

УДК 538.9+541.1

Л. С. ЛОБАНОВСКИЙ¹, Е. Ф. ШАПОВАЛОВА¹, Л. А. БАШКИРОВ²,
Г. С. ПЕТРОВ², С. В. КУРГАН²

СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ИЛЬМЕНИТА

¹Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси

²Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 29.04.2005)

С использованием высоких давлений (5 ГПа) и температур (1000–1300 °С) проведен синтез твердых растворов манганитов никеля $Ni_{1-x}Me_xMnO_3$ ($Me = Fe, Sc, Mg, Co, 0 \leq x \leq 0,5$) и $Co(Ge_{0,2}Mn_{0,8})O_3$ со структурой ильменита. Исследованы их кристаллическая структура, намагниченность, электросопротивление, магниторезистивный эффект. Показано, что исследованные манганиты являются ферримагнетиками с T_C выше комнатной температуры и характеризуются высоким удельным электросопротивлением.

Введение

Общее количество работ, посвященных исследованию манганитов со структурой ильменита $NiMnO_3$, $CoMnO_3$ [1], значительно меньше, чем манганитов со структурой перовскита. Естественно, они и исследованы в гораздо меньшей степени, хотя интерес к ним постоянно повышается. Структурой типа ильменита ($Fe^{2+}Ti^{4+}O_3$) обладают двойные оксиды с химической формулой ABO_3 , у которых в отличие от соединений ABO_3 со структурой перовскита ($Ca^{2+}Ti^{4+}O_3$) размеры катионов А и В близки между собой и оба могут располагаться в октаэдрических позициях. Структура ильменита отличается от структуры корунда ($\alpha-Fe_2O_3$, Cr_2O_3) практически только тем, что в следующих друг за другом катионных слоях чередуются не ионы одного металла, а ионы различных металлов (А и В). В результате возникают слоистые подрешетки. В оксидах со структурой корунда (Cr_2O_3) и перовскита ($LaMnO_3$, $CaMnO_3$) между слоями, в которых расположены магнитные катионы одного вида, имеет место антиферромагнитное взаимодействие, и они являются антиферромагнетиками. В манганитах со структурой ильменита $Ni^{2+}Mn^{4+}O_3$, $Co^{2+}Mn^{4+}O_3$ межслоевое взаимодействие также антиферромагнитное, но так как в слоях находятся различные магнитные ионы, они являются ферримагнетиками, у которых спиновое упорядочение сосуществует с упорядочением орбитальных магнитных моментов.

Впервые ферромагнитные оксиды CoMnO_3 и NiMnO_3 синтезированы в гидротермальных условиях [2]. Удельный магнитный момент таких манганитов равен около 14 э.м.е./г при комнатной температуре. При холодной обработке образцов наблюдалась большая коэрцитивная сила — 9000 Э для CoMnO_3 и 1240 Э для NiMnO_3 . Магнитные свойства CoMnO_3 и NiMnO_3 свидетельствуют о сильной магнитной анизотропии и указывают на то, что их ось легкого намагничивания направлена не вдоль основной оси кристаллографической симметрии, а лежит, скорее всего, в базовой плоскости. Стехиометрический FeTiO_3 при комнатной температуре — парамагнетик [3], но при низких температурах он становится антиферромагнетиком [4]. Манганиты кобальта и никеля со структурой ильменита являются ферримагнетиками от 2 до 391 и 437 К соответственно.

