

УДК 541.1

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

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КВАЗИДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ



Ferroelectric phase of $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($x=0,001; 0,002$) type and ferromagnetic phase of $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ type were mixed in different proportions and sintered at different temperatures. The resulting material demonstrated the Curie temperature shift (20-40 K) of the higher temperatures. All the samples were ferroelectric at room temperature. Posistor effect was observed only during heating (at 570 K) and was not large.

1. Введение

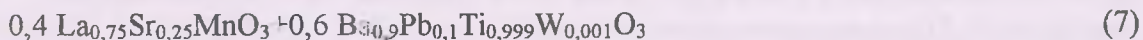
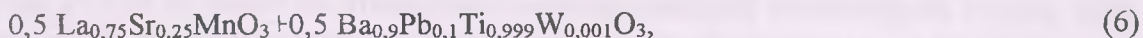
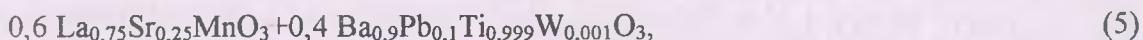
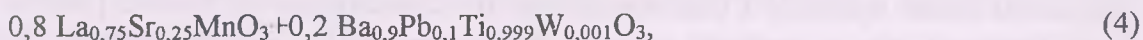
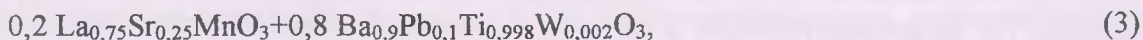
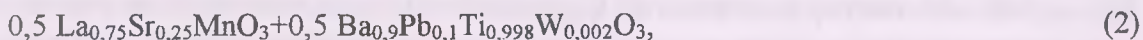
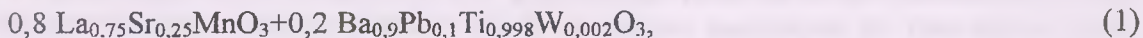
Ферромагнитные твердые растворы со структурой перовскита на основе манганита лантана, в частности $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ с температурой Кюри 350-370 К, имеют высокое электросопротивление и являются перспективными материалами для разработки нового поколения устройств магнитной записи информации. В них при температурах, близких к температуре Кюри, наблюдается фазовый переход металл - полупроводник, при котором электропроводность изменяется в несколько раз.

В полупроводниковых сегнетоэлектриках, в том числе $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($x=0,001; 0,002$), при температурах, не очень далеких от сегнетоэлектрической температуры Кюри, наблюдается позисторный эффект, при котором электросопротивление резко возрастает на несколько порядков. Нами сделано предположение, что продукт взаимодействия полупроводникового ферромагнитного манганита и полупроводникового сегнетоэлектрика будет одновременно являться ферромагнетиком и сегнетоэлектриком, т.е. сегнетомагнетиком, в котором взаимная связь магнитной и электрической подсистем может привести к увеличению магнитосопротивления. Ранее в работах [1,2] было показано, что в двойной системе ферромагнетик – сегнетоэлектрик ($\text{BaTiO}_3\text{-La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{PbTiO}_3\text{-La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) твердые растворы на основе сегнетоэлектрической фазы с содержанием ферромагнитного компонента не более 28 мол.% являются сегнетомагнетиками с температурой Кюри значительно ниже комнатной. К сожалению, в работах [1-2] электропроводность исследовалась только при комнатной температуре, а диэлектрическая проницаемость измерялась при температурах ниже комнатной. К тому же в качестве сегнетоэлектрической фазы использовался диэлектрик, а не полупроводник с позисторным эффектом. В связи с этим в настоящей работе проведены синтез и исследование температурной зависимости удельной намагниченности насыщения, диэлектрической проницаемости, удельного электросопротивления смесей полупроводникового ферромагнетика $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ и полупроводникового сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($x=0,001; 0,002$), взятых в различных соотношениях и обожженных на воздухе в течение 1-2 часов при определенной температуре.

