{La}_{0.68}^{3+} \text{Sr}_{0.24}^{2+} (\text{Mn}_{0.08}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.48}^{3+} \text{Mn}_{0.32}^{4+} \text{Cu}_{0.20}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.90}^{2-} V_{0.10}^{(a)}$	0.959	0	3.3
	2	$\left\{ \text{La}_{0.66}^{3+} \text{Sr}_{0.22}^{2+} \text{Mn}_{0.04}^{2+} V_{0.08}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.56}^{3+} \text{Mn}_{0.25}^{4+} \text{Cu}_{0.17}^{2+} V_{0.02}^{(c)} \right]_B \text{O}_{2.76}^{2-} V_{0.24}^{(a)}$	0.996	5.0	8.0
	3	$\left\{ \text{La}_{0.66}^{3+} \text{Sr}_{0.22}^{2+} \text{Mn}_{0.04}^{2+} V_{0.08}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.50}^{3+} \text{Mn}_{0.31}^{4+} \text{Cu}_{0.17}^{2+} V_{0.02}^{(c)} \right]_B \text{O}_{2.79}^{2-} V_{0.21}^{(a)}$	0.999	5.0	7.0
0.3	1	$\left\{ \text{La}_{0.72}^{3+} \text{Sr}_{0.21}^{2+} (\text{Mn}_{0.07}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.42}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+} \text{Cu}_{0.30}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.85}^{2-} V_{0.15}^{(a)}$	0.953	0	5.0
	2	$\left\{ \text{La}_{0.72}^{3+} \text{Sr}_{0.21}^{2+} V_{0.07}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.52}^{3+} \text{Mn}_{0.18}^{4+} \text{Cu}_{0.30}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.73}^{2-} V_{0.27}^{(a)}$	0.994	3.5	9.0
	3	$\left\{ \text{La}_{0.72}^{3+} \text{Sr}_{0.21}^{2+} V_{0.07}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.44}^{3+} \text{Mn}_{0.26}^{4+} \text{Cu}_{0.30}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.77}^{2-} V_{0.23}^{(a)}$	0.999	3.5	7.7
0.5	1	$\left\{ \text{La}_{0.80}^{3+} \text{Sr}_{0.15}^{2+} (\text{Mn}_{0.05}^{2+})_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.30}^{3+} \text{Mn}_{0.20}^{4+} \text{Cu}_{0.50}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.75}^{2-} V_{0.25}^{(a)}$	0.942	0	8.3
	2	$\left\{ \text{La}_{0.79}^{3+} \text{Sr}_{0.15}^{2+} V_{0.06}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.41}^{3+} \text{Mn}_{0.11}^{4+} \text{Cu}_{0.48}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.65}^{2-} V_{0.35}^{(a)}$	0.976	3.0	11.7
	3	$\left\{ \text{La}_{0.79}^{3+} \text{Sr}_{0.15}^{2+} V_{0.06}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.29}^{3+} \text{Mn}_{0.23}^{4+} \text{Cu}_{0.48}^{2+} \right]_B \text{O}_{2.71}^{2-} V_{0.29}^{(a)}$	0.983	3.0	9.7

Заслуживает внимания тот факт, что фактор толерантности $t = (\bar{R}_A + R_X) / (\sqrt{2}(\bar{R}_B + R_X))$ [19] стремится к единице с ростом дефектности структуры D , т.е. с увеличением концентрации катионных $V^{(c)}$ и анионных $V^{(a)}$ вакансий. Неравенство $t < 1$ означает, что радиус A -позиции больше среднего радиуса A -катиона и A -катион свободно перемещается в пространстве, в результате чего структура становится менее устойчивой. Для повышения устойчивости структура твердых растворов $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ при синтезе становится дефектной, причем до такой концентрации $V^{(a)}$ и $V^{(c)}$, при которой фактор толерантности $t \rightarrow 1$.

Повышение степени ромбоэдрического искажения, с которой связана кислородная нестехиометрия и концентрация анионных вакансий, происходит вследствие нарушения равномерного распределения ионов и дефектов, а также в результате плоскостного наноструктурного расслоения. Такая наноструктурная неоднородность должна проявиться в «размытии» резистивных и магнитных фазовых переходов.