На фазовых диаграммах $\text{Mn} - \text{Co} - \text{O}$, $\text{Mn} - \text{Ni} - \text{O}$ [5], полученных путем обжига на воздухе при различных температурах смесей порошков оксидов Co_3O_4 , NiO , MnO_2 , Mn_2O_3 , взятых в определенных соотношениях, фаза ильменита образуется только при температурах ниже соответственно 600 и 750 °С. При этом фаза ильменита сосуществует с фазами со структурой гаусманита или Ni_6MnO_8 . В манганитах со структурой типа ильменита марганец имеет степень окисления +4, а у никеля и кобальта она равна +2. Состав этих манганитов выражается формулами $\text{Co}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$, $\text{Ni}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$. Не исключается, что их состав выражается формулами $\text{Ni}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$, $\text{Co}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$. Какое распределение зарядов ионов кобальта, никеля, марганца имеет место в действительности, окончательно не установлено. Для поддержания степени окисления марганца +4 требуется повышенное парциальное давление кислорода и низкая температура, а для сохранения степени окисления ионов кобальта, никеля, равной +2, наоборот, необходимо пониженное давление кислорода и высокая температура. Поэтому синтез манганитов со структурой типа ильменита желательно проводить при температурах 900—1200 °С, при которых твердофазные реакции протекают быстро, но при давлениях кислорода выше 0,21 атм (выше парциального давления кислорода в воздухе). В настоящее время не изучены фазовые диаграммы тройных систем $\text{Mn} - \text{Co} - \text{O}$, $\text{Mn} - \text{Ni} - \text{O}$ при давлениях кислорода выше 0,21 атм, и выбор условий синтеза манганитов со структурой ильменита осуществляется опытным путем.

Известно, что кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства манганитов со структурой перовскита сильно зависят от соотношения ионов марганца с разной степенью окисления (+4, +3), которое можно менять путем гетеровалентного замещения трехзарядных ионов редкоземельных элементов двухзарядными ионами щелочноземельных элементов, а также изменением парциального давления кислорода. Очевидно, аналогичная ситуация должна наблюдаться и в манганитах со структурой ильменита. Однако в литературе практически отсутствуют работы, посвященные исследованию твердых растворов манганитов со структурой ильменита. В данной работе впервые проведен синтез ряда твердых растворов на основе манганитов NiMnO_3 , CoMnO_3 , и изучены их кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства.

Методика эксперимента, результаты и их обсуждение

Ферромагнитные оксиды со структурой типа ильменита были синтезированы из оксидов Co_3O_4 , NiO , MnO_2 , Fe_2O_3 , Sc_2O_3 , MgO , GeO_2 марки «ч.д.а.» методом твердофазных реакций при одновременном воздействии высокого давления и температуры. Поликристаллические образцы систем $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{Mg}, \text{Co}; 0 \leq x \leq 0,5$) и $\text{Co}(\text{Ge}_{0,2}\text{Mn}_{0,8})\text{O}_3$ получены под давлением 5 ГПа в температурном интервале от 1000 до 1300 °С с использованием графитового нагревателя. Образцы располагались в Ta или Ni капсулах. Рентгенодифракционный анализ проведен на диффрактометре ДРОН-3 в Co-K_α излучении. Намагниченность образцов измерялась вибрационным магнетометром, динамическая восприимчивость — с помощью моста взаимной индукции, удельная электропроводность — стандартным четырехзондовым методом.

Величина магниторезистивного эффекта рассчитывалась по формуле:

$$MR = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(0)} \cdot 100\%,$$

где $\rho(0)$ — удельное сопротивление без поля, $\rho(H)$ — удельное сопротивление в магнитном поле 1 Тл.

С помощью рентгенографического анализа проведена аттестация полученных образцов (рис. 1). На рентгенограммах синтезированных твердых растворов обнаружены слабые рефлексы примесных фаз. Расчет параметров проводился в пространственной группе R-3. Установлено, что по мере замещения в исходном соединении NiMnO_3 никеля кобальтом до 10% мол. наблюдается незначительное увеличение параметра элементарной ячейки a : с 5,3430 Å до 5,3442 Å, в то время как угол α не изменяется (54,70°). Такое изменение параметра кристаллической решетки ильменита NiMnO_3 , очевидно, связано с тем, что ион-

