

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 61.66.Fn, 71.30.+h, 75.47.Gk, 75.47.Lx, 81.20.Fw, 81.40.Rs

Структурні, електричні та магнеторезистивні властивості заміщених стронцієм манганітів лантану

Т. І. Полек, О. І. Товстолиткіна, С. О. Солопан*, А. Г. Білоус*,
С. В. Недух**, С. І. Тарапов**

*Інститут магнетизму НАН України та МОН України,
просп. Акад. Вернадського, 36^b,
03142 Київ, Україна*

**Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України ім. В. І. Вернадського,
просп. Академіка Палладіна, 32/34,
03680 Київ, Україна*

***Інститут радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова НАН України,
вул. Проскури, 12,
61085 Харків, Україна*

Досліджено структурні, електричні та магнеторезистивні властивості зразків $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15-0,60$), виготовлених золь-гель-методом. Кристалографічні параметри визначалися за допомогою рентгенівської дифракції. Вимірювання електричних властивостей виконувалися в температурному інтервалі 77–380 К як у магнетному полі, так і без нього. Проаналізовано температурні залежності електричних та магнеторезистивних властивостей сполуки при різних концентраціях Sr. Встановлено концентраційну залежність температури Кюрі T_C для сполуки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Corresponding author: Taras Igorovych Polek
E-mail: polek.taras@gmail.com

*Institute of Magnetism, N.A.S. of Ukraine and MES of Ukraine,
36^b Academician Vernadsky Blvd., 03142 Kyiv, Ukraine*

**V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
32/34 Academician Palladin Ave., 03680 Kyiv, Ukraine*

***O. Ya. Usikov Institute for Radiophysics and Electronics, N.A.S. of Ukraine,
12 Proskura Str., 61085 Kharkiv, Ukraine*

T. I. Polek, A. I. Tovstolytkin, S. O. Solopan, A. G. Belous, S. V. Nedukh, and
S. I. Tarapov,
Structural, Electrical and Magnetoresistive Properties of Strontium-Substituted
Lanthanum Manganites, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 10: 1395–1404
(2015) (in Ukrainian).

Ключові слова: заміщений манганіт, золь-гель-метода, перехід метал-діелектрик, магнетоопір.

Исследованы структурные, электрические и магнеторезистивные свойства образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15-0,60$), изготовленных золь-гель-методом. Кристаллографические параметры определялись с помощью рентгеновской дифракции. Измерения электрических свойств выполнялись в температурном интервале 77–380 К как в магнитном поле, так и без него. Проанализированы температурные зависимости электрических и магнеторезистивных свойств соединения с разными концентрациями Sr. Установлена концентрационная зависимость температуры Кюри T_C для соединения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Ключевые слова: замещённый манганит, золь-гель-метод, переход металл-диэлектрик, магнитосопротивление.

Structural, electrical, and magnetoresistive properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15-0.60$) samples fabricated by sol-gel method are studied. Crystallographic parameters are measured by X-ray diffraction technique. The measurements of electrical properties are carried out in the temperature range 77–380 K both in external magnetic field and without it. Temperature dependences of the electrical and magnetoresistive properties of compounds are analysed for different Sr concentrations. Concentration dependence of the Curie temperature T_C of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ are determined.

Key words: substituted manganite, sol-gel method, metal-dielectric transition, magnetoresistance.

(Отримано 25 червня 2015 р.; остаточний варіант — 17 серпня 2015 р.)

1. ВСТУП

Заміщені манганіти лантану $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$, де M — лужний або лужноземельний елемент (Ca, Sr, Ba, Na, ...), привертають до себе увагу багатьох дослідників великим різноманіттям фізичних властивостей [1–3]. Серед найцікавіших властивостей можна назвати ефект колосального магнетоопору, високий ступінь спінової поляризації, унікальні магнетокалоричні властивості, а також перехід метал-діелектрик, який зазвичай спостерігається поблизу температури Кюри [1, 4, 5]. Заміщені манганіти розглядаються як перспективні матеріали для розроблення нового покоління магнетних пристроїв зчитування, а також для різноманітних застосувань у пристроях спінтроніки [6, 7].