2.2. Резистивные свойства

На температурных зависимостях удельного сопротивления ρ керамики $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ (рис. 2) для составов с $x = 0, 0.1$ и 0.2 наблюдается фазовый переход металл–полупроводник при температуре $T_{\text{ms}} \approx 325$ К, которая слабо зависит от концентрации x . Для $x = 0.3$ и 0.5 фазовый переход при $T_{\text{ms}} = 77\text{--}400$ К отсутствует, и на зависимостях $\rho(T)$ наблюдается только полупроводниковый тип проводимости. Такое поведение резистивных свойств для больших значений x обусловлено высокими концентрациями анионных вакансий $V^{(a)}$ и содержания меди в B -позициях (таблица), нарушающих двойной обмен $\text{Mn}_B^{3+}(3d^4) - \text{O}^{2-}(2p^6) - \text{Mn}_B^{4+}(3d^3)$. Тенденция к уменьшению удельного сопротивления ρ при изменении x от 0 до 0.1 и его минимальные значения для $x = 0.1$ связаны с изменением соотношения $\text{Mn}_B^{3+} / \text{Mn}_B^{4+}$

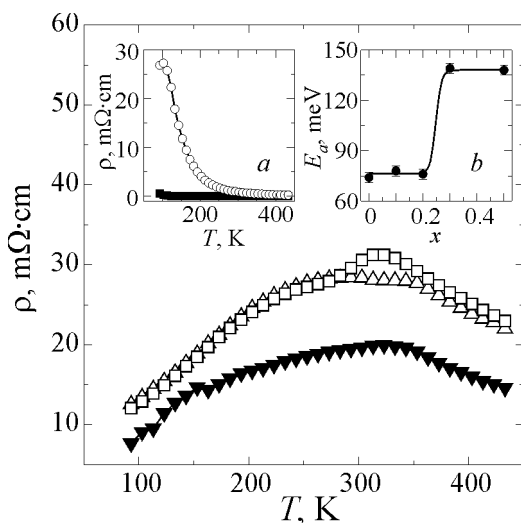


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (Δ – $x = 0$, ∇ – 0.1 , \square – 0.2 ; вставка a : \blacksquare – 0.3 , \circ – 0.5) и концентрационные изменения энергии активации E_a (вставка b) композиционной керамики $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$

при неизовалентном замещении катионов марганца ионами Cu_B^{2+} . Данный вывод подтверждают результаты магнитных измерений (см. рис. 3), свидетельствующие о максимальном количестве ФМ-фазы и, следовательно, о большем вкладе двойного обмена в установление магнитного порядка в образце с $x = 0.1$. Резкое увеличение в ~ 1000 раз удельного сопротивления ρ для составов с $x = 0.3$ и 0.5 (см. вставку *a* на рис. 2) обусловлено нарушением вакансиями и ионами меди высокочастотного двойного обмена [10,20].

Отдельный интерес представляет концентрационная зависимость энергии активации E_a (см. вставку *b* на рис. 2), рассчитанная согласно [15] для полупроводниковой области из уравнения диффузионного типа $\rho(T) \sim T \exp(E_a/k_B T)$ [4]. Увеличение E_a с ростом концентрации x от 74 meV ($x = 0$) до 138 meV ($x = 0.5$) вызвано нарушением ионами Cu^{2+} и вакансиями высокочастотного электронного обмена, что подтверждает понижение электропроводности.

