

7. Клындюк А.И., Петров Г.С., Башкиров Л.А. Фазовые превращения YBaCuFeO_5 при 460 и 560 К // Неорган. матер. 1999. Т.35. № 9. С. 1122-1124.
8. Петров Г.С., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Чижова Е.А. Физико-химические свойства некоторых фаз со структурой YBaCuFeO_5 // Тезисы докладов межд. научн.-техн. конф. "Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности", Минск, 20-22 октября 1999 г., Минск, 1999. С. 323-325.
9. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii // Acta Cryst. 1969. V. B25. Pt. 5. P. 946-960.

УДК 541.1

Л.А. Башкиров, профессор; О.А. Чеботарь, ассистент; И.М. Жарский, профессор;
Н.Я. Шишкин, доцент; Г.С. Петров, доцент; Е.М. Некрашевич, мл.н.с.;
Т.К. Соловых, н.с.; А.И. Акимов, в.н.с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОМАГНЕТИКА КВАЗИДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3\text{-Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$

It was found, that Polypfase solid solution of ferromagnetic $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ and ferroelectric $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ had inhomogeneous composition and it semiconducting ferromagnetolectric. Ferroelectric Curie temperature is 470 K and that of ferromagnetic is 370 K. Magnetoresistance was found to be 10 % at 100 K and in the magnetic field 0,95 T.

1. Введение

Вещества, сочетающие в себе одновременно свойства сегнетоэлектриков или антисегнетоэлектриков и ферромагнетиков или антиферромагнетиков, называются сегнетомагнетиками [1,2]. Они могут выполнять многие функции сегнетоэлектриков и высокочастотных ферромагнетиков, благодаря чему из них могут быть созданы многофункциональные элементы радиосхем. В сегнетомагнетиках диэлектрические, магнитные и другие свойства взаимосвязаны. На этой основе уже предложен ряд принципиально новых устройств, в которых электрическое поле используется для управления магнитными параметрами и, наоборот, магнитное – для управления электрическими параметрами. Из известных к настоящему времени около 70 сегнетомагнитных соединений половина имеет структуру перовскита. Магнитное упорядочение в манганитах со структурой перовскита создается за счет косвенного обменного взаимодействия. В соответствии с теорией Андерсона [1], косвенный обмен может иметь относительно большую величину даже при сильном разбавлении магнитных ионов. Подобная ситуация имеет место в твердых растворах двойных систем сегнетоэлектрик-ферромагнетик ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3\text{-PbTiO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3\text{-BaTiO}_3$), в которых магнитное упорядочение в сегнетоэлектрической матрице возникает при небольшой концентрации магнитных ионов. Исследование этих систем, проведенное в работах [3-5], показало, что при растворении ферромагнетика $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ в сегнетоэлектрической фазе и сегнетоэлектрика (PbTiO_3 , BaTiO_3) в ферромагнетике $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ образуются твердые растворы, являющиеся одновременно сегнетоэлектриками и ферромагнетиками, хотя и с температурами Кюри значительно ниже комнатных. В работах [3-5] в качестве сегнетоэлектрического компонента был взят диэлектрик BaTiO_3 и электропроводность измерялась только при комнатной температуре. Однако известно, что частичное гетеровалентное замещение ионов бария или титана BaTiO_3 ионами других металлов приводит к повы-