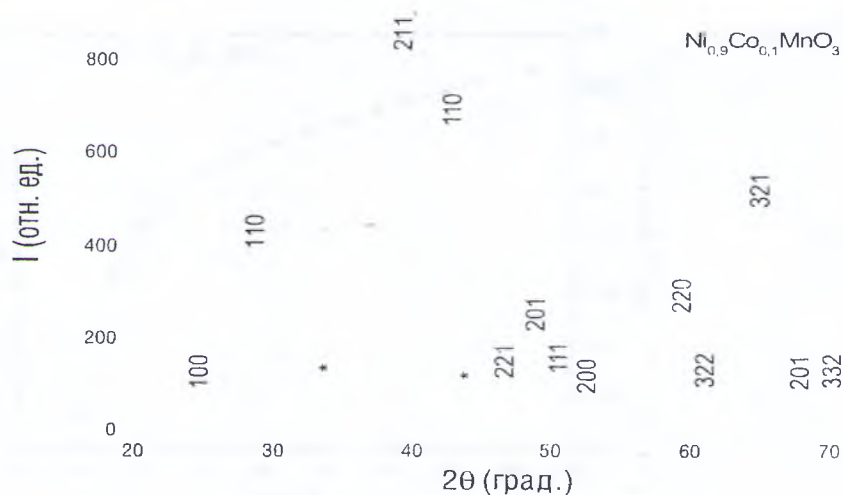


Рис. 1. Рентгенограмма твердого раствора $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{MnO}_3$, снятая в Co-K_α -излучении. Указаны индексы наблюдаемых рефлексов, рассчитанные в пространственной группе R-3. Символом (*) обозначены рефлексы примесных фаз

ный радиус Ni^{2+} (0,74 Å) несколько меньше ионного радиуса Co^{2+} (0,78 Å) при неизменном валентном состоянии других ионов и сохранении кислородной стехиометрии.

По данным динамической магнитной восприимчивости (рис. 2) и удельной намагниченности (рис. 3), установлено, что все полученные твердые раст-

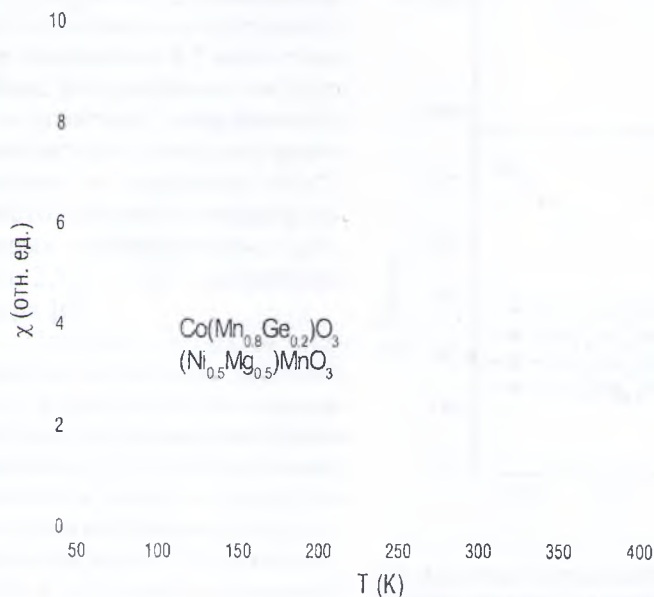


Рис. 2. Данные динамической магнитной восприимчивости для твердых растворов $Ni_{0.5}Mg_{0.5}MnO_3$ и $CoGe_{0.2}Mn_{0.8}O_3$ со структурой ильменита