2.3. Магнитные свойства

Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi\chi_{ac}(T)$ (рис. 3) свидетельствуют о наличии в образцах $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ с концентрацией $x = 0, 0.1, 0.2$ и 0.3 фазового перехода ферро–парамагнетик. Температура Кюри T_C , определенная по максимальному значению магнитной восприимчивости на зависимостях $4\pi\chi_{ac}(T)$, и температура появления ФМ-корреляций T_C^{onset} , при которой $4\pi\chi_{ac}(T_C^{\text{onset}}) \rightarrow 0$, определяют ширину ФМ-перехода $\Delta T_C = T_C - T_C^{\text{onset}}$. С ростом концентрации x температура Кюри T_C и ширина перехода ΔT_C понижаются от $325\text{--}350 \text{ K}$ ($x = 0$) до $260\text{--}330 \text{ K}$ ($x = 0.2$). При температурах ниже T_C в магнитное состояние этих образцов заметный вклад вносит и антиферромагнетизм, что видно из наклона температурных зависимостей $4\pi\chi_{ac}(T)$ в области низких температур для $x = 0, 0.1$ и 0.2 . Такое поведение связано с наличием в ФМ-матрице перовскитовой структуры антиферромагнитного кластера, образованного ионами Mn_A^{2+} (см. таблицу) [17]. Для образца с $x = 0.3$ характерно наличие мезоскопического фазового расслоения при сравнительно малом содержании составляющей ферромагнитной фазы ФМ. С повышением концентрации x от 0 до 0.1 наблюдается увеличение ФМ при T_C от 70 до 76% , а при $x = 0.2$ – ее резкое падение до 53% с дальнейшим уменьшением до 17% ($x = 0.3$) и 2% ($x = 0.5$). Наблюдаемый максимум ФМ = 76% в образце с $x = 0.1$ коррелирует с его минимальным сопротивлением (см. рис. 2), что является подтверждением усиления двойного обмена в этом образце с оптимальным соотношением 2:1 разновалентных ионов марганца $\text{Mn}_B^{3+}/\text{Mn}_B^{4+}$ (см. таблицу).

На полевых зависимостях магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}(H)$ при температуре $T = 77 \text{ K}$ в образце с концентрацией $x = 0.2$ обнаружен аномальный магнитный гистерезис (рис. 4). Поле коэрцитивности H_c с увеличением x

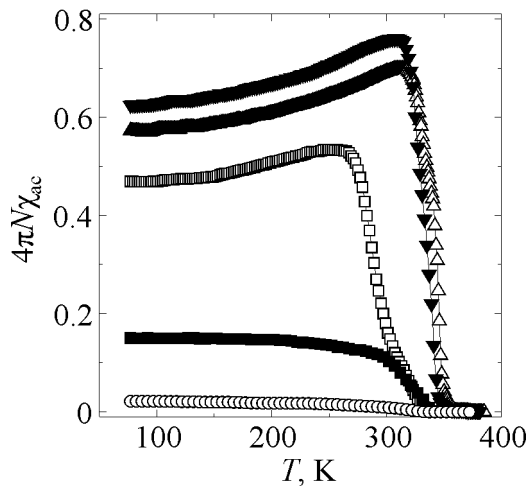


Рис. 3. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}$ композиционной керамики $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$ для $x = 0$ (Δ), 0.1 (\blacktriangledown), 0.2 (\square), 0.3 (\blacksquare), 0.5 (\circ)

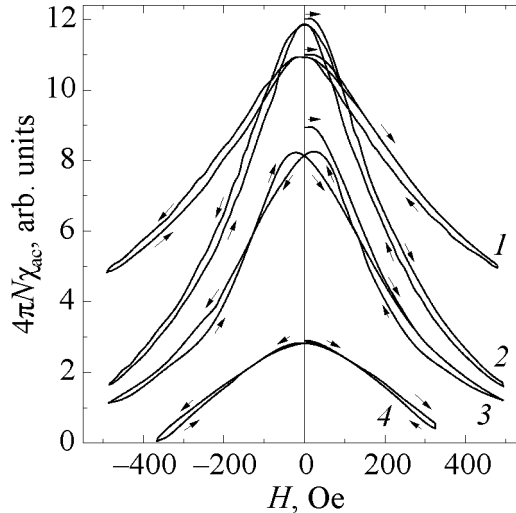


Рис. 4. Гистерезис магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}(H)$ при $T = 77$ К композиционной керамики $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$ для $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4)

изменяется от $+12 \pm 1$ Oe ($x = 0$) до -2 ± 1 Oe ($x = 0.1$), -23 ± 1 Oe ($x = 0.2$) и $+10 \pm 1$ Oe ($x = 0.3$). Появление отрицательного значения H_c при $x = 0.2$ является результатом наноструктурной плоскостной кластеризации, возникающей в результате наличия в матричной перовскитовой ФМ-структуре плоскостного АФМ-кластера, образованного ионами Mn_A^{2+} с пониженным анионными вакансиями $V^{(a)}$ координационным числом [21]. Появление аномального гистерезиса вызвано однонаправленной обменной анизотропией [22]. Такой аномальный гистерезис ранее наблюдали в кобальтитах [23], ферритах [24] и манганитах [25].