шению электропроводности и появлению на кривой температурной зависимости электросопротивления в районе температуры Кюри эффекта резкого роста электросопротивления (на несколько порядков), получившего название позисторного эффекта. На кривых температурной зависимости удельного электросопротивления высокопроводящих ферромагнитных твердых растворов манганитов в районе температуры Кюри также наблюдается фазовый переход металл-полупроводник. Внешнее магнитное поле уменьшает величину этого пика, что приводит к отрицательному магнитосопротивлению $\delta_0 = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$, где $\rho(0)$, $\rho(H)$ - соответственно удельное электросопротивление при отсутствии поля и в поле H . Следует отметить, что при фазовом переходе металл-полупроводник в ферромагнитных перовскитах на основе манганита лантана электросопротивление изменяется лишь в пределах одного порядка, т.е. в несколько раз, тогда как в полупроводниках на основе титаната бария в узком интервале температур сопротивление может увеличиваться в миллион раз. Нами сделано предположение, что если удастся создать на базе этих полупроводниковых ферромагнетиков и сегнетоэлектриков с одинаковой кристаллической структурой типа перовскита композит или однородный материал, у которого магнитная и электрическая подсистемы будут взаимосвязаны, то магниторезистивный эффект такого материала, возможно, будет больше, чем у магнитных полупроводников на основе манганита лантана.

В настоящей работе проведено исследование фазового состава, температурной зависимости удельной намагниченности, электросопротивления, диэлектрической проницаемости, магнитосопротивления смеси полупроводникового ферромагнетика $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ и полупроводникового сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$, взятых в молярном соотношении 1:1 и обожженных на воздухе при температуре 1523 К в течение 1 часа.

2. Методика эксперимента

Синтез ферромагнитного манганита $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ и сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ проводили керамическим методом. При синтезе манганита в качестве исходных компонентов использовали Mn_2O_3 (о.с.ч.), La_2O_3 (о.с.ч.), SrCO_3 (о.с.ч.). Смешение компонентов в рассчитанных количествах проводили в агатовой ступке в среде этилового спирта. Полученный порошок смеси прессовали в таблетки. В качестве связующего использовали 10%-ный раствор поливинилового спирта (ПВС). Таблетки подвергали вначале медленному нагреву на воздухе до 570 К, выдерживали при этой температуре 30 мин, с целью полного удаления ПВС, и далее быстро нагревали до 1463 К. Время изотермического отжига составляло 2,5 часа, охлаждение проводили вместе с выключенной печью.

При синтезе $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ в качестве исходных компонентов использовали BaCO_3 (о.с.ч.), TiO_2 (о.с.ч.), SnO_2 (о.с.ч.), CeO_2 (о.с.ч.). Смешение и прессование таблеток проводили так же, как при синтезе манганита. Таблетки обжигали при 1623 К в течение 2 часов и затем охлаждали вместе с выключенной печью.

Спеченные таблетки $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ растирали в порошок в агатовой ступке и смешивали в молярном соотношении 1:1. Из полученной смеси порошков прессовали таблетки диаметром 10 мм и высотой 2-3 мм, которые обжигали на воздухе при 1523 К в течение 1 часа.

Рентгенофазовый анализ $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, их исходной и обожженной смеси состава $(0,5\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3 + 0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3)$ проводили на дифрактометре Дрон-3 в излучении $\text{CuK}\alpha$ (рис.1). Измерение удельного электросо-

противления проводили двухзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 290-670 К, 100-290 К с использованием электродов из эвтектической смеси In-Ga. Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 1 МГц с помощью измерителя емкости Е7-12 в интервале температур 290-670 К. Удельную намагниченность насыщения определяли методом Фарадея в интервале температур 100-400 К. Измерение магнитосопротивления проводили в магнитном поле напряженностью 0,95 Т в интервале температур 100-290 К.

3. Результаты и их обсуждение

Анализ рентгенограмм исходных компонентов $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ (рис. 1, кривая 1), $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ (рис. 1, кривая 3) и их смеси, обожженной при 1523 К в течение 1 часа (рис. 1, кривая 2), показывает, что дифракционные рентгеновские линии обожженной смеси расположены между линиями исходных компонентов, что указывает на твердофазное взаимодействие между изоморфными сегнетоэлектрической и ферромагнитной фазами.