Структура манганітів $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ близька до структури кубічного перовськіту, де загальну формулу даного класу сполук можна записати як ABO_3 . В цій структурі великі за розміром тривалентні йони La і двовалентні йони M (Ca, Sr, Ba) займають вузли A з координаційним числом 12. Малі за розміром йони Мангану розташова-

ні в центрі кисневого октаедра і займають позицію B з координаційним числом 6. Основним механізмом електричної провідності в манганітах в області низьких температур є перехід e_g електрона від Mn^{3+} до Mn^{4+} . Співвідношення між кількістю йонів Mn^{3+}/Mn^{4+} визначається рівнем заміщення тривалентного Лантану La^{3+} на двовалентний лужноземельний елемент A^{2+} (Sr, Ca, Ba, ...), оскільки для збереження електронейтральності йони Мангану повинні мати різний йонізаційний стан [1, 8]. Отже, частка йонів Мангану, які знаходяться в зарядовому стані $3+$ і $4+$, дорівнює відповідно $1-x$ та x .

Вихідна сполука для $LaMnO_3$, є напівпровідниковим антиферомагнетиком ($T_N = 140$ К). Але при частковому заміщенні La на Ca, Sr, Ba сполука стає феромагнетною, а також змінює характер провідності на металевий. Як відомо, заміщені манганіти виявляють пік від'ємного магнетоопору поблизу T_C , і, таким чином, аналізуючи температурні залежності магнетоопору, можна визначити температуру магнетного фазового переходу [9].

Одна з найбільш цікавих сполук на основі мангану є заміщений Стронцієм манганіт лантану. Викликано це тим, що саме для сполуки $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ спостерігалися рекордні значення температури Кюрі ($T_C = 370$ К) для цього класу матеріалів [9]. Тому даний вид заміщення так детально вивчається багатьма дослідниками [10–14], а деякі роботи можна назвати «класичними» для даного напрямку. Проте, практично у всіх ранніх роботах об'єкти досліджень були виготовлені традиційною на той час методом твердофазної синтези. Особливістю цієї методи є те, що зразки одержуються при високій температурі (понад 1200°C), а процес синтезу перебігає з утворенням великої кількості проміжних фаз [15]. На відміну від твердофазної синтези, золь-гель-метод ґрунтується на використанні однорідної суміші реагентів і уможливорює значно зменшити температуру одержання однофазного продукту з малим розміром і однорідним за розміром зерном [16].

Зважаючи на те, що властивості манганітів сильно залежать від методу і умов синтезу, а основні дослідження $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ виконувалися для зразків, виготовлених незмінно методом твердофазної синтезу, постає задача щодо дослідження фізичних властивостей (структурних, магнетних, електричних) традиційних манганітів, виготовлених принципово новою методом.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Синтез порошків феромагнетних матеріалів на основі заміщених манганітів лантану-стронцію $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,15-0,60$) виконували золь-гель-методом у відповідності до процедури, описаної в роботі [16]. Як вихідні реагенти при золь-гель-синтезі використовували водорозчинні солі металів $La(NO_3)_3$, $Sr(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$. З

метою вивчення фізичних властивостей синтезованих нанопорошків на їх основі було одержано кераміку. Для одержання керамічних зразків синтезовані порошки змішували з 5% водним розчином полівінілового спирту, пресували в таблетки та виконували термооброблення в інтервалі температур 1300–1400°C у повітряній атмосфері впродовж 2 годин.

Рентгенівські дослідження синтезованих керамічних матеріалів виконували на дифрактометрі DRON 4–07 (CuK $_{\alpha}$ -випромінення) в інтервалі $2\theta = 10\text{--}150^\circ$ з кроком зйомки $0,02^\circ$ та експозицією в точці 8 сек. Уточнення параметрів елементарної комірки та координат атомів виконували Рітвельдовою методою за допомогою програмного забезпечення Full-Prof Suite Program (v.2.05) [17].