2.4. ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства

Ценную информацию о локальной магнитной неоднородности представляют спектры ЯМР ^{55}Mn , снятые при $T = 77$ К (рис. 5,а) для составов $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$ с $x = 0, 0.1, 0.2$. Повышение нормированной на массу образцов интенсивности ЯМР-сигнала с ростом концентрации x от 0 до 0.1 согласуется с увеличением количества ФМ-фазы от $FM = 57\%$ ($x = 0$) до 62% ($x = 0.1$) по данным температурных зависимостей восприимчивости (см. рис. 3). Широкие асимметричные спектры свидетельствуют о высокочастотном электронном двойном обмене $Mn^{3+}(3d^4) \leftrightarrow O^{2-}(2p^6) \leftrightarrow Mn^{4+}(3d^3)$. Компьютерное разложение ЯМР-спектра образца с $x = 0.2$ и основной резонансной частотой $F_0 = 375.4$ МГц на 3 составляющие (рис. 5,б) подтверждает локальную магнитную и валентную неоднородности состояний ионов марганца. Усредненные значения валентности ω и магнитного момента μ ионов марганца, на ядрах которых в результате поляризационных эффектов

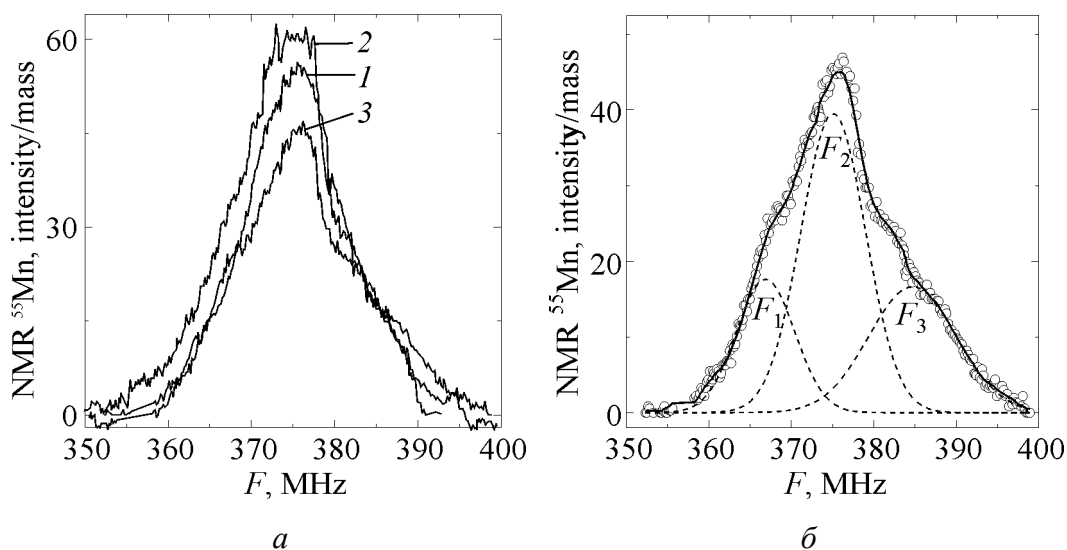


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{55}Mn композиционной керамики $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ при $T = 77\text{ K}$ (а: 1 – $x = 0$, 2 – 0.1, 3 – 0.2) и компьютерное разложение ЯМР-спектра для состава с $x = 0.2$ (б: $F_0 = 375.4\text{ MHz}$, $F_1 = 366.9\text{ MHz}$, $F_2 = 375.1\text{ MHz}$, $F_3 = 384.7\text{ MHz}$; $H_{\text{HF}}(F_1) = 347.6\text{ kOe}$, $H_{\text{HF}}(F_2) = 355.3\text{ kOe}$, $H_{\text{HF}}(F_3) = 364.4\text{ kOe}$)

и дипольных взаимодействий возникает эффективное локальное поле сверхтонкого взаимодействия H_{HF} , определены из условия резонанса $2\pi F = \gamma H_{\text{HF}}$ для каждой компоненты разложения ЯМР-спектра (см. рис. 5, б), где F – резонансная частота, $\gamma = 1055.59\text{ (s}\cdot\text{Oe)}^{-1}$ – гиромагнитное отношение для ядер ^{55}Mn [26].