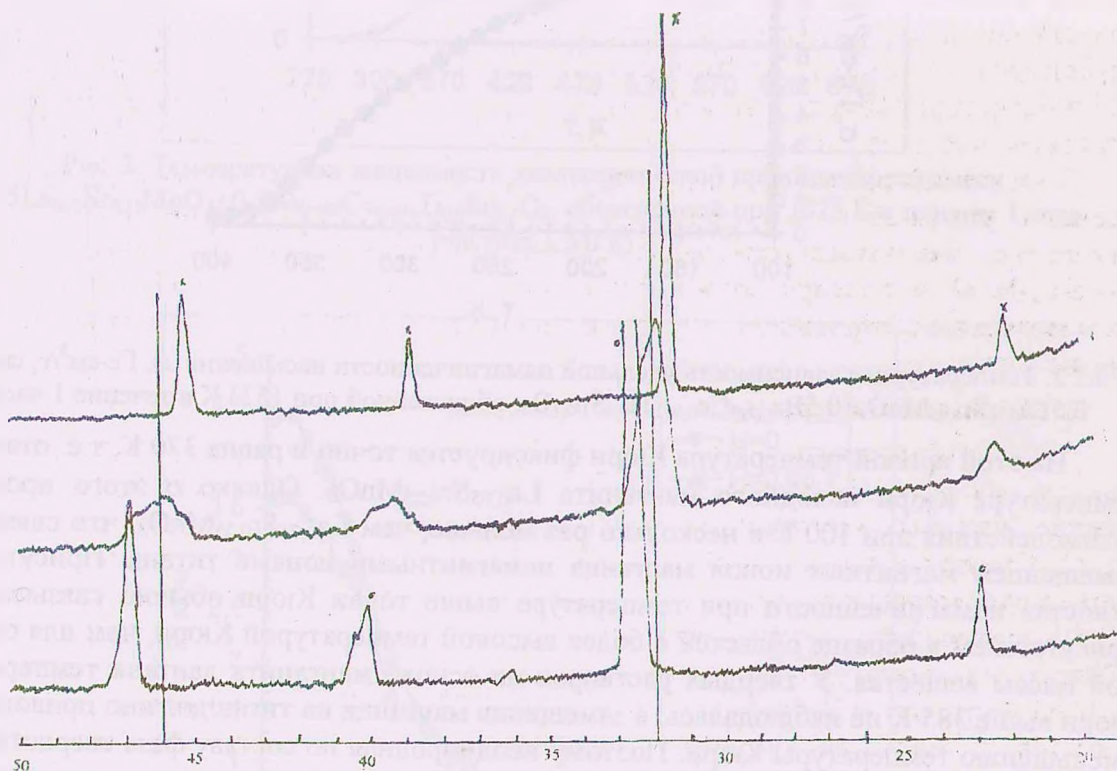


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы в области углов 2θ (20-50) $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ (1), $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ (3) и их смеси $0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$, обожженной в течение 1 часа при 1523 К (2); x - для фазы на основе $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, o - для фазы на основе $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$

При этом если рентгеновские линии исходных веществ были узкими, то рентгеновские линии продуктов взаимодействия стали широкими, что связано с диффузионным характером твердофазного взаимодействия. В результате взаимной диффузии катионов рентгеновские линии сегнетоэлектрической фазы смещаются в сторону больших углов (параметры кристаллической решетки этой фазы уменьшаются), а рентге-

новские линии ферромагнитной фазы смещаются в сторону меньших углов (параметры кристаллической решетки увеличиваются). Такое смещение рентгеновских линий исходных фаз навстречу друг другу приводит к их слиянию в одну линию. Это показывает, что происшедшее взаимодействие исходных компонентов привело к полному взаимному растворению сегнетоэлектрической и ферромагнитной фаз с образованием неоднородного по составу твердого раствора. Однако если такая неоднородность по составу хорошо просматривается на рентгенограммах, то она не проявляется на кривой температурной зависимости удельной намагниченности насыщения σ (рис. 2).