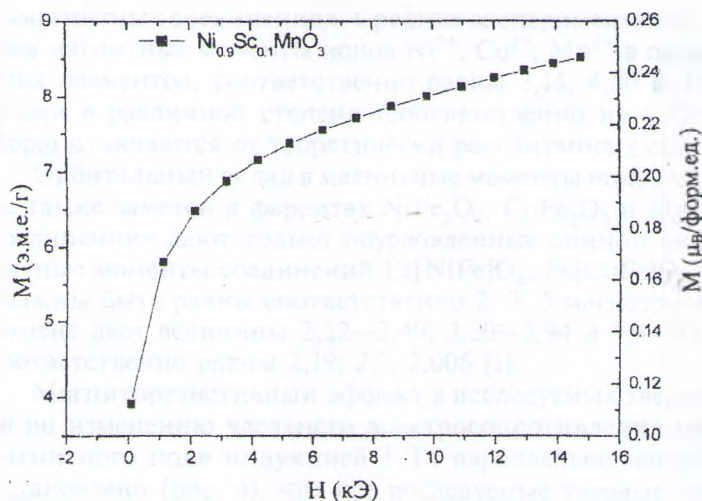


Рис. 3. Полевая зависимость удельной намагниченности манганита $Ni_{0.9}Sc_{0.1}MnO_3$ со структурой ильменита, полученная при температуре 5 К

воры обладают спонтанным магнитным моментом вблизи и выше комнатной температуры. При низких температурах магнитный момент, например, твердого раствора $Ni_{0,9}Sc_{0,1}MnO_3$, приходящийся на формульную единицу, не превышает 0,5 магнетона Бора, что указывает на ферримагнитное упорядочение магнитных моментов ионов никеля и марганца Mn^{4+} , чисто спиновые моменты которых соответственно равны 2,83 и 3,87 магнетонов Бора [6].

При рассмотрении магнитных свойств исследованных ильменитов мы полагаем, как предложено авторами работы [7], что орбитальные моменты ионов никеля, кобальта и марганца вносят различный вклад. Это согласуется с экспериментальными данными для магнитных моментов ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{4+} в соответствующих парамагнитных соединениях. Средние экспериментально полученные эффективные магнитные моменты ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{4+} в парамагнитных соединениях этих элементов, соответственно равны 3,15; 4,80 и 3,84 магнетонов Бора [6], и они в различной степени (соответственно на 0,32; 0,93 и 0,03 магнетонов Бора) отличаются от теоретически рассчитанных спиновых моментов.

Орбитальный вклад в магнитные моменты ионов никеля, кобальта и марганца также заметен в ферритах $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ и $MnFe_2O_4$. Если ионы в этих соединениях дают только обусловленные спином вклады, то молярные магнитные моменты соединений $Fe[NiFe]O_4$, $Fe[CoFe]O_4$, $Mn_{0,8}Fe_{0,2}[Mn_{0,2}Fe_{0,8}]O_4$ должны быть равны соответственно 2, 3, 5 магнетонов Бора, тогда как эксперимент дает величины 2,22–2,40; 3,30–3,94 и 4,4–5,0, и значения g-фактора соответственно равны 2,19; 2,7; 2,006 [1].

Магниторезистивный эффект в исследуемых твердых растворах определяется по изменению удельного электросопротивления при наложении внешнего магнитного поля индукцией 1 Тл параллельно направлению тока в образце. Установлено (рис. 4), что все исследуемые твердые растворы являются полупроводниками с большой величиной удельного электросопротивления при ком-