Появление составляющей спектра с пониженной резонансной частотой $F_1 = 366.9 \pm 0.5\text{ MHz}$ обусловлено поглощением энергии высокочастотного электромагнитного поля ядрами ионов марганца повышенной валентности $\omega_1 = +3.5$ со средним значением магнитного момента $\mu(\text{Mn}^{3.5+}) = 4.37\mu_{\text{B}}$, в окружении которых из принципа локальной электронейтральности находятся катионные вакансии $V^{(c)}$ и ионы Cu^{2+} . Центральный пик с резонансной частотой $F_2 = 375.1 \pm 1.2\text{ MHz}$ связан с ионами $\text{Mn}^{3.39+}$ с магнитным моментом $\mu(\text{Mn}^{3.39+}) = 4.50\mu_{\text{B}}$, находящимися в состоянии высокочастотного двойного обмена. Эти ионы занимают B -позиции бездефектной перовскитовой структуры, в ближайшем окружении которых находятся преимущественно ионы La^{3+} и Sr^{2+} . Высокочастотный спектр с $F_3 = 384.7 \pm 0.5\text{ MHz}$ обусловлен частичной локализацией ионов марганца с пониженной усредненной валентностью $\text{Mn}^{3.28+}$ и магнитным моментом $\mu(\text{Mn}^{3.28+}) = 4.61\mu_{\text{B}}$, в ближайшем окружении которых находятся анионные вакансии $V^{(a)}$. Необходимо отметить, что усредненная валентность марганца в манганитах с двойным обменом означает вероятность локализации e_g -электрона на B -позиции марганца. При расчете усредненной валентности марганца $\text{Mn}^{\omega+}$ за резонансные частоты локализованных состояний Mn^{4+} и Mn^{3+} принимали значения 320 и 410 MHz соответственно [21]. Для каждой из трех частот F_1 , F_2 и F_3 были

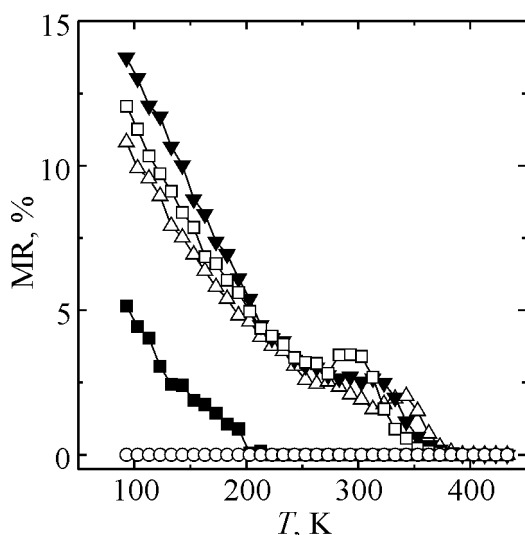


Рис. 6. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта MR в поле $H = 5$ кОе композиционной керамики $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ для $x = 0$ (Δ), 0.1 (\blacktriangledown), 0.2 (\square), 0.3 (\blacksquare), 0.5 (\circ)

наимением у них колоссального МР-эффекта. На температурных зависимостях $\text{MR}(T)$ керамики $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ в магнитном поле $H = 5$ кОе для $x = 0-0.3$ наблюдается МР-эффект (рис. 6), причем он сравнительно слабо выражен при температуре пика МР-эффекта T_p вблизи температур фазовых переходов T_{ms} и T_C и значительно сильнее проявляется в низкотемпературной области. Магниторезистивный эффект при T_p связан с рассеянием на внутрикристаллитных магнитных неоднородностях наноструктурированной кристаллической перовскитовой структуры и принимает минимальные значения $\sim 2\%$ для состава с $x = 0$. Низкотемпературный туннельный тип магнитосопротивления связан с туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах, протяженность которых зависит от размера межкристаллитных зон [27], повышается с понижением температуры и принимает максимальные значения 12–14% при $T = 77$ К для составов с $x = 0.1$ и 0.2 .

