

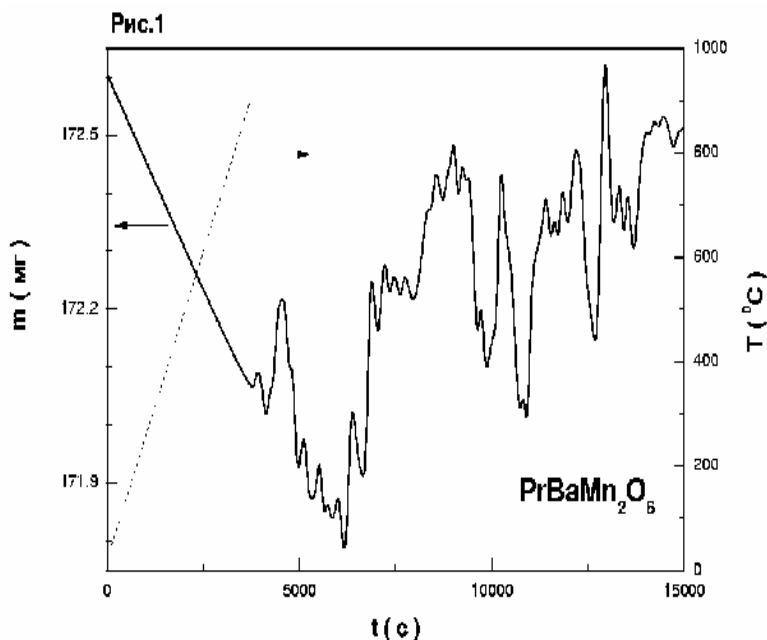
## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА УПОРЯДОЧЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МАНГАНИТОВ

С.В. Труханов<sup>1</sup>, И.О. Троянчук<sup>1</sup>, Г. Шимчак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНУ “ Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси ”, ул. П. Бровки 17, 220072 Минск, Республика Беларусь  
(e-mail : [truhanov@ifftp.bas-net.by](mailto:truhanov@ifftp.bas-net.by))

<sup>2</sup>Institute of Physics, PAS, Lotnikov str. 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

Используя метод двухступенчатого синтеза, получены катион-упорядоченные манганиты  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . Исследованы их химический состав, кристаллическая структура, магнитные и магнитотранспортные свойства, а также стабильность упорядоченного состояния в зависимости от температуры отжига. Физические свойства катион-упорядоченных манганитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , полученных методом двухступенчатого синтеза, значительно отличаются от свойств катион-разупорядоченных  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , полученных по обычной керамической технологии, и зависят от степени упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ .

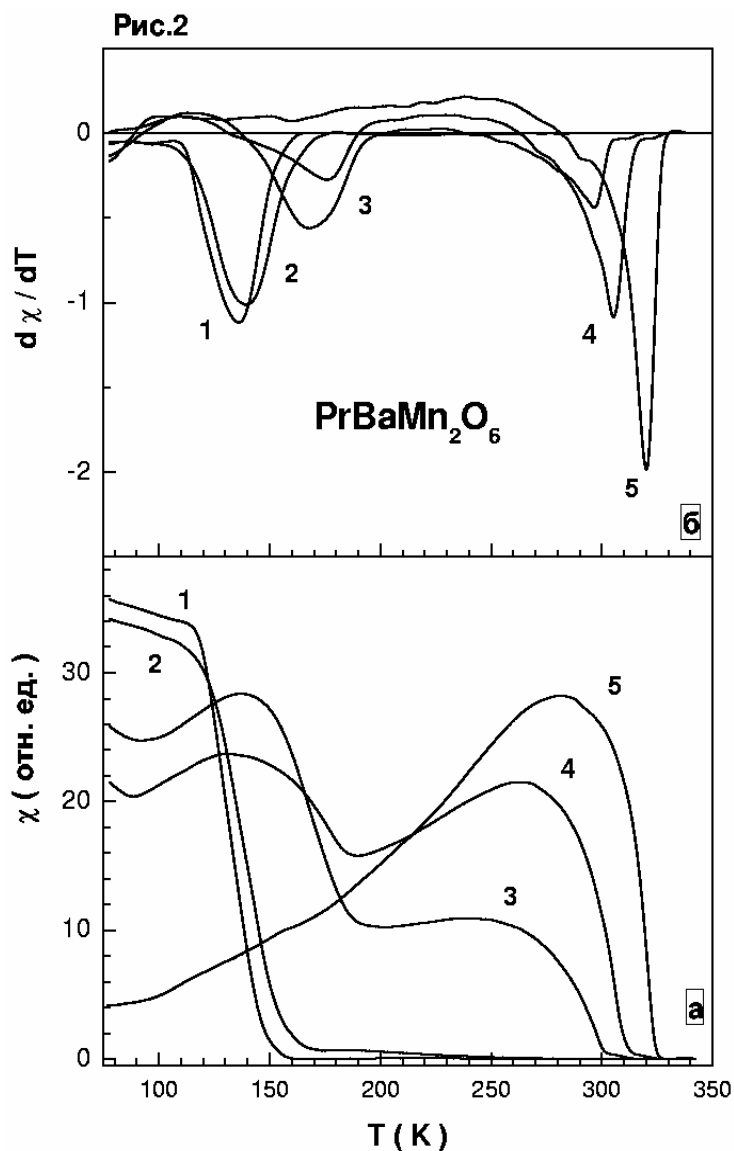


Результаты термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха для катион-упорядоченного  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  образца.

Содержание кислорода во всех образцах определялось методом термогравиметрического анализа. Было установлено, что отжиг на воздухе анион-дефицитной катион-упорядоченной фазы “ $\text{O}_5$ ” при температурах в интервале 300 - 800 °С в течение 5 часов приводит к образованию стехиометрической фазы “ $\text{O}_6$ ”, при чем упорядоченное расположение катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в плоскостях (001) сохраняется. Дальнейшая пошаговая термическая обработка на воздухе фазы “ $\text{O}_6$ ” в интервале 900 -1300 °С не изменяет содержание кислорода. Для полностью (100 %) катион-упорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  отжиг на воздухе при 900 °С в течение 3 часов приводит к изменению массы менее, чем на 0.06 % (рис. 1).

Исследования методом оже-спектроскопии всех полученных образцов не выявили наличия других химических элементов, кроме Pr, Ba, Mn и O. Соотношение катионов, в пределах погрешности измерения, составляло 1 : 1 : 2 для всех образцов. Эксперименты по оже-спектроскопии выполнялись в вакууме до и после очистки поверхности образца пучком высокоэнергетических ионов  $\text{Ag}^+$ . На дифференциальной кривой оже-спектра наблюдалось наличие примесного пика характерного для атомов углерода, что объясняется адсорбцией поверхностью манганитов углекислого газа  $\text{CO}_2$  из атмосферы. После обработки образцов пучком ионов  $\text{Ag}^+$  примесный пик исчезает.

Катион-разупорядоченный (0 %) образец  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  характеризуется кубической перовскитоподобной элементарной ячейкой, в то время как катион-упорядоченные  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  – тетрагональной. Главная структурная особенность этих катион-упорядоченных соединений заключается в том, что плоскости  $\text{MnO}_2$  чередуются с двумя плоскостями  $\text{PrO}$  and  $\text{BaO}$ . Доказательством упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  может служить наличие сверхструктурных рефлексов на дифрактограммах, а также экспериментальные результаты ранее выполненных исследований по дифракции электронов и электронной микроскопии высокого разрешения [1].



