

Особенности магнитных свойств $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$, полученных в условиях высокого 7,5 ГПа давления

А.И. Рыкова, А.С. Черный, Е.Н. Хацько

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: rykova@ilt.kharkov.ua*

А.Д. Шевченко, В.Н. Уваров

*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
бул. Академика Вернадского, 36, 252680, ГСП, г. Киев-142, Украина*

Статья поступила в редакцию 7 июля 2008 г.

Проведены структурные и магнитные исследования нанокomпозитных образцов манганита лантана $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3+\delta}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3+\delta}$ с избытком кислорода ($\delta = 0,5$). Образцы получены в условиях высокого давления (7,5 ГПа). Рентгеновские исследования показали, что образцы однофазные, имеют кубическую структуру перовскита, определены параметры решетки. Методом сканирующей атомно-силовой микроскопии найдены характерные размеры нанозерен (70 нм). Температурные исследования магнитной восприимчивости показали, что при температуре порядка 260 К оба образца переходят в ферромагнитное состояние. Выше T_C образцы демонстрируют парамагнитное поведение и подчиняются закону Кюри–Вейсса: $\chi = C/(T - \theta)$ с положительной постоянной Кюри–Вейсса $\theta \approx (280 \pm 1)$ К для обоих образцов. Ниже T_C нанокomпозиты проявляют спин-стекольное поведение. Однако полевые зависимости намагниченности образцов существенно отличаются. Поля насыщения для $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ отличаются в 4 раза, причем для обоих соединений наблюдается сильная температурная зависимость магнитной жесткости. Эффективные магнитные моменты для $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ составляют $0,84\mu_B$ и $3,24\mu_B$.

Проведено структурні та магнітні дослідження нанокomпозитних зразків манганіта лантана $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3+\delta}$ та $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3+\delta}$ з надлишком кисню ($\delta = 0,5$). Зразки отримано в умовах високого тиску (7,5 ГПа). Рентгеновські дослідження показали, що зразки однофазні, мають кубічну структуру перовскіта, визначено параметри ґратки. Методом скануючої атомно-силової мікроскопії знайдено характерні розміри нанозерен (70 нм). Температурні дослідження магнітної сприйнятливості показали, що при температурі близько 260 К обидва зразки переходять у феромагнітний стан. Вище T_C зразки демонструють парамагнітну поведінку і підкоряються закону Кюри–Вейсса: $\chi = C/(T - \theta)$ з позитивною сталою Кюри–Вейсса $\theta \approx (280 \pm 1)$ К для обох зразків. Нижче T_C нанокomпозити проявляють спин-стекольний стан. Проте польові залежності намагніченості зразків суттєво відрізняються. Поля насичення для $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ та $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ відрізняються в 4 рази, причому для обох сполук спостерігається сильна температурна залежність магнітної жорсткості. Ефективні магнітні моменти для $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ та $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ складають $0,84\mu_B$ та $3,24\mu_B$.

PACS: 71.70.Ch Кристаллические и лигандовые поля;
75.30.-m Специфические свойства магнитоупорядоченных материалов;
75.50.Ee Антиферромагнетики;
76.30. Kg Редкоземельные ионы и включения.

Ключевые слова: ферромагнетик, намагниченность, наноструктура, магнитное упорядочение.

Развитие нанотехнологий и практическое использование наноматериалов вызвало интерес к исследованию физических свойств наноструктур. Для создания материалов с заданными свойствами важно знать особенности структуры наноматериалов, природу и характеристики взаимосвязи между разными подсистемами, а также зависимость физических свойств от размеров наночастиц, соотношения их объема к поверхности и технологии их приготовления.

Исследования магнитных свойств манганитов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ обусловлены наличием в них магнитных фазовых преобразований и перспективностью их использования в магниточувствительных устройствах электронной техники. В настоящее время большое научное и практическое значения имеет получение в условиях высокого давления композиционных манганитов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с избытком кислорода и нанокристаллической структурой. Уменьшение размера зерен нужно рассматривать как эффективный метод изменения свойств твердого тела [1]. При этом, изменяя содержание кислорода манганита, можно формировать соотношения концентраций $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ и влиять на магнитные свойства соединения $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ в целом [2,3]. Оказалось, что при содержании ионов Mn^{4+} до 10% имеет место антиферромагнитное упорядочение, при 10–14% — смешанное антиферро-ферромагнитное упорядочение, а при более 14% ионов Mn^{4+} — ферромагнитное упорядочение. Изменение содержания ионов Mn^{4+} в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [2,3] достигалось изменением степени окисления δ . Таким образом, изменяя технологию получения манганитов, можно существенно влиять на магнитное состояние марганца и, следовательно, на его зарядовое и магнитное упорядочение. При этом из-за наличия разновалентных и неравных по концентрации ионов марганца Mn^{4+} и Mn^{3+} кристалл становится неоднородным — часть кристалла может находиться в состоянии спинового стекла [4].