2. Методика эксперимента

Синтез исходных компонентов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($x=0,001$; $0,002$) проведен керамическим методом. Для получения манганита лантана-стронция использовали La_2O_3 (о.с.ч.), Mn_2O_3 (о.с.ч.) и карбонат стронция (ч.). В качестве исходных реагентов при синтезе полупроводникового сегнетоэлектрика использовали BaTiO_3 (о.с.ч.), TiO_2 (о.с.ч.), PbO (х.ч.), WO_3 (х.ч.). Порошки исходных веществ в рассчитанных количествах смешивали в агатовой ступке в среде этилового спирта. Смесь порошков прессовали в таблетки и обжигали на воздухе при определенной температуре. Первый обжиг при синтезе $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($x=0,001$; $0,002$) проводили при 1173 К в течение 3 часов. После обжига таблетки растирали в порошок в агатовой ступке в среде этилового спирта и затем прессовали таблетки диаметром 10 мм и высотой 2-3 мм. Окончательный обжиг проводили при температуре 1623 К в течение 3 часов. Обжиг таблеток смеси порошков исходных реагентов для синтеза $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ проведен на воздухе при 1463 К в течение 2 часов. После окончательного обжига образцы $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ были однофазными. Удельное электросопротивление полученных $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x$ в интервале температур соответственно 440-500 и 300-330 К увеличивалось в 100 и 4 раза. Максимум на кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости полупроводникового сегнетоэлектрика $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,998}\text{W}_{0,002}\text{O}_3$ отвечал температуре 430 К, которую принимали за температуру Кюри.

Таблетки исходных компонентов $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,999}\text{W}_{0,001}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,998}\text{W}_{0,002}\text{O}_3$ растирали в агатовой ступке и из полученных порошков готовили смеси состава:



Тщательное перемешивание взятых в определенном соотношении порошков $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ и $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($x=0,001$; $0,002$) проводили в агатовой ступке. Из полученных смесей прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1-2 мм, которые затем отжигали на воздухе в течение 1-2 часов при температурах 1173, 1273, 1423, 1523 К. После обжига образцы охлаждались вместе с выключенной печью.

Измерение электросопротивления проводили двухзондовым методом. В качестве электродов использовали сплав In-Ga, который наносили на торцевые поверхности таблетки. Токопроводящие контакты были прижимными и хорошо смачивались смесью In-Ga.

3. Результаты и их обсуждение

При температурах обжига 1173, 1273, 1423 К образцы плохо спекались и на них невозможно было провести температурные измерения электросопротивления и диэлектрической проницаемости. Как показали рентгенофазовый анализ (рис. 1) и измерения температурной зависимости удельной намагниченности насыщения, образцы оставались двухфазными с такими же параметрами кристаллической решетки и магнитной температурой Кюри ферромагнитной фазы манганита, как и исходного компонента $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$.