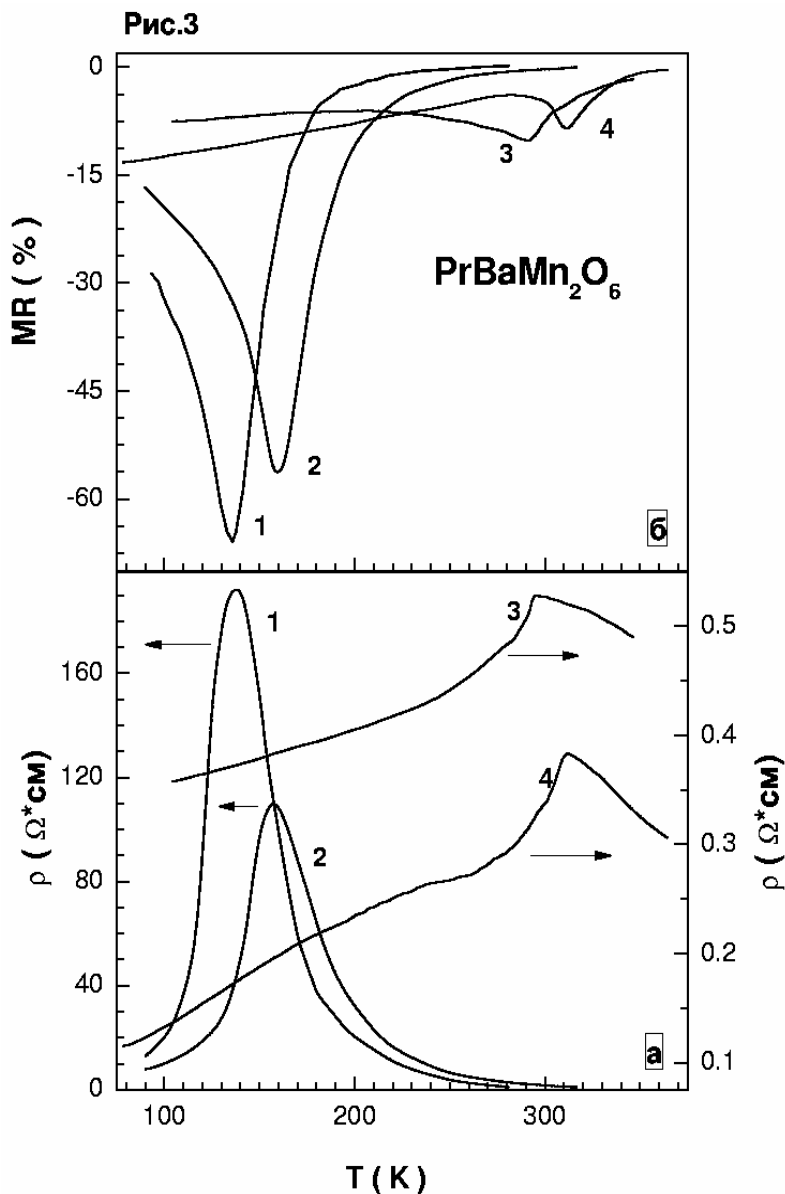
Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости (рисунок а) и ее производная (рисунок б) для образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ : 1 – исходный,  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , полученный по обычной керамической технологии; 2 – отожженный на воздухе при  $1300^\circ\text{C}$ , 3 – при  $1200^\circ\text{C}$ , 4 – при  $1100^\circ\text{C}$  и 5 –  $800^\circ\text{C}$ .

Степень упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  была определена по интенсивности сверхструктурного рефлекса  $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ . Интенсивность этого рефлекса для исходного  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , полученного по обычной керамической технологии, и катион-упорядоченного  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , отожженного на воздухе при  $1300^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, образцов была равна нулю (0 %). Катион-упорядоченный образец  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , отожженный на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, обладал максимальной степенью упорядочения (100 %). Для катион-упорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , отожженных на воздухе при  $1100$  и  $1200^\circ\text{C}$  в течение 5 часов степень упорядочения составляла ~ 70 и ~ 50 %, соответственно.

Возникновение упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  приводит к уменьшению сопоставимого объема элементарной ячейки. Все катион-упорядоченные образцы  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  обладают меньшим сопоставимым объемом элементарной ячейки, который линейно зависит от степени упорядочения катионов в А-подрешетке. Катионные состояния в исследуемой системе являются обратимыми. Катион-упорядоченное состояние стабильно после термообработки в окислительной среде ( $\text{P}[\text{O}_2] = 1$  атм) до  $1300^\circ\text{C}$ .

Упорядочение катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  приводит к значительному увеличению критических температур фазовых переходов (рис. 2). Так, образец  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с максимальной степенью

порядка (100 %) является металлическим ферромагнетиком с температурой Кюри  $\sim 320$  К, в то время как для полностью разупорядоченного образца (0 %)  $T_C$  достигает лишь  $\sim 140$  К. Образцы с промежуточной степенью порядка обладают двумя магнитными фазами. Образцы со степенью упорядочения  $\sim 50$  % и  $\sim 70$  % обладают  $T_C$  равной  $\sim 166$  и  $\sim 306$  К, соответственно. Кроме этого два последних образца демонстрируют аномалии в районе  $\sim 180$  К, связанные с низкотемпературной ферромагнитной фазой.



Температурная зависимость удельного электросопротивления (рисунок а) и магнитосопротивления (рисунок б) для образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ : 1 – отожженный на воздухе при  $1300^\circ\text{C}$ , 2 – при  $1200^\circ\text{C}$ , 3 – при  $1100^\circ\text{C}$  и 4 –  $800^\circ\text{C}$ .