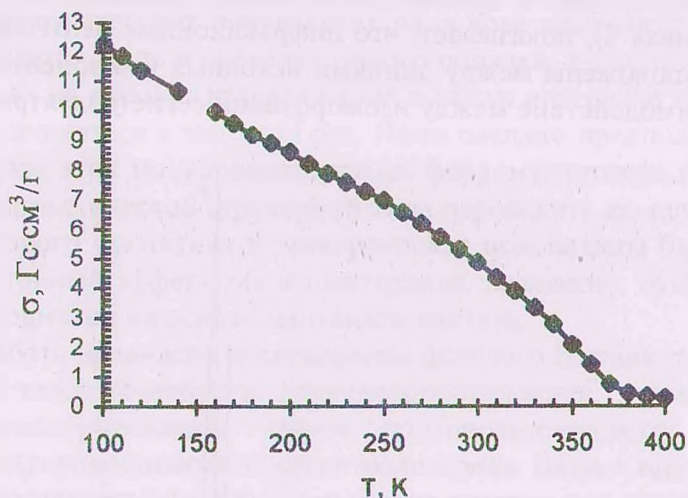


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ , Гс·см³/г, смеси $0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$, обожженной при 1573 К в течение 1 часа

На этой кривой температура Кюри фиксируется точно и равна 370 К, т.е. отвечает температуре Кюри исходного манганита $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$. Однако σ этого продукта взаимодействия при 100 К в несколько раз меньше, чем $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, что связано с замещением магнитных ионов марганца немагнитными ионами титана. Присутствие «хвоста» намагниченности при температуре выше точки Кюри обычно связывают с присутствием в образце областей с более высокой температурой Кюри, чем для основной массы вещества. У твердых растворов на основе манганита лантана температура Кюри выше 385 К не наблюдалась, а замещение марганца на титан должно приводить к уменьшению температуры Кюри. Поэтому неоднородная по составу фаза твердого раствора ферромагнитного манганита и полупроводникового сегнетоэлектрика содержит области с температурой Кюри ниже, чем 370 К, что не оказывает сильного влияния на вид кривой температурной зависимости удельной намагниченности насыщения.

Кривая температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в интервале температур 290–670 К исследованной обожженной смеси имеет размытый максимум, который отвечает температуре ≈ 470 К (рис.3).

Наличие максимума на кривой $\epsilon(T)$ показывает, что фаза, образовавшаяся при взаимодействии $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, обладает не только ферромагнитными, но и сегнетоэлектрическими свойствами, т.е. является сегнетомагнетиком, ферромагнитная и сегнетоэлектрическая температура Кюри которого соответственно равна 470 и 370 К.

Удельное электросопротивление при комнатной температуре исходных $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ и обожженной при 1523К их смеси соответственно равно 55, 1150 и 500 Ом·см соответственно.

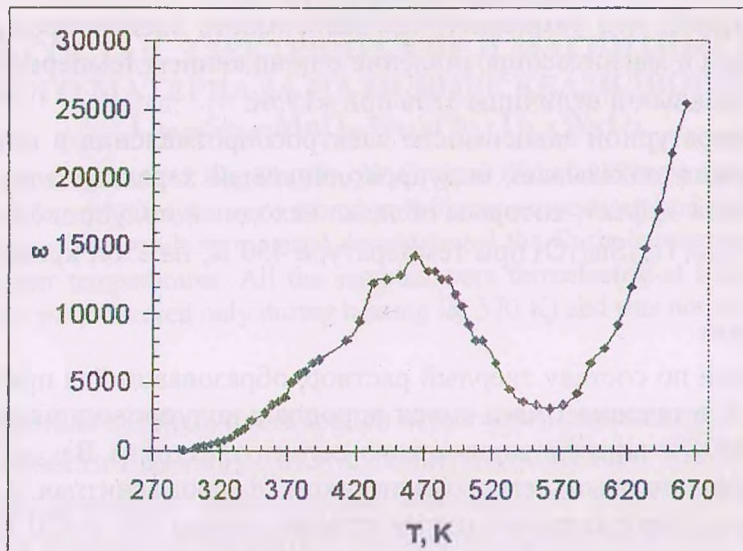


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости смеси $0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$, обожженной при 1523 К в течение 1 часа (частота 1 МГц)