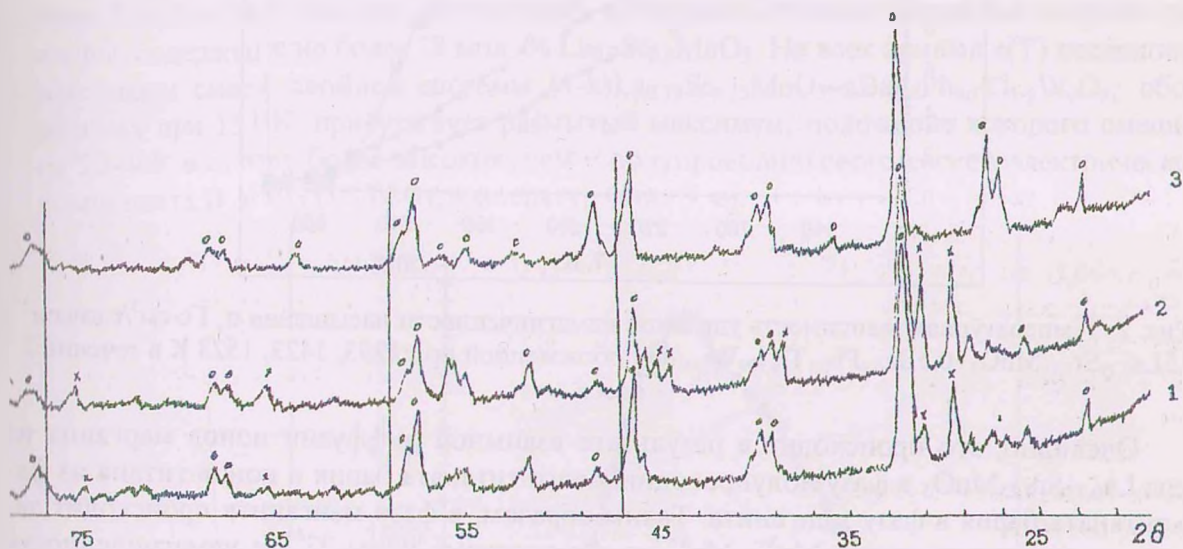


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы в области углов 2θ (39-61) смесей $1-x\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3+x\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,998}\text{W}_{0,002}\text{O}_3$ (1), обожженных в течение 2 часов при 1523К; $x=0,2$ (1); $0,4$ (2); $0,6$ (3); $0,8$ (4); x- для фазы на основе $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,998}\text{W}_{0,002}\text{O}_3$, o- для фазы на основе $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$

Однако сравнение экспериментально полученных кривых температурной зависимости удельной намагниченности обожженных смесей с кривыми, полученными расчетным путем по кривой температурной зависимости удельной намагниченности манганита $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ с учетом его массовой доли в смеси, показывает, что даже при температуре обжига 1173 К происходит твердофазное взаимодействие между ферромагнитной и сегнетоэлектрической фазами. Для всех исследованных смесей рассчитанные кривые расположены выше экспериментальных. Повышение температуры обжига приводит к увеличению такого различия кривых температурной зависимости удельной намагниченности и к более полному протеканию взаимодействия между сегнетоэлектрической и ферромагнитной фазами, имеющими изоморфные кристаллические решетки.

В результате такого взаимодействия намагниченность ферромагнитной фазы манганита уменьшается (рис. 2).

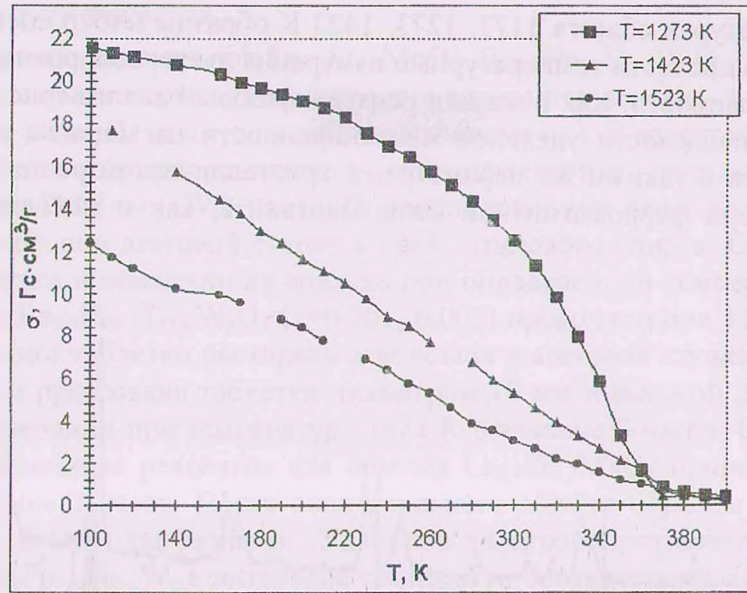


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения σ , Гс-см³/г смеси $0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,999}\text{W}_{0,001}\text{O}_3$, обожженной при 1273, 1423, 1523 К в течение 2 часов