Мірювання температурних залежностей електричного опору виконувалися чотириточковою методою в інтервалі 77–380 К в нульовому магнетному полі та в магнетному полі 15 кЕ. Польові залежності електроопору мірялися при кімнатній температурі (300 К) та температурі у 77 К в інтервалі полів 0–15 кЕ. Для дослідження використовувалася комплексна мірляна система, яка включає прецизійну аналогову електроніку, 12-розрядний швидкодійний аналогоцифровий перетворювач і комп'ютерний блок оброблення результатів експерименту в режимі реального часу.

3. РЕЗУЛЬТАТИ

Результати рентгенівських досліджень для синтезованих керамічних матеріалів манганітів лантану La $_{1-x}$ Sr $_x$ MnO $_3$ наведено на рис. 1. Як видно з наведеного рисунка, всі синтезовані зразки є однофазними та кристалічними. Розраховані параметри елементарної комірки даних зразків представлено на рис. 2 та в таблиці.

Як показали результати розрахунків (табл. та рис. 2), зі збільшенням вмісту Стронцію спостерігається зменшення параметрів та об'єму елементарної комірки, на що також вказує перерозподіл інтенсивності деяких піків на рентгенограмах, зокрема, в області $2\theta \cong 40, 53, 58, 68, 78$ градусів. В основі такої закономірності лежить різниця в йонних радіусах Mn $^{4+}$ і Mn $^{3+}$: $R(\text{Mn}^{+3}) = 0,645 \text{ \AA}$, $R(\text{Mn}^{+4}) = 0,530 \text{ \AA}$. Згідно з законом електронейтральності, при збільшенні вмісту Стронцію відбувається збільшення вмісту Мангану зі ступенем окиснення +4, що приводить до зменшення розмірів манганових октаєдрів у структурі перовськіту, і відповідно до зменшення параметрів елементарної комірки.

Згідно з літературними даними, індивідуальні манганіти лантану та стронцію мають інші кристалографічні просторові групи, в порівнянні з їх твердими розчинами (табл.). В той же час, як видно з рис. 2, спостерігається лінійне зменшення параметрів елементарної комірки для зразків з x від 0,225 до 0,6, що, згідно з Веґардовим

правилом, вказує саме на одержання твердих розчинів заміщення в усьому досліджуваному концентраційному діапазоні.

В свою чергу, зменшення параметра c для зразка $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ щодо інших досліджуваних зразків може відбуватися за рахунок значної кристалічної дефектності структури даного матеріалу вздовж кристалографічної площини c . Така закономірність може вказувати на те, що зразок $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ є крайньою точкою обла-

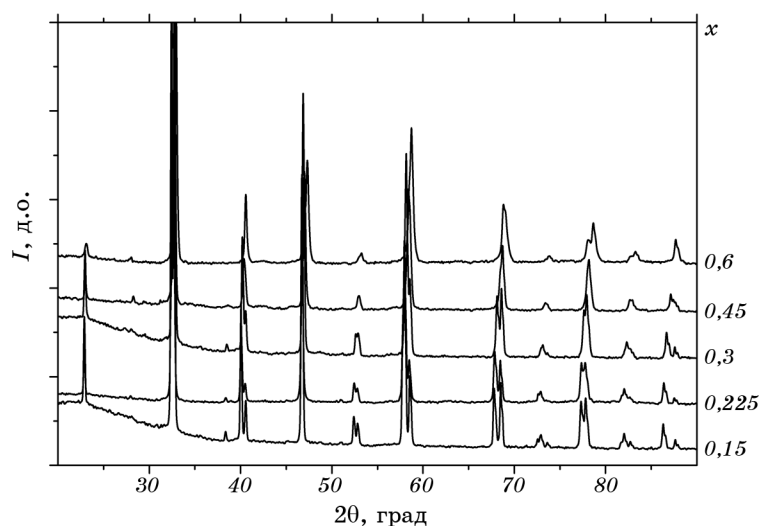


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ samples.