Выводы

Из анализа результатов экспериментальных исследований, выполненных рентгеноструктурным, термогравиметрическим, резистивным, магнитным, ЯМР ^{55}Mn и МР-методами, по влиянию состава на структуру, ее дефектность, фазовый состав и свойства композиционной керамики $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ сделаны следующие выводы.

С ростом концентрации x параметры основной ромбоэдрически искаженной $R\bar{3}c$ перовскитовой фазы увеличиваются от $a = 7.744$ Å и $\alpha = 90.30^\circ$ ($x = 0$) до $a = 7.756$ Å и $\alpha = 90.45^\circ$ ($x = 0.3$) вследствие замещения меньших B -катионов

рассчитаны эффективные локальные поля сверхтонкого взаимодействия $H_{\text{HF}}(F_1) = 347.6 \pm 0.5$ кОе, $H_{\text{HF}}(F_2) = 355.3 \pm 1.1$ кОе и $H_{\text{HF}}(F_3) = 364.4 \pm 0.5$ кОе. Три различных значения H_{HF} , полученные для одной B -позиции перовскитовой структуры, свидетельствуют, как минимум, о трех неэквивалентных позициях марганца с различными валентными, электронными и магнитными состояниями. Появление неэквивалентных состояний Mn происходит в результате неоднородности его ближайшего окружения другими ионами и точечными дефектами вакансионного типа.

Допированные манганит-лантановые перовскиты вызывают повышенный интерес в связи с проявлением

марганца Mn^{3+} (0.785 Å) и Mn^{4+} (0.67 Å) большими ионами Cu^{2+} (0.87 Å) и в результате повышения концентрации анионных вакансий $V^{(a)}$. Дальнейший рост x до 0.5 приводит к появлению и увеличению количества другой фазы – оксида меди CuO . С учетом механизма дефектообразования определены молярные формулы реальной структуры $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$. Реальная перовскитовая структура является дефектной и вместе с ионами марганца, находящимися в состоянии переменной валентности, содержит точечные дефекты вакансионного типа – анионные $V^{(a)}$ и катионные $V^{(c)}$ вакансии. Согласование концентрационных зависимостей относительных изменений параметра $\Delta a/a_0$ и рассчитанного с учетом дефектности структуры среднего ионного радиуса $\Delta \bar{R}/\bar{R}_0$ подтверждает вывод о дефектности перовскитовой структуры и ее сложном характере, связанном с проявлением наноструктурной плоскостной кластеризации.

Из анализа температурных зависимостей удельного сопротивления сделан вывод о наличии фазового перехода металл–полупроводник при температуре T_{ms} в образцах с $x = 0, 0.1$ и 0.2 . Немонотонный характер изменения $\rho(T)$ и минимальные значения удельного сопротивления ρ для $x = 0.1$ вызваны изменением вклада «двойного обмена» в перенос заряда за счет изменения соотношения Mn_B^{3+}/Mn_B^{4+} при неизовалентном замещении B -катионов марганца ионами Cu^{2+} . Резкое понижение проводимости и увеличение энергии активации E_a для образцов с $x > 0.2$ обусловлены ростом количества другой менее проводящей фазы CuO и нарушением ионами Cu^{2+} и вакансиями высокочастотного электронного двойного обмена.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости слабо допированных образцов с $x = 0–0.3$ свидетельствуют о наличии фазового перехода ферро–парамагнетик при T_c , температура которого и количество ФМ-фазы понижаются с ростом концентрации x . Для состава с $x = 0.2$ при температуре $T = 77$ К обнаружен аномальный магнитный гистерезис, появление которого связано с наноструктурной плоскостной кластеризацией и обусловлено действием однонаправленной обменной анизотропии.

Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn свидетельствуют о высокочастотном электронном двойном обмене $Mn^{3+}(3d^4) \leftrightarrow O^{2-}(2p^6) \leftrightarrow Mn^{4+}(3d^3)$ и подтверждают локальную магнитную и валентную неоднородности состояний ионов марганца. Найдены средние значения валентности ионов марганца $\omega = +(3.5–3.28)$ с магнитным моментом $\mu = (4.37–4.61)\mu_B$. Определены три различных значения эффективного локального поля сверхтонкого взаимодействия $H_{HF} = 347.6, 355.3$ и 364.4 кОе для одной B -позиции перовскитовой структуры, которые свидетельствуют, как минимум, о трех неэквивалентных позициях марганца с различными валентными, электронными и магнитными состояниями. Появление неэквивалентных состояний Mn происходит в результате неоднородности его ближайшего окружения другими ионами и точечными дефектами вакансионного типа.

В образцах с $x = 0, 0.1, 0.2$ и 0.3 наблюдаются два типа МР-эффекта. Первый тип, слабо выраженный, наблюдается вблизи температур фазовых переходов T_{ms} и T_C и связан с процессами рассеяния на внутрикристаллитных магнитных неоднородностях. Второй тип, более существенный, имеет туннельный характер, обусловлен рассеянием на мезоструктурных межкристаллитных границах и повышается с понижением температуры до 12–14% для составов с $x = 0.1$ и 0.2 .

1. *E. Dagotto*, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
2. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
3. *B.I. Belevtsev, N.V. Dalakova, V.N. Savitsky, A.S. Panfilov, I.S. Braude, A.V. Bondarenko*, Low Temp. Physics **30**, 551 (2004).
4. *N.F. Mott*, Adv. Phys. **50**, 865 (2001).
5. *Э.А. Нейфельд, Н.А. Угрюмова, В.Е. Архипов, А.В. Королев, С.Ф. Дубинин, Я.М. Муковский*, ФТТ **55**, 2227 (2013).
6. *Y. Kohsaka, C. Taylor, K. Fujita, A. Schmidt, C. Lupien, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, J.C. Davis*, Science **315**, 1380 (2007).
7. *K.M. Shen, J.C. Davis*, Materials Today **11**, 14 (2008).
8. *K.M. Lang, V. Madhavan, J.E. Hoffman, E.W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, J.C. Davis*, Nature **415**, 412 (2002).
9. *G. De Marzi, Z.V. Popović, A. Cantarero, Z. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, J. Bok, F. Sapina*, Phys. Rev. **B68**, 064302-1 (2003).
10. *A.I. Tovstolytkin, A.N. Pogorilyi, A.G. Belous, O.Z. Yanchevski*, Low Temp. Physics **27**, 500 (2001).
11. *В. Захвалинский, А. Laskhul, E. Lahderanta, M. Savitskiy, E. Пулюк, М. Шахов*, ФТТ **55**, 61 (2013).
12. *R.D. Shannon*, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
13. *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).
14. *А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.А. Турченко, В.Я. Сычева, Б.М. Эфрос, В.П. Комаров, Л.Г. Гусакова*, Металлоф. новейшие технол. **32**, 487 (2010).
15. *В.П. Пащенко, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий, А.А. Шемяков, А.Г. Сильчева, Г.Г. Левченко*, ЖЭТФ **141**, 572 (2012).
16. *R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, V.N. Stamov, Yu.P. Stepanov, V.S. Zakhvalinskii*, J. Phys. Chem. Solids **64**, 2313 (2003).
17. *A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, Yu.F. Revenko, V.K. Prokopenko, A.A. She-myakov, G.G. Levchenko, N.E. Pismenova, V.V. Kitaev, Yu.M. Gufan, A.G. Sil'cheva, V.P. Dyakonov*, J. Magn. Magn. Mater. **369**, 122 (2014).
18. *A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, Yu.S. Prylipko, N.A. Ledenev, G.G. Levchenko, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, Acta Materialia **70**, 218 (2014).
19. *J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molna*, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
20. *R.I. Dass, J.B. Goodenough*, Phys. Rev. **B67**, 014401-1 (2003).