Очевидно, это происходит в результате взаимной диффузии ионов марганца из фазы $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ в фазу полупроводникового титаната бария и ионов титана из фазы титаната бария в фазу манганита. Таким образом, в фазе манганита происходит замещение магнитных ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} на немагнитные ионы Ti^{4+} и намагниченность ферромагнитной фазы уменьшается. В диффузионной зоне концентрация ионов титана меняется от 0 до его содержания в сегнетоэлектрической фазе. Поэтому образцы обожженной смеси имеют некоторую намагниченность вплоть до температуры Кюри 370 К исходного манганита $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$. При полном взаимном растворении фаз смеси $0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5(\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3)$, согласно [2], должна образоваться одна фаза твердого раствора кубической структуры перовскита с магнитной температурой Кюри T_{KM} около 273 К. Для решения поставленной задачи это являлось нежелательным. Поэтому при приготовлении двухфазных смесей использовались порошки сравнительно грубого помола и температуру обжига не поднимали выше 1523 К. Как показал рентгенофазовый анализ обожженных смесей (1-7), обжиг при температуре 1523 К в течение 2 часов не привел к полному взаимному твердофазному растворению компонентов и смеси оставались двухфазными. При этом кристаллическая структура фазы на основе манганита была практически одинаковой для смесей с различным соотношением ферромагнитной и сегнетоэлектрической фаз.

Согласно работе [2], в двойной системе $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3\text{-BaTiO}_3$ твердые растворы, содержащие больше 75 мол. % титаната бария, являются сегнетомагнетиками, но с низкими температурами Кюри. Поэтому следует ожидать, что исследованные нами смеси, содержащие полупроводниковую сегнетоэлектрическую фазу более 50 мол. %, будут обладать свойствами сегнетомагнетика даже при полном взаимном растворении этих фаз.

Результаты исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ (на частоте 1 МГц) смесей двойной системы ферромагнетик – полупроводниковый сегнетоэлектрик $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - x\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_3$ ($x=0,2; 0,4; 0,5;$

0,8; $y=0,001; 0,002$), обожженных на воздухе при 1523К в течение 2 часов, существенно отличаются от данных, приведенных в работе [2] для двойной системы $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3\text{-BaTiO}_3$ (диэлектрик). В работе [2] установлено, что увеличение содержания $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ приводит к существенному понижению сегнетоэлектрической температуры Кюри. Например, максимум на кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости у образца, содержащего 5 мол.% $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, расположен уже при температуре ≈ 93 К, а у образца, содержащего 38 мол.% этого ферромагнетика, он вообще отсутствует. По этой причине в работе [2] делается вывод, что в двойной системе $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3\text{-BaTiO}_3$ (диэлектрик) сегнетомагнетиками являются твердые растворы, содержащие не более 18 мол. % $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. На всех кривых $\epsilon(T)$ исследованных нами смеси двойной системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3\text{-}x\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_3$, обожженных при 1523 К, присутствует размытый максимум, положение которого смещено на 20-40К в сторону более высоких, чем у полупроводникового сегнетоэлектрического компонента $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_3$, температур (рис. 3, а).