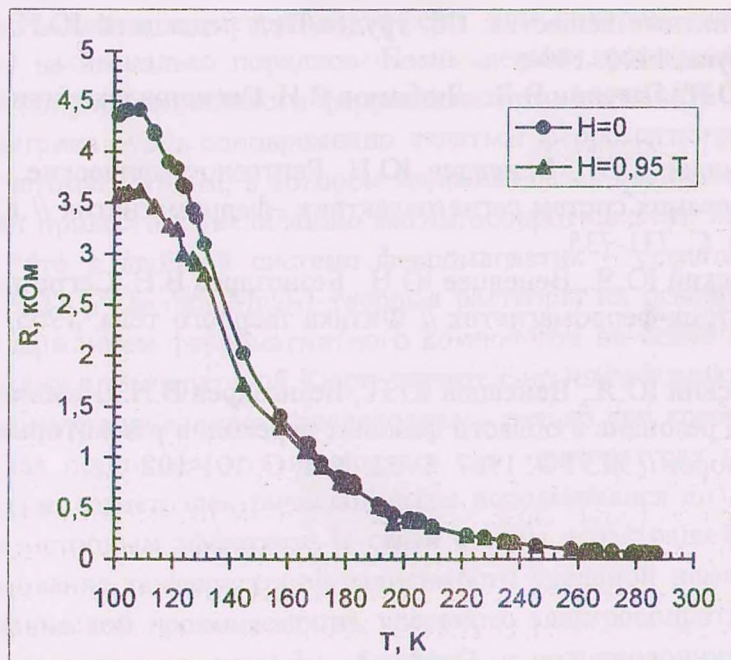


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления смеси $0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$, обожженной при 1523 К в течение 1 часа (без магнитного поля и в магнитном)

Кривые температурной зависимости удельного электросопротивления исследованной смеси в интервале температур 100-290 К при отсутствии магнитного поля и в поле напряженностью 0,95 Т приведены на рис. 4.

Они показывают, что температурная зависимость электропроводности является полупроводниковой и магнитосопротивление с понижением температуры увеличивается, достигая максимальной величины 18% при ≈ 195 К.

Кривая температурной зависимости электросопротивления в интервале температур 290-670 К также показывает полупроводниковый характер электропроводности. Однако позисторный эффект, которым обладал исходный полупроводниковый сегнетоэлектрик $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ при температуре 450 К, на этой кривой $\rho(T)$ практически отсутствует.

4. Заключение

Неоднородный по составу твердый раствор, образовавшийся при изотермическом обжиге при 1523 К в течение 1 часа смеси порошков полупроводникового ферромагнетика $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ и полупроводникового сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$, является полупроводниковым сегнетомагнетиком, ферромагнитная и сегнетоэлектрическая температуры Кюри которого соответственно равны 370 и 470 К, измеренная величина магнитосопротивления в магнитном поле 0,95 Т при 100 К равнялась 18%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф 98-066).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сегнетомагнитные вещества: Сб. трудов/Под редакцией Ю.Н. Веневцева, В.Н. Любимова. М.: Наука, 1990. 189 с.
2. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетоэлектрики. М.: Наука, 1982. 224 с.
3. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н. Рентгенографические, электрические и магнитные исследования систем сегнетоэлектрик – ферромагнетик // Кристаллография. 1966. Т. 11. Вып. 5. С. 731-735.
4. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н., Безноздрев В.Н. Сегнетомагнетизм в системах сегнетоэлектрик-ферромагнетик // Физика твердого тела. 1965. Т. 7. Вып. 9. С. 2763-2767.
5. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н., Безноздрев В.Н., Камлинский А.И. Электронный спиновой резонанс в области фазовых переходов у некоторых сегнетомагнитных твердых растворов // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. № 1. С. 101-102.