Получение компактных нанокристаллических манганитов с плотностью, близкой к теоретической, т.е. к плотности монокристаллических образцов, является одной из важных задач современного материаловедения: такие материалы имеют повышенные механические характеристики и уникальные физико-химические свойства, что делает их перспективными для многофункционального использования в качестве конструктивных элементов нужных размеров с сохранением необходимых эксплуатационных физических характеристик.

Настоящая работа посвящена изучению в температурном интервале 4,2–300 К особенностей магнитных свойств образцов манганита лантана $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3+\delta}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3+\delta}$ с дырочной проводимостью и избытком кислорода ($\delta = 3,5$), полученных в условиях высокого (7,5 ГПа) давления.

Полупроводниковые ферромагнитные композиционные наноматериалы $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ p -типа проводимости были созданы при 7,5 ГПа с помощью аппаратов высокого давления типа наковальни Бриджмена с тороидальным углублением и гидравлическим прессом усилием в 2000 т. Потеря кислорода при термобарической обработке шихты из нанопорошков устранялась применением специальных технологических приемов [5].

Рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования образцов композиционного материала с нанокристаллической структурой осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного медного излучения (CuK_α -излучение, Ni-фильтр).

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы показали, что созданные в условиях высокого 7,5 ГПа давления наноконпозиционные манганиты являются однофазными с кубической структурой перовскита и параметрами элементарной ячейки:

$$a = (3,860 \pm 0,003) \text{ \AA}, V = 57, (52 \pm 0,12) \text{ \AA}^3$$

для $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$,

$$a = (3,8762 \pm 0,0051) \text{ \AA}, V = 58, (237 \pm 0,228) \text{ \AA}^3$$

для $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$.

Состав кислорода определяли по методике йодометрического титрования [6], а La- и Mn-наноконпозитов с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрального анализатора VRA20 и VRA30 фирмы «Карл Цейс Йена» (Германия). Тип проводимости образцов устанавливали с помощью термозонда. Положительный знак термоэдс свидетельствовал о дырочном характере проводимости образцов. Наноструктуру, созданных манганитов, исследовали методом сканирующей атомно-силовой микроскопии. Измерение проводили на сканирующем зондовом микроскопе Quadrex Dimension 3000TM NanoScope IIIa (производство Veeco Digital Instruments, США). Распределение нанозерен по эффективным диаметрам показало, что величина наиболее характерного диаметра составляет 70 нм.

Магнитные свойства композитных нанокристаллических полупроводников $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ исследовали с помощью вибрационного магнитометра в интервале температур 4,2–300 К в магнитных полях до 10 кЭ.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ наноконпозитов изучали в температурном интервале 4,2–300 К в двух режимах — при охлаждении во внешнем магнитном поле величиной 25 Э (режим FC) и охлаждении в нулевом магнитном поле (режим ZFC). Результаты исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости приведены на рис. 1. Температурные зависимости χ двух соединений вблизи

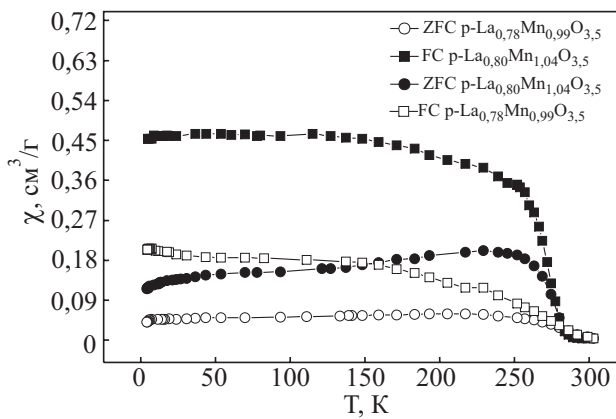


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в интервале 4,2–300 К в ZFC (при охлаждении в нулевом магнитном поле) и FC (при охлаждении в магнитном поле напряженностью $H = 25$ Э) режимах для образцов $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$.