ТАБЛИЦЯ. Параметри елементарної комірки зразків твердих розчинів системи $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

TABLE. The unit cell parameters of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ solid solution system.

Склад	$x=0$	$x=0,15$	$x=0,225$	$x=0,3$	$x=0,45$	$x=0,6$	$x=1$
Просторова група	$Pnma$	$R-3c$	$R-3c$	$R-3c$	$R-3c$	$R-3c$	$P63/mmc$
Z	4	6	6	6	6	6	4
a	5,729	5,5279(1)	5,5229(2)	5,5067(1)	5,4779(2)	5,446(3)	5,443
b	7,672						
c	5,536	13,3567(3)	13,3720(6)	13,3642(4)	13,3575(9)	13,339(9)	9,070
V	243,38	353,47(1)	353,23(2)	350,97(2)	347,13(3)	342,6(4)	232,75
R_B	[18]	7,17	5,2	7,08	6,4	8,1	[19]
R_f		6,51	6,9	6,13	5,5	7,6	

сти існування твердого розчину з ромбоєдричною структурою, яка характеризується кристалографічною групою $R\bar{3}c$.

Електричні та магнеторезистивні вимірювання були виконані для всієї серії зразків $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Магнетоопір розраховувався з даних вимірювань електричного опору в магнетному полі та при його відсутності за формулою:

$$MR = \frac{R_0 - R_H}{R_0} 100, \quad (1)$$

де R_0 — значення електроопору в нульовому магнетному полі, R_H — значення електроопору в магнетному полі 15 кЕ.

Залежності електроопору в магнетному полі та без нього від температури для зразка $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ показано на рис. 3. Залежність $MR(T)$ показана на вставці. Як видно з рисунка, залежності $\rho(T)$ і $MR(T)$ дослідженого зразка мають типовий для манганітів характер, який виявляється в існуванні піка магнетоопору. Максимум магнетоопору спостерігається при температурі $T_{MR} \cong 290$ К.

Як відомо [5, 20, 21], для манганітів максимум магнетоопору спостерігається в околі температури магнетного переходу: $T_{MR} \cong T_C$. Тому в даній роботі ми будемо аналізувати вплив концентрації легувального елемента на зміну T_{MR} .

На рисунку 4 показано залежності магнетоопору $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ від

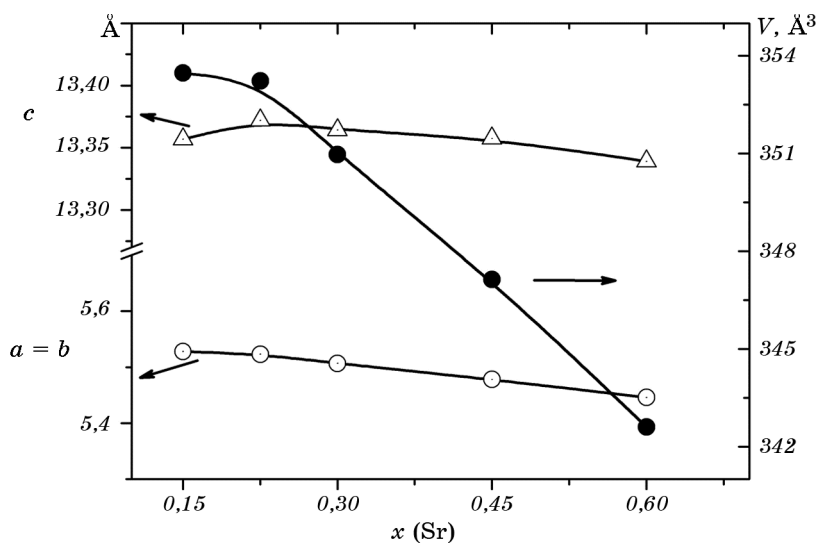


Рис. 2. Залежності параметрів елементарної комірки зразків твердих розчинів системи $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Fig. 2. The lattice parameters of the unit cell of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ solid solutions.