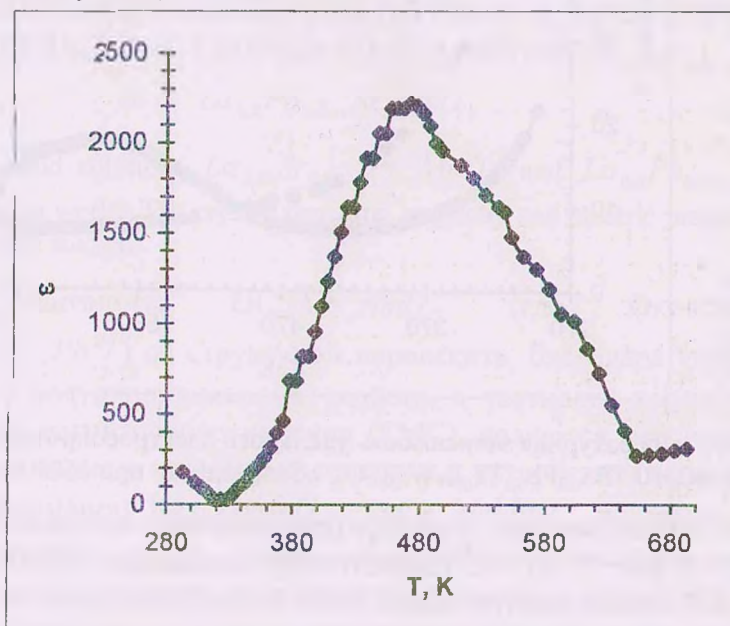


Рис. 3, Температурная зависимость диэлектрической проницаемости смеси $0,5\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,998}\text{W}_{0,002}\text{O}_3$, обожженной при 1523 К в течение 2 часов (частота 1 МГц)

С учетом того факта, что эти же твердые растворы являются ферромагнитными даже при комнатной температуре и в них проявляются также и сегнетоэлектрические свойства, следовательно, они являются сегнетомагнетиками. Следует отметить, что максимальная величина диэлектрической проницаемости у всех образцов, исследованных нами, была приблизительно такой же, как и в работе [2] для твердого раствора, содержащего 95 мол. % BaTiO_3 и чистых компонентов $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,998}\text{W}_{0,002}\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,97}\text{W}_{0,003}\text{O}_3$, но значительно меньше, чем у компонента $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,999}\text{W}_{0,001}\text{O}_3$.

Исходные компоненты $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,999}\text{W}_{0,001}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,998}\text{W}_{0,002}\text{O}_3$ были полупроводниками, и их удельное электросопротивление при 20°C (ρ_{20}) равнялось соответственно 52, 1500, 3000 Ом·см. Исследованные в рабо-

786.361

те смеси этих веществ, обожженные в течение 2 часов при 1523 К, также являлись полупроводниками, удельное электросопротивление ρ_{20} которых было в несколько раз меньше, чем у исходной полупроводниковой сегнетоэлектрической фазы, и приблизительно на порядок меньше, чем в работе [2] для твердых растворов двойной системы $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3\text{-BaTiO}_3$ (диэлектрик). На рис. 3,б приведены кривые изменения удельного электросопротивления некоторых смесей, обожженных при 1523 К, при их нагревании и последующем охлаждении.

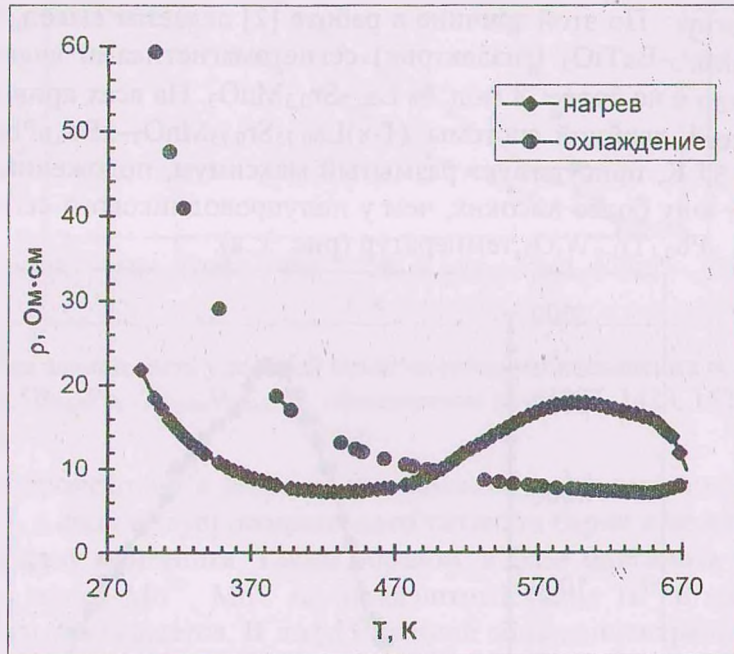


Рис. 3, б. Температурная зависимость удельного электросопротивления смеси $0,8\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3+0,2\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{0,998}\text{W}_{0,002}\text{O}_3$, обожженной при 1523 К в течение 2 часов