$T = 260$ К имеют аномалию, которая типична для перехода в ферромагнитно-упорядоченное состояние. Выше температуры 260 К нанокристаллические полупроводники $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ демонстрируют парамагнитное поведение и подчиняются закону Кюри–Вейсса: $\chi = C/(T - \theta)$ с положительной постоянной Кюри–Вейсса $\theta \approx (280 \pm 1)$ К для обоих образцов. Отличия, которые наблюдаются на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости в ZFC и FC режимах для обоих соединений, типичны для спиновых стекол и объясняются наличием фазового расслоения и существованием спин-кластерной фазы, т.е. в данных соединениях на микроуровне реализуется сосуществование магнитных ферро- и антиферромагнитных фаз, в то время как на макроуровне образец остается ферромагнитным.

Полевые зависимости намагниченности M для $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ исследованы

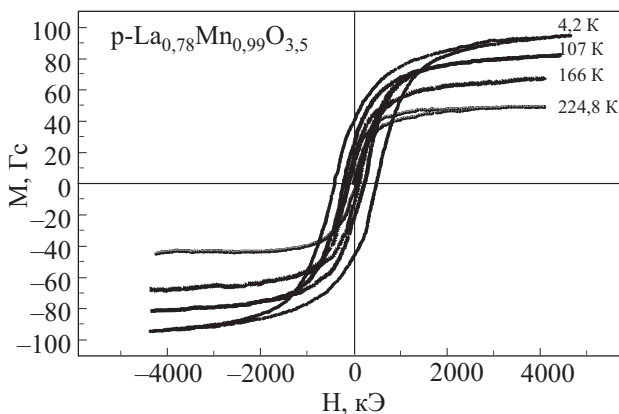


Рис. 2. Зависимости намагниченности от величины напряженности магнитного поля в интервале температур 4,2–225 К для образцов $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$.

в магнитных полях величиной до 10 кЭ и интервале температур 4,2–260 К (рис. 2 и 3).

Они демонстрируют наличие гистерезиса с температурной зависимостью коэрцитивной силы H_c , что является типичным для ферромагнетиков.

При этом в области низких температур нанокристаллические манганиты лантана с избытком кислорода являются магнитотвердыми (при 4,2 К величина коэрцитивной силы $H_c \approx 500$ Э), но при повышении температуры до комнатной они превращаются в магнитомягкие материалы, для которых величина H_c составляет единицы эрстед. С помощью зависимости $M(H)$ и известной формулы для намагниченности насыщения M_s вычислено эффективное число магнетонов Бора $n_B \approx 0,84$ для $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $n_B \approx 3,24$ для $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$.

Для сравнения зависимости намагниченности от величины напряженности магнитного поля для нанокристаллических полупроводников $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ при 4,2 К приведены на рис. 4. Укажем, что величина намагниченности насыщения M_{s1} для нанокompозита $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ значительно больше в отличие от намагниченности насыщения M_{s2} для $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$: $M_{s1}/M_{s2} \approx 4$, т.е. наши исследования показывают сильную зависимость магнитных свойств от состава образцов и, следовательно, от соотношения $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, что является характерным для манганитов со структурой перовскита.

Таким образом, при исследовании методом магнитной восприимчивости особенностей магнитных свойств образцов манганитов лантана в интервале 4,2–300 К $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ с избытком кислорода и проводимостью p -типа, полученных в условиях высокого давления (7,5 ГПа), установлено: образцы проявляют ферромагнитное упорядочение с температурой Кюри–Вейсса $\theta \approx (280 \pm 1)$ К и характеризуются возникновением в ферромагнитной об-

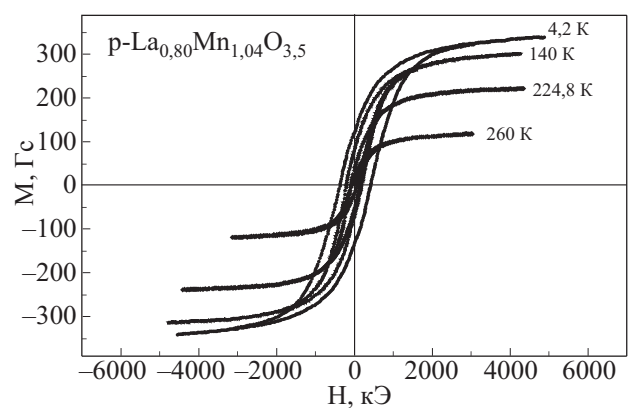


Рис. 3. Зависимости намагниченности от величины напряженности магнитного поля в интервале температур 4,2–260 К для образцов $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$.