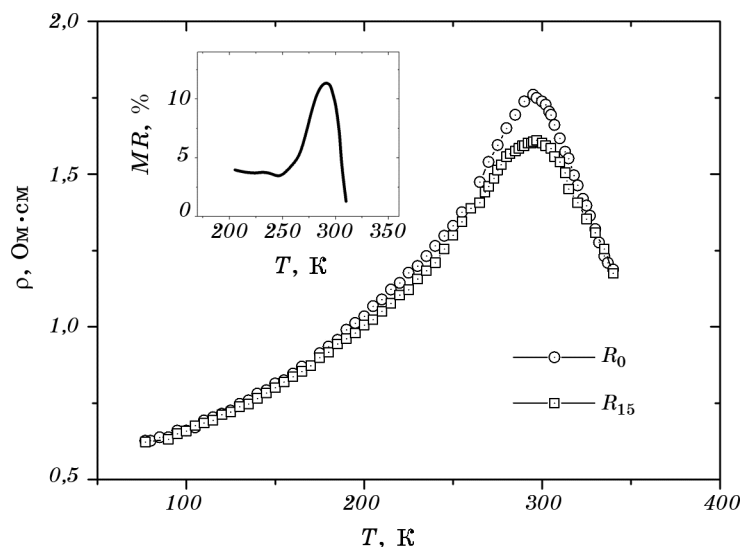


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору зразка $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ в магнетному полі 15 кЕ та без нього. На вставці показано залежність магнетоопору від температури для цього ж зразка.

Fig. 3. Temperature dependences of the electrical resistivity of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ sample for both external magnetic field of 15 kOe and without it. Insert shows the dependence of magnetoresistance on temperature for the same sample.

температури для різних концентрацій Стронцію. Як видно з рисунку, для всіх зразків на залежностях $MR(T)$ спостерігається пік магнетоопору, що свідчить про наявність магнетного фазового переходу.

Як відомо, сполука LaMnO_3 є антиферомагнетиком з магнетною структурою А-типу і температурою Нееля рівною $\cong 140$ К. Феромагнетизм манганітів, легованих Sr^{2+} , пов'язаний з феромагнетною обмінною взаємодією між йонами Mn^{4+} – Mn^{3+} . Відповідно до теорії подвійного обміну, феромагнетні властивості обумовлені переходами між йонами Мангану з різним ступенем йонізації. Так, сполука $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ стає феромагнетною вже при $x(\text{Sr}) = 0,12$ [22], а при концентрації $x \cong 0,4$ є феромагнетиком з найбільшою температурою Кюрі, що дорівнює близько 370 К.

Концентраційну залежність температури T_{MR} показано на рис. 5. Для зразка з концентрацією Стронцію $x = 0,15$ ми спостерігаємо температуру магнетного переходу нижче кімнатної температури. Але вже при концентрації $x(\text{Sr}) = 0,225$ температура T_{MR} різко зростає до 350 К. Такий різкий стрибок температури є типовим для даної сполуки. При подальшому зростанні концентрації Sr відбувається слабкий ріст температури переходу, і при $x = 0,45$ T_{MR} становить 361 К —

максимальне значення для серії зразків $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Зразок з концентрацією $x = 0,6$ показує різке зниження температури переходу.