На кривых нагревания ряда образцов присутствовал небольшой пик, отвечающий температуре $\approx 570\text{K}$ (рис. 3, б), что соответствует положению максимума позисторного эффекта исходной сегнетоэлектрической фазы и приблизительно на 100К ниже температуры положения максимума на кривой $\epsilon(T)$. Однако на кривых охлаждения этот пик отсутствует.

4. Заключение

Проведен синтез ферромагнитного манганита лантана-стронция $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ с температурой Кюри 370 К и полупроводникового титаната бария $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($x=0,001; 0,002$). Исследованы влияние температуры обжига на фазовый состав, температурная зависимость намагниченности насыщения, диэлектрической проницаемости, электросопротивления, магнитосопротивления смесей с различным соотношением этих сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. Показано, что в квазидвойной системе $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3\text{-Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ частичное взаимное растворение исходных компонентов не приводит к изменению точки Кюри ферромагнитной фазы и на 20-40 К повышает температуру Кюри сегнетоэлектрической фазы. Это позволяет сделать вывод, что в таком двухфазном материале в широком интервале температур, включая комнатную, наблюдается одновременно и магнитное, и электрическое упорядочение, т.е. он является полупроводниковым сегнетомагнетиком.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект №Ф98-066).

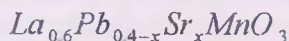
ЛИТЕРАТУРА

1. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н. Рентгенографические, электрические и магнитные исследования систем сегнетоэлектрик - ферромагнетик// Кристаллография. 1966. Т. 11. Вып. 5. С. 731-735.
2. 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.

УДК 546.814+539.23

А.В. Березняцкий, мл.н.с.; Л.А. Башкиров, профессор

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$ И



The new solid solutions $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$ and $La_{0,6}Pb_{0,4-x}Sr_xMnO_3$ was obtained in this work. The crystal structure, magnetic and electric properties of this solid solutions were studied.

Введение. Манганиты $Ln_{1-x}Me_xMnO_3$ (где $Ln \rightarrow La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}; Me \rightarrow Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}$) со структурой перовскита, благодаря уникальному сочетанию магнитных и полупроводниковых свойств, в частности характерного для них эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС), являются перспективными материалами для использования в магнитных сенсорах и устройствах записи, преобразования и хранения информации. Как $LnMnO_3$, так и $MeMnO_3$ являются антиферромагнитными диэлектриками, в то время как твердые растворы на их основе $Ln_{1-x}Me_xMnO_3$ с $x = 0,2 - 0,4$ при температурах, близких к комнатной, представляют собой вырожденные ферромагнитные полупроводники [1]. Большинство современных исследований направлено на выяснение природы гигантской величины магнитосопротивления и расширение круга составов твердых растворов, обладающих большой величиной этого эффекта и температурой Кюри выше комнатной. Ранее проводились синтез и исследования в основном бинарных твердых растворов, одним из компонентов которых является манганит лантана или редкоземельного элемента, а другим компонентом служит манганит одного из щелочноземельных элементов. В данной работе в состав твердых растворов на основе манганита лантана вводились одновременно ионы стронция и свинца ($La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$ ($x=0, (0,05), 0,25$) и $La_{0,6}Pb_{0,4-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0, (0,1), 0,4$)), причем крайние составы ($La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ и $La_{0,6}Pb_{0,4}MnO_3$) представляли собой бинарные твердые растворы с максимальными для данных замещающих ионов температурами фазовых переходов [2,3].

Экспериментальная часть. Синтез образцов твердых растворов $La_{0,75}Sr_{0,25-x}Pb_xMnO_3$ и $La_{0,6}Pb_{0,4-x}Sr_xMnO_3$ проводили по керамической технологии