Температурная зависимость удельного электросопротивления и магнитосопротивления в поле 9 кЭ для некоторых катион-упорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  представлены на рис. 3. Немного ниже  $T_C$  все образцы демонстрируют переход металл-диэлектрик и пик магнитосопротивления, который составляет  $\sim 10$  и  $\sim 65$  % в поле 9 кЭ для катион-упорядоченного (100 %)  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  и катион-разупорядоченного (0 %)  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  манганитов, соответственно (рис.3). С ростом температуры отжига электросопротивление возрастает по величине. Пик магнитосопротивления выше комнатной температуры, обуславливает потенциальную практическую значимость катион-упорядоченных манганитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ .

Между степенью упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , объемом элементарной ячейки и температурой Кюри существует определенная корреляция. Чем выше степень упорядочения, тем меньше объем элементарной ячейки и выше температура Кюри.

Кроме величины соотношения разновалентных ионов марганца, магнитные свойства манганитов в значительной мере определяются еще такими параметрами как: средним ионным радиусом А-подрешетки перовскита  $\langle r_A \rangle$ ,

величиной дисперсии радиусов химических элементов  $\sigma^2$  заполняющих А-подрешетку, а также средней длиной связи  $\langle Mn-O \rangle$ . Как правило, уменьшение среднего радиуса  $\langle r_A \rangle$  и увеличение дисперсии  $\sigma^2$  и средней длины связи  $\langle Mn-O \rangle$  приводит к уменьшению  $T_C$ .

Согласно эмпирическим правилам Гуденафа-Канамори [2], чем ближе средний угол связи  $\langle Mn-O-Mn \rangle$  к  $180^\circ$ , тем выше интенсивность обменных взаимодействий. Локальное распределение углов связи Mn-O-Mn в значительной степени определяется характером размещения катионов в А-подрешетке. Статистическое распределение катионов приводит к сильным локальным искажениям в распределении углов связи Mn-O-Mn и, как следствие, к ослаблению обменных взаимодействий. Поэтому для катион-разупорядоченного образца  $Pr_{0.50}Ba_{0.50}MnO_3$  наблюдается низкая  $T_C \approx 140$  К. Упорядочение катионов  $Pr^{3+}$  и  $Ba^{2+}$  в А-подрешетке приводит к двум следствиям: 1) возрастает периодичность в распределении углов связи Mn-O-Mn и 2) уменьшается средняя длина связи  $\langle Mn-O \rangle$ . Это значительно увеличивает температуру Кюри (до  $\sim 320$  К). Промежуточные упорядоченные состояния дают промежуточные значения  $T_C$ , при чем с уменьшением степени упорядочения температура Кюри уменьшается. Возрастание величины и периодичности в распределении среднего угла  $\langle Mn-O-Mn \rangle$  и длины  $\langle Mn-O \rangle$  связи усиливает процесс переноса носителей заряда посредством увеличения интеграла переноса  $e_g$  электронов. Как следствие, с увеличением степени упорядочения критическая температура перехода метал-диэлектрик также возрастает. Смещается и пик магнитосопротивления. Наблюдается определенная корреляция между спиновыми и зарядовыми состояниями. Следует отметить, что причина возникновения самого катион-упорядоченного состояния в Ва-замещенных манганитах понятна далеко не полностью, т.к. такого упорядочения не наблюдается для других ионов заместителей таких как Са и Sr. Можно лишь утверждать, что на текущий момент выявлено две причины установления такого упорядоченного состояния: 1) появление большого числа вакансий кислорода в исходно разупорядоченном составе  $Pr_{0.50}Ba_{0.50}MnO_3$  и 2) уменьшение среднего размера гранул керамического материала до “нано-уровня”. С уменьшением размера гранул керамики силы поверхностного натяжения значительно возрастают по сравнению с силами упругости объемного материала, что приводит к действию на вещество сжатия эквивалентного внешнему давлению.

Таким образом для интерпретации результатов полученных в данной работе необходимо использовать эмпирические правила Гуденафа-Канамори [2] для косвенных обменных взаимодействий и учитывать степень упорядочения катионов  $Pr^{3+}$  и  $Ba^{2+}$  [3].

Работа была частично профинансирована Государственной программой ориентированно-фундаментальных исследований “НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ” (Задание 3.3) и Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (Проект № Ф04Р-076).

#### ЛИТЕРАТУРА :

1. S.V. Trukhanov, I.O. Troyanchuk, M. Hervieu, H. Szymczak, K. Bärner, Phys. Rev. B **66**, 184424 (2002).
2. J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnot and N. Menyuk, Phys. Rev. **124**, 373 (1961).
3. T. Nakajima, H. Yoshizawa, Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2283 (2004).