

УДК 541.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОМАГНЕТИКА В КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЕ



© 2002 г. Л. А. Башкиров, О. А. Чеботарь, И. М. Жарский, Н. Я. Шишкин, Г. С. Петров,  
Е. М. Некрашевич, Т. К. Соловых, А. И. Акимов

*Белорусский государственный технологический университет, Минск*

Поступила в редакцию 17.07.2001 г.

Проведен синтез полупроводникового сегнетоэлектрика титаната-станната бария  $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ , обладающего в интервале температур 350–450 К позисторным эффектом, при котором электросопротивление изменялось в 1000 раз. Синтезирован ферромагнитный манганит лантана-стронция  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$  с температурой Кюри 370 К, превышающей на 20 К температуру фазового перехода металл-полупроводник, при котором электросопротивление возрастало в 2,5 раза. Показано, что при спекании смеси полученных порошков образуется материал, состоящий из твердых растворов на основе как  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ , так и  $\text{Ba}_{0,999}\text{Ce}_{0,001}\text{Ti}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ . Этот материал при комнатной температуре проявлял и сегнетоэлектрические, и ферромагнитные свойства, а величина магнитосопротивления  $\delta$  составляла 18% при 100 К и напряженности магнитного поля 0,95 Тл.

### ВВЕДЕНИЕ

Вещества, в которых сочетаются свойства сегнетоэлектриков (или антисегнетоэлектриков) и ферромагнетиков (или антиферромагнетиков), называются сегнетомагнетиками [1, 2]. В сегнетомагнетиках диэлектрические, магнитные и другие свойства взаимосвязаны. В настоящее время разработаны принципиально новые устройства, в которых электрическое поле используется для управления магнитными параметрами, а магнитное – для управления электрическими параметрами. Из  $\approx 70$  известных сегнетомагнитных соединений примерно половина обладает структурой перовскита.

Исследование систем ферромагнетик–сегнетоэлектрик ( $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3\text{--PbTiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3\text{--BaTiO}_3$ ), проведенное в [3–5], показало, что при растворении ферромагнетика  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  в сегнетоэлектрической фазе ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ) и сегнетоэлектрика ( $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ) в ферромагнетике  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  образуются твердые растворы, являющиеся одновременно и сегнетоэлектриками, и ферромагнетиками с температурами Кюри ( $T_C$ ) значительно ниже комнатных. В [3–5] в качестве сегнетоэлектрического компонента взят диэлектрик  $\text{BaTiO}_3$  и электропроводность измерялась только при комнатной температуре. Однако известно, что частичное гетеровалентное замещение ионов бария или титана в  $\text{BaTiO}_3$  ионами других металлов приводит к резкому росту электросопротивления вблизи  $T_C$ , получившему название позисторного эффекта [6].

На температурной зависимости удельного электросопротивления высокопроводящих ферро-

магнитных твердых растворов манганитов вблизи  $T_C$  также наблюдается фазовый переход металл–полупроводник. Внешнее магнитное поле уменьшает величину электросопротивления в области этого перехода, что приводит к отрицательному магнитосопротивлению  $\delta = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$  где  $\rho(0)$ ,  $\rho(H)$  – удельное электросопротивление соответственно в отсутствие магнитного поля и в поле с напряженностью  $H$ . 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 [6]. Нами сделано предположение, что если удастся создать на базе этих соединений, обладающих кристаллической структурой типа перовскита, композит или однородный материал, у которого магнитная и электрическая подсистемы будут взаимосвязаны, то его магниторезистивный эффект 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 материала, полученного из 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.

## 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. В качестве исходных компонентов использовали:  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ . Смешение компонентов в рассчитанных количествах проводили в агатовой ступке в среде этанола. Полученный порошок прессовали в таблетки. В качестве связующего использовали 10%-ный раствор поливинилового спирта (ПВС). Образцы подвергали вначале медленному нагреву на воздухе до 670 К с выдержкой при этой температуре 30 мин для полного удаления ПВС, а затем нагревали до требуемой температуры. Таблетки манганита лантана обжигали на воздухе при 1460 К 2.5 ч, таблетки титаната-станната бария при 1620 К 2 ч. Охлаждение образцов проводили 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 прессовали таблетки диаметром 10 и высотой 2–3 мм, используя в качестве связующего 10 %-ный раствор ПВС. Образцы обжигали на воздухе при 1520 К в течение 1 ч, соблюдая такие же режимы нагревания и охлаждения, как и при синтезе исходных веществ.