21. А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, А.Г. Сильчева, Ю.Ф. Ревенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.П. Комаров, В.Я. Сычева, С.В. Горбань, С.В. Погребняк, ФТТ **54**, 720 (2012).
22. J. Nogues, I.K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater. **192**, 203 (1999).
23. W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, Phys. Rev. **102**, 1413 (1956).
24. К.П. Белов, УФН **169**, 797 (1999).
25. В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.П. Пащенко, В.Н. Деркаченко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, Н.В. Давыдейко, В.Я. Сычева, В.П. Дьяконов, А.В. Климов, Г. Шимчак, ФНТ **29**, 380 (2003).
26. G.H. Fuller, J. Phys. Chem. Ref. Data **5**, 835 (1976).
27. А.О. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, K.I. Kugel, M.Yu. Kagan, I.V. Brodsky, J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 296 (2003).

A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, Yu.F. Revenko, V.K. Prokopenko, A.A. Shemyakov,
A.G. Sil'cheva, M.O. Liedienov

STRUCTURE, PHASE TRANSITIONS, NMR ^{55}Mn , RESISTIVE
AND MAGNETIC PROPERTIES OF COMPOSITE CERAMICS
($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$) $_{1-x}$ (LaCu_2O_4) $_x$

The composite ceramics ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$) $_{1-x}$ (LaCu_2O_4) $_x$ sintered at 1240°C has been investigated by X-ray diffraction, resistive, magnetic, NMR ^{55}Mn and magnetoresistive methods. It has been found out that copper is redistributed between the main rhombohedral $R\bar{3}c$ perovskite structure and CuO -phase. The correlation between concentration changes of lattice parameter and average ionic radius has been established. Molecular formulas of perovskite structure have been experimentally determined. It has been shown that the real structure is, in fact, defective and contains anionic and cationic vacancies, as well as nanostructured clusters of planar type. An anomalous hysteresis of magnetic properties due to the unidirectional anisotropy has been found. On the basis of NMR spectra ^{55}Mn analysis hyperfine interaction fields have been determined and made a conclusion that manganese in the B -sites appears in 3 non-equivalent states as a result of its environment heterogeneity by other ions and defects. Strongly expressed magnetoresistive effect of tunnel type is caused by tunneling processes on mesostructural grain boundaries.

Keywords: manganites, composite ceramics, perovskite structure, defects, phase transitions, magnetic ordering, NMR ^{55}Mn , magnetoresistive effect

Fig. 1. Concentration dependences: a – the lattice parameter a (\circ) and the degree of rhombohedral distortion α (\bullet , inset); $\bar{\delta}$ – the relative parameter changes $\Delta a/a_0$ (\blacktriangle) and the average ionic radius \bar{R}/\bar{R}_0 for three models (see Table) of rhombohedral structure defects of the ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$) $_{1-x}$ (LaCu_2O_4) $_x$ solid solutions

Fig. 2. Temperature dependences of resistance ρ (Δ – $x = 0$, \blacktriangledown – 0.1, \square – 0.2; insert a : \blacksquare – 0.3, \circ – 0.5) and concentration changes of the activation energy E_a (insert $\bar{\delta}$) of the ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$) $_{1-x}$ (LaCu_2O_4) $_x$ composite ceramics

Fig. 3. Temperature dependences of absolute differential magnetic susceptibility $4\pi N\chi_{ac}$ of the $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$ composite ceramics

Fig. 4. Hysteresis of magnetic susceptibility $4\pi N\chi_{ac}(H)$ at $T = 77$ K of the $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$ composite ceramics for $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$

Fig. 5. ^{55}Mn NMR spectra of the $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$ composite ceramics at $T = 77$ K (*a*: 1 – $x = 0$, 2 – 0.1, 3 – 0.2) and computer decomposition of NMR spectra for the sample with $x = 0.2$ (*b*)

Fig. 6. Temperature dependences of magnetoresistance effect MR in the field $H = 5$ kOe of the $(La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3)_{1-x}(LaCu_2O_4)_x$ composite ceramics