Порівнюючи одержані результати з літературними даними, наприклад, з даними робіт [1, 23], можна зробити висновок про збе-

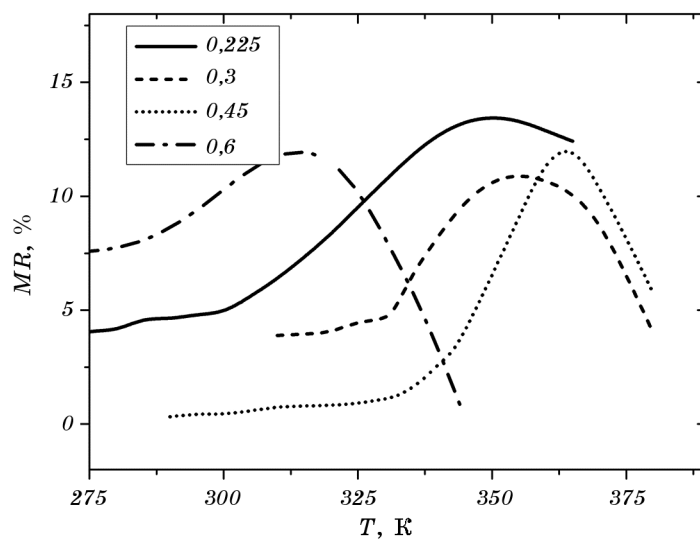


Рис. 4. Залежності магнетоопору від температури для зразків $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Fig. 4. Temperature dependences of the magnetoresistance for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ samples.

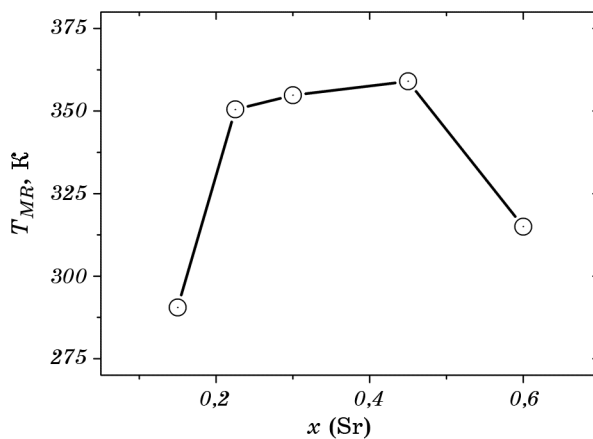


Рис. 5. Залежність температури максимуму магнетоопору T_{MR} від концентрації Sr для сполуки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Fig. 5. T_{MR} dependence on Sr concentration for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ compound.

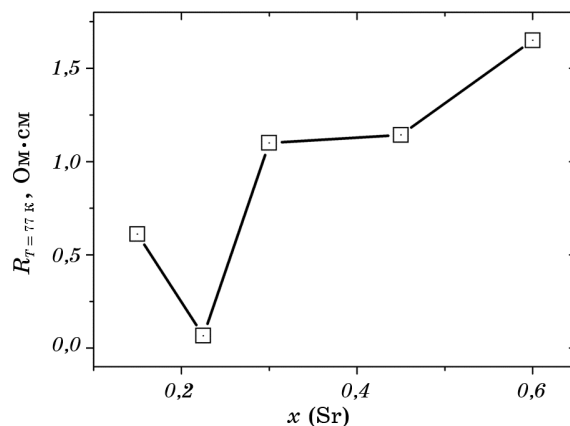


Рис. 6. Залежність питомого електроопору при температурі 77 К від концентрації стронцію для зразків $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Fig. 6. The dependence of the electrical resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ samples on Sr concentration at 77 K.

реження загального ходу концентраційної залежності температури фазового переходу для зразків, синтезованих золь-гель-методом.

Залежність питомого електроопору від концентрації Стронцію при температурі 77 К показано на рис. 6. При збільшенні x спостерігається ріст електроопору, і для зразка із заміщенням на рівні 60% Sr ρ в три рази більше, ніж для зразка з концентрацією допantu у 22,5%. Причину збільшення електроопору можна пояснити спотворенням ґратниці, яке вносить леґувальний елемент.