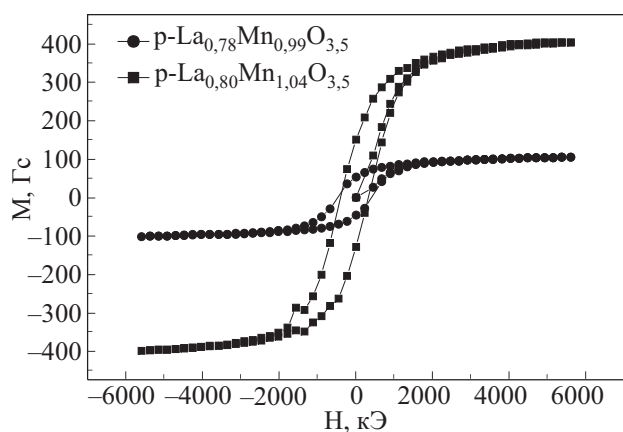


Рис. 4. Сравнение кривых намагничивания $M(H)$ для образцов $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ при температуре 4,2 К.

ласти состояния спинового стекла; в области низких температур (4,2 К) образцы являются магнитотвердыми ферромагнетиками с коэрцитивной силой $H_c \approx 500$ Э, а при температурах, близких к комнатным, превращаются в магнитомягкие ферромагнетики с H_c порядка единиц эрстед, при этом эффективное число магнетонов Бора $n_B \approx 0,84$ для $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ и $n_B \approx 3,24$ для $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$.

Авторы благодарят Т.Е. Константинову за предоставление исходной шихты манганитов из нанопорошков, А.Г. Дзязько и С.А. Недилько за помощь в проведении рентгеноструктурного, рентгенофазового анализов, определении параметров элементарной ячейки и состава по кислороду полученных в условиях высокого давления (7,5 ГПа) композитных манганитов $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$, $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$, а также П.М. Литвина за помощь в измерениях методом сканирующей атомно-силовой микроскопии особенностей структурного состояния композитных манганитов.

Работа поддержана Национальной академией наук Украины в рамках программы «Наноструктурные системы, наноматериалы, технологии (договоры 31/07–Н(2) и 31/08–Н(2))»

1. А.И. Гусев, *УФН* **168**, 55 (1998).
2. V.I. Pavlov, A.K. Bogush, and L.V. Balyko, *Crystal Res. & Technol.* **19**, 237 (1984).
3. А.Н. Пирогов, А.Е. Теплых, В.И. Воронин и др. *ФТТ* **41**, 103 (1999).
4. Э.Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996).

5. О.О. Шульженко, В.Г. Гаргін, А.Д. Шевченко, В.М. Уваров, В.О. Дрозд, С.А. Недилько, *Деклараційний патент 5059 на корисну модель UA, МКИ 7 C22C29/12, Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі GdNiO_3 .(UA);-№20040605049 (2005), бюл. №2, с. 4.*
6. В.А. Куличенко, С.А. Недилько, О.Г. Дзязько, *Вісник Київського університету. Хімія, Либідь, Київ (1996), т. 33, с. 130.*

Specific features of magnetic properties of $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ and $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ at high pressure (7.5 GPa)

A.I. Rykova, A.S. Cherny, E.N. Khatsko, A.D. Shevchenko, and V.M. Uvarov

Study into structural and magnetic properties of nanocomposite samples of lanthanum manganate $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3+\delta}$ and $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3+\delta}$ with oxygen excess ($\delta = 0,5$) has been performed. The samples were produced under high pressure (7.5 GPa) condition. The x-ray investigation showed that the samples were single-phase ones with a cubic perovskite structure. The lattice parameters were determined. The scanning atomic-force microscopy was used to estimate the typical nanograin size of about 70 nm. The investigation of temperature dependence of magnetic susceptibility has shown a transition into a ferromagnetic state at $T \approx 260$ K for both samples. At temperatures above the T_c the samples demonstrate paramagnetic behavior and obey the Curie-Weiss law $\chi = C/(T - \theta)$ with a positive Curie-Weiss constant $\theta \approx (280 \pm 1)$ K for both samples. Below T_c the nanocomposites demonstrate a spin-glass behavior. However the field dependences of the two samples differ essentially. The saturation fields for $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ and $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ differ by a factor of four, both the samples exhibiting a strong temperature dependence of magnetic rigidity. Effective magnetic moments for $p\text{-La}_{0,78}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_{3,5}$ and $p\text{-La}_{0,80}\text{Mn}_{1,04}\text{O}_{3,5}$ are $0,84\mu_B$ and $3,24\mu_B$, respectively.

PACS: 71.70.Ch Crystal and ligand fields;
75.30.-m Intrinsic properties of magnetically ordered materials;
 75.50.Ee Antiferromagnetics;
 76.30. Kg Rare-earth ions and impurities.

Keywords: ferromagnetic, magnetization, nanostructure, magnetic ordering.