

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КОЛОССАЛЬНЫМ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫМ ЭФФЕКТОМ

Пашенко В.П.

Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины
St. R.Luxemburg 72, Donetsk, 83114, Ukraine, e-mail: pashchen@pashchen.fti.ac.donetsk.ua

1. В физике твердого тела одним из наиболее актуальных направлений является получение и исследование наноструктурных материалов с колоссальным магниторезистивным эффектом (КМРЭ).

Дискуссионность природы уникальной взаимосвязи магнитных и транспортных свойств и реальная перспектива практического применения таких металлооксидов сохраняют повышенный к ним интерес. Среди манганитов [1,2], кобальтитов [3] и ферритов [4] наиболее интересны редкоземельные манганиты перовскитовой структуры, в которых вблизи фазовых переходов "металл-полупроводник" (T_{ms}) и "ферро-парамагнетик" (T_c) наблюдается КМРЭ. Температуры фазовых переходов и величина магниторезистивного эффекта ($\Delta R/R_0$) зависят от базового состава, допирования и таких физико-химических свойств, как валентности марганца, кислородная нестехиометрия и дефектность структуры [5], которые в свою очередь связаны с газотермическими условиями получения керамических, монокристаллических и пленочных образцов.

2. Особенностью данных исследований, выполненных с помощью рентгеноструктурного, резистивного, магнитного, в том числе ЯМР, методов на керамике, магнетронных и лазерных пленках является наличие сверхстехиометрического марганца, который образует наноструктурные кластеры в следующих системах.

I – $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x=0-0,3$). Влияние сверхстехиометрического марганца (x) на магниторезистивный эффект керамики и магнетронной пленки (вставка) иллюстрирует рис.1. Повышение x до 0,3 - в керамике, а в пленке - до $x=0,2$ приводит к существенному увеличению MR эффекта. Это объясняется повышением концентрации анионных (V^a), катионных (V^k) вакансий и более сложных дефектов кластерного типа и изменением суперпозиции Mn^{3+} - Mn^{4+} , что подтверждают и широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn (Рис.2) с их компьютерное разложение.

II. $(\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x=0-0,3$). Существенное увеличение МРЭ (в 3,7 раза) при повышении x (рис.3) в керамических образцах этой системы тоже обусловлено ростом дефектности, причем преимущественно кластерного типа. Кристаллографическая структура таких кластеров проявляется на рентгенограммах в виде гало. Магнетизм наноструктурных кластеров со скошенной структурой [6] проявляется ниже 45 К.

III. $(\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x=0-0,2$). Положительное влияние сверхстехиометрического марганца (увеличение МРЭ в 2,7 раза) в керамических образцах неодим-стронциевых манганитов иллюстрирует рис.4а, а такого технологического параметра как температура спекания - рис.4в. Кроме МРЭ вблизи фазовых переходов T_{ms} , T_c в керамике в низкотемпературной области наблюдается МРЭ, обусловленный тунелированием на межкристаллитных границах [7].

Обобщающей иллюстрацией влияния наноструктурных кластеров на магниторезистивный эффект для нескольких систем является рис. 5.

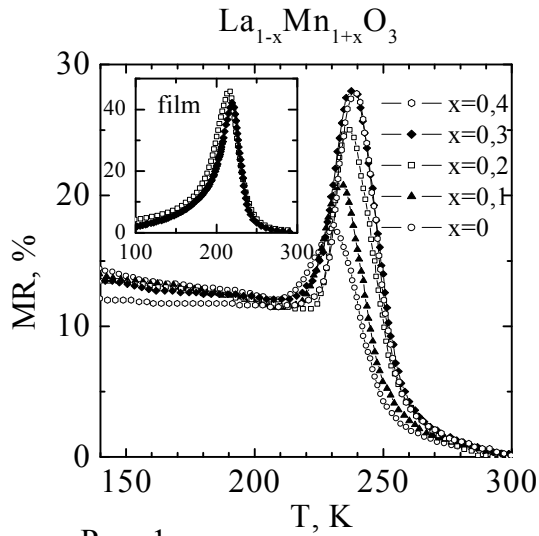


Рис. 1.

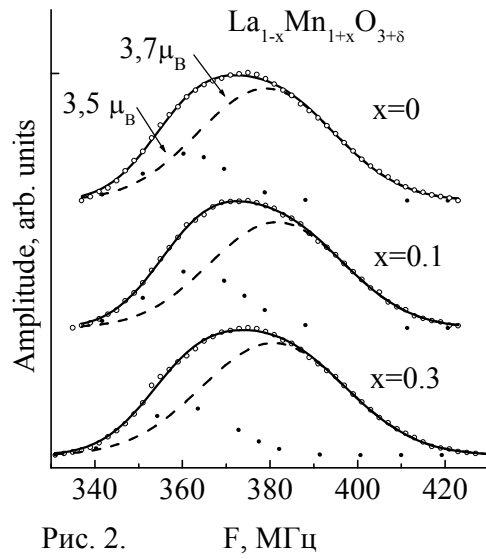


Рис. 2.

3. Физико-химическую и технологическую основу металлооксидов с колоссальным магниторезистивным эффектом составляют изменяющиеся суперпозиции разновалентных ионов марганца и концентрации дефектов при циклических изменениях кислородной нестехиометрии и накачке анионных, катионных вакансий и наноструктурных дефектов кластерного типа в процессах нагрева, отжига и охлаждения образцов.

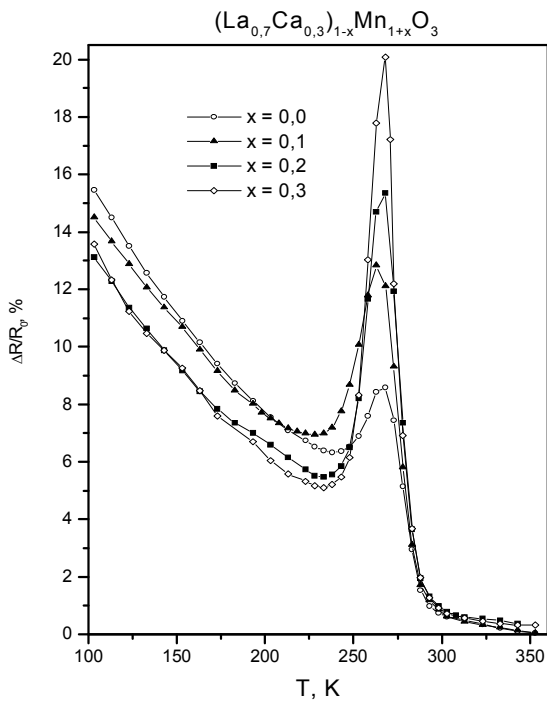


Рис. 3.

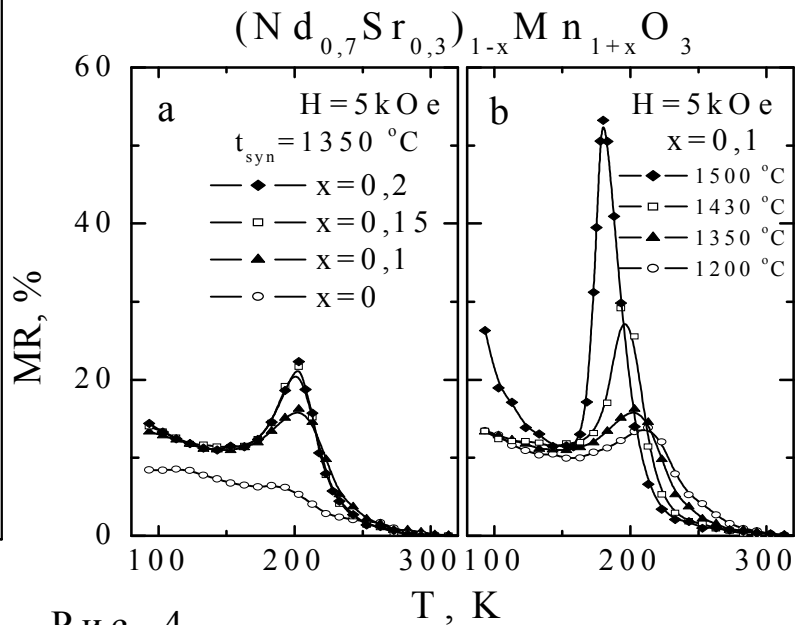


Рис. 4.

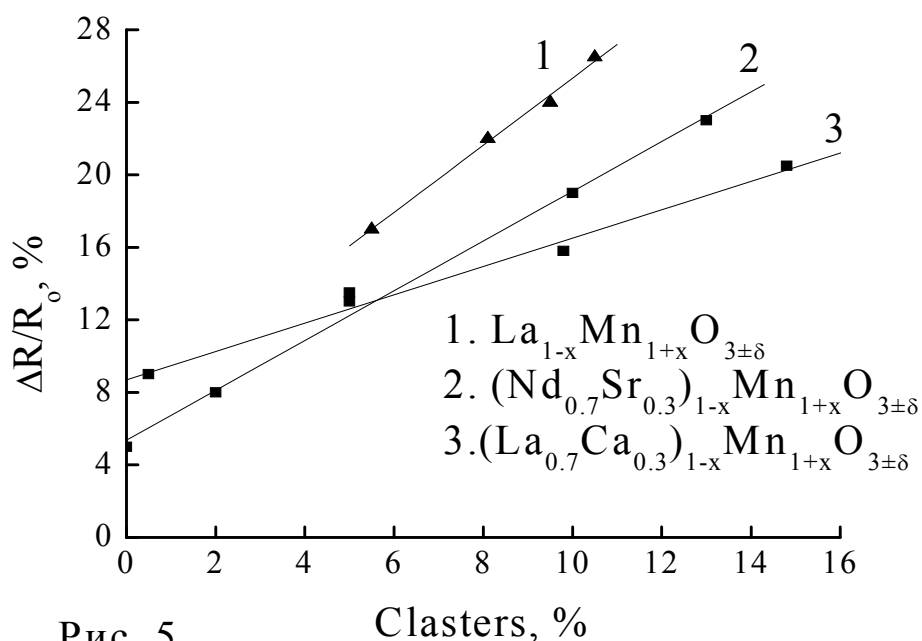


Рис. 5.

Литература.

1. Э.Л.Нараев. УФН, **166**, 833, (1966)
2. J A Souza and R F Jardim. Phys Rev. **B 71**, 054404, (2005)
3. R I Dass and J B Goodenough. Phys Rev. **B 67**, №1, 014401, (2003)
4. В.П.Пащенко, М.И.Носанов, А.А.Шемяков. Высокочувствительный магниторезистор. Патент Украины, UA 43153A. Бюл. 3 (2002).
5. 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).
6. Э.Е.Зубов, В.П.Дьяконов, Г.Шимчак. ЖЭТФ, **122**, вып. 6(12), 1, (2002).
7. J. S. Park, G. O. Kim, Y. P. Lee, Y. S. Lee, H. J. Chin Y Yan and B W Lee. J. Appl. Phys. **96**, №4, 2033-203, (2004).

Аннотация

к статье Пащенко В.П. Физико-химические и технологические основы металлооксидных наноструктурных материалов с колоссальным магниторезистивным эффектом

Проведен краткий анализ результатов, полученных рентгеноструктурным, резистивным, магнитными, в том числе ЯМР, методами в металлооксидных наноструктурных керамиках и пленках с колоссальным магниторезистивным эффектом. Показано, что повышение содержания сверхстехиометрического марганца и температуры спекания в самодомированных и допированных Ca и Sr редкоземельных манганитах приводит к росту дефектности точечного и особенно - кластерного типа и существенному увеличению магниторезистивного эффекта. Физико-химическую и технологическую основу наноструктурных металлооксидов, в частности редкоземельных манганитов с колоссальным магниторезистивным эффектом, составляют циклические изменения валентностей ионов марганца, точечных и кластеризованных дефектов в процессах термообработки.