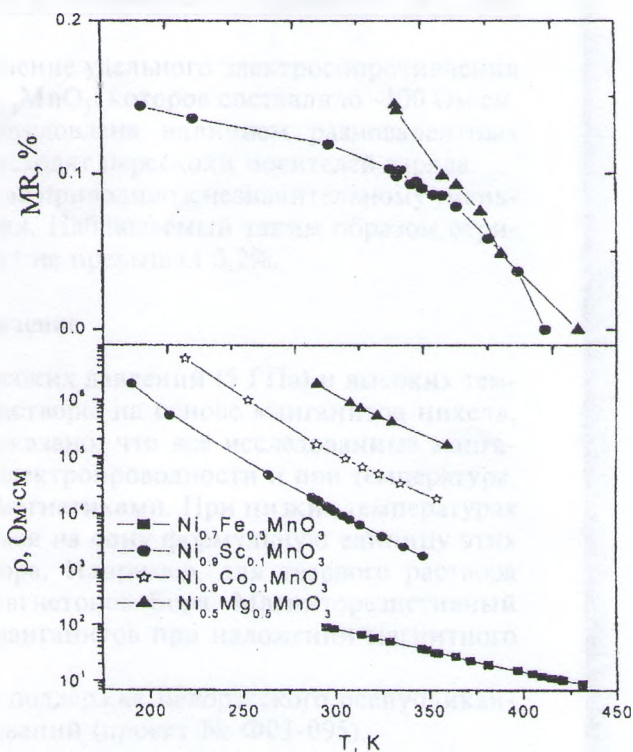


Рис. 4. Данные для удельного электрического сопротивления (нижний рисунок) и магниторезистивного эффекта (верхний рисунок), полученные для твердых растворов $Ni_{1-x}Me_xMnO_3$ ($Me = Fe, Sc, Mg, Co$) со структурой ильменита

натной температуре. Минимальное значение удельного электросопротивления обнаружено в твердом растворе $\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{MnO}_3$, которое составляло ~ 100 Ом·см. По-видимому, электропроводность обусловлена наличием разновалентных ионов марганца, между которыми происходят перескоки носителей заряда.

Наложение внешнего магнитного поля приводило к незначительному уменьшению удельного электросопротивления. Наблюдаемый таким образом отрицательный магниторезистивный эффект не превышал 0,2%.

Заключение

Установлено, что использование высоких давлений (5 ГПа) и высоких температур позволяет получать твердые растворы на основе манганитов никеля, кобальта со структурой ильменита. Показано, что все исследованные манганиты имеют полупроводниковый тип электропроводности и при температуре, близкой к комнатной, являются ферримангнетиками. При низких температурах (77 К) магнитный момент, приходящийся на одну формульную единицу этих веществ, меньше одного магнетона Бора. Например, для твердого раствора $\text{Ni}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{MnO}_3$ он не превышает 0,5 магнетонов Бора. Магниторезистивный эффект всех исследованных в работе манганитов при наложении магнитного поля до 1 Тл не превышал 0,2%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф03-095).

Литература

1. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им манганитных оксидов. Т. 1. М., 1976. 353 с.
2. Swoboda J., Toole R. C., Vaughan J. D. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. Vol. 5. P. 293—298.
3. Chevallier R. // Bull. Soc. Chim. France. 1953. Vol. 20. P. 973—981.
4. Bizette H., Tsai B. // C.R. Acad. Sci. 1956. Vol. 242. P. 2124—2128.
5. Балакирев В. Ф., Бархатов В. П., Голиков Ю. В., Майзель С. Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН, 2000. 397 с.
6. Селвуд П. Магнетохимия. М., 1958. 458 с.
7. Bozorth R. M., Walsh D. E. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. Vol. 5. P. 1046—1049.

L. S. LOBANOVSKY, E. F. SHAPOVALOVA, L. A. BASHKIROV,
G. S. PETROV, S. V. KURHAN

STRUCTURE, MAGNETIC, ELECTRICAL PROPERTIES OF THE SOLID SOLUTIONS BASED ON THE MANGANITES WITH THE ILMENITE STRUCTURE

Summary

Synthesis of the solid solutions of nickel $\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ (Me = Fe, Sc, Mg, Co; $0 \leq x \leq 0,5$) and cobalt $\text{Co}(\text{Ge}_{0,2}\text{Mn}_{0,8})\text{O}_3$ manganites with the ilmenite structure was carried out using high pressures (5 GPa) and temperatures (1000—1300 °C). Their crystal structure, magnetization, electrical resistance, magnetoresistive effect were studied. It is shown that the manganites investigated are ferrimagnets with T_C above the room temperature and have high electrical resistivity.