4. ВИСНОВКИ

В роботі досліджено структурні, електричні та магнеторезистивні властивості зразків $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, синтезованих золь-гель-методом. За допомогою Рентгенівської дифракції встановлено лінійне зменшення параметрів елементарної комірки зразків при збільшенні x . Згідно з Вегардовим правилом, це вказує на одержання твердих розчинів заміщення в усьому досліджуваному концентраційному діапазоні. Вимірювання температурних залежностей електроопору та магнетоопору дали можливість з'ясувати характерні риси концентраційної залежності температури магнетного фазового переходу. Одержані результати корелюють з даними, одержаними авторами при дослідженні аналогічних зразків, синтезованих методом твердофазної реакції.

Роботу підтримано проектом науково-дослідних робіт молодих учених НАН України на 2015 р (Постанова Президії від 17.06.2015

№ 168) та проектом №7–15 цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.*, **344**, No. 1: 1 (2001).
2. V. M. Loktev and Yu. G. Pogorelov, *Low Temperature Physics*, **26**, No. 3: 171 (2000).
3. A. I. Tovstolytkin, A. N. Pogorily, S. V. Cherepov, G. V. Bondarkova, and V. I. Silantiev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **22**, No. 11: 23 (2000).
4. X. Moya, L. E. Hueso, F. Maccherozzi, A. I. Tovstolytkin, D. I. Podyalovskii, C. Ducati, L. C. Phillips, M. Ghidini, O. Hovorka, A. Berger, M. E. Vickers, E. Defay, S. S. Dhesi, and N. D. Mathur, *Nature Materials*, **12**, No. 1: 52 (2013).
5. M. B. Salamon and J. Marcelo, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, No. 3: 583 (2001).
6. K. Dörr, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, No. 7: 125 (2006).
7. H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, and A. J. Barthélémy, *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, No. 43: 434221 (2008).
8. Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, No. 1: 1 (1999).
9. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 20: 14103 (1995).
10. A. Anane, C. Dupas, K. Le Dang, J. P. Renard, P. Veillet, A. M. Guevara, F. Millo, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, No. 35: 7015 (1995).
11. R. Helmolt, J. Wecker, K. Samwer, L. Haupt, and K. Bärner, *J. Appl. Phys.*, **76**, No. 10: 6925 (1994).
12. A. Caneiro, L. Morales, F. Prado, D. G. Lamas, R. D. Sanchez, and A. Serquis, *Phys. Rev. B*, **62**, No. 10: 6825 (2000).
13. H. Fujishiro, M. Ikebe, and Y. Konno, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, No. 5: 1799 (1998).
14. T. V. Kalmykova, S. V. Nedukh, S. Y. Polevoy, A. A. Kharchenko, S. I. Tarapov, D. P. Belozorov, A. N. Pogorily, T. I. Polek, V. A. Pashchenko, and O. M. Bludov, *Low Temperature Physics*, **41**, No. 4: 273 (2015).
15. A. G. Belous, O. I. V'yunov, E. V. Pashkova, O. Z. Yanchevskii, A. I. Tovstolytkin, and A. N. Pogorily, *Inorg. Mater.*, **39**, No. 2: 161 (2003).
16. S. O. Solopan, O. I. V'yunov, A. G. Belous, T. I. Polek, and A. I. Tovstolytkin, *Solid State Sciences*, **14**, No. 4: 501 (2012).
17. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, No. 2: 65 (1969).
18. *The International Centre for Diffraction Database PDF – 2 cart number 89-0682.*
19. *The International Centre for Diffraction Database PDF – 2 cart number 84-1612.*
20. P. Shiffer, A. P. Ramirez, W. Vao, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, No. 18: 3336 (1995).
21. A. I. Tovstolytkin, A. N. Pogorilyi, E. V. Shypil, and D. I. Podyalovski, *Phys. Met. Metallogr.*, **91**, No. 1: S214 (2001).
22. H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Science*, **270**, No. 5238: 961 (1995).
23. H. Fujishiro, F. Tetsuo, and M. Ikebe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, No. 8: 2582 (1998).