Рентгенофазовый анализ образцов  $\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ , а также 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 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Измерение удельного электросопротивления ( $\rho$ ) осуществляли двухзондовым методом на постоянном токе в интервале 290–670 К с использованием нанесенных контактов из смеси In–Ga, к которым присоединяли прижимные платиновые электроды. Диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ) измеряли на частоте 1 МГц с помощью измерителя

емкости Е7-12 в интервале 290–670 К. Удельную намагниченность насыщения ( $\sigma$ ) определяли методом Фарадея в интервале 100–400 К. Измерение магнитосопротивления ( $\delta$ ) проводили в магнитном поле напряженностью 0.95 Тл в интервале 100–290 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгенограмм исходной смеси  $0.5\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 + 0.5\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$  (рис. 1, кривая 1) и обожженной при 1520 К в течение 1 ч (рис. 1, кривая 2) показывает, что рефлексы смеси после обжига расположены между рефлексами исходных компонентов, т.е. между изоморфными сегнетоэлектрической и ферромагнитной фазами происходит твердофазное взаимодействие. При этом рентгеновские линии исходных веществ были узкими, а линии продуктов взаимодействия стали широкими. В результате взаимной диффузии катионов отражения сегнетоэлектрической фазы смещаются в сторону больших углов (параметры кристаллической решетки этой фазы уменьшаются от  $a = 3.943 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.937 \text{ \AA}$ , до  $a = 3.837 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.712 \text{ \AA}$ ), а отражения ферромагнитной фазы смещаются в сторону меньших углов (параметры  $a$  и  $b$  кристаллической решетки увеличиваются от  $a = 5.469 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.521 \text{ \AA}$ , до  $a = 5.612 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.866 \text{ \AA}$ , параметр  $c$  уменьшается от 7.757 до 7.745  $\text{ \AA}$ ). Такое смещение рентгеновских линий исходных фаз навстречу друг другу приводит к их слиянию в одну широкую линию, на которой все же фиксируются максимумы и от сегнетоэлектрической, и от ферромагнитной фаз. Это показывает, что взаимодействие исходных компонентов привело к взаимному растворению сегнетоэлектрической и ферромагнитной фаз с образованием неоднородных по составу твердых растворов (на основе как сегнетоэлектрической, так и ферромагнитной фаз).

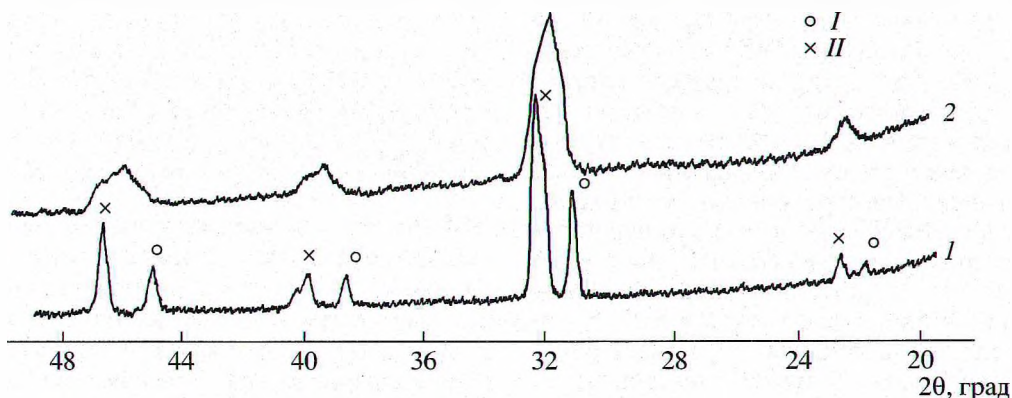


Рис. 1. Дифрактограммы смеси состава  $0.5\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 + 0.5\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$  до (1) и после обжига (2) (I – фаза  $\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ , II – фаза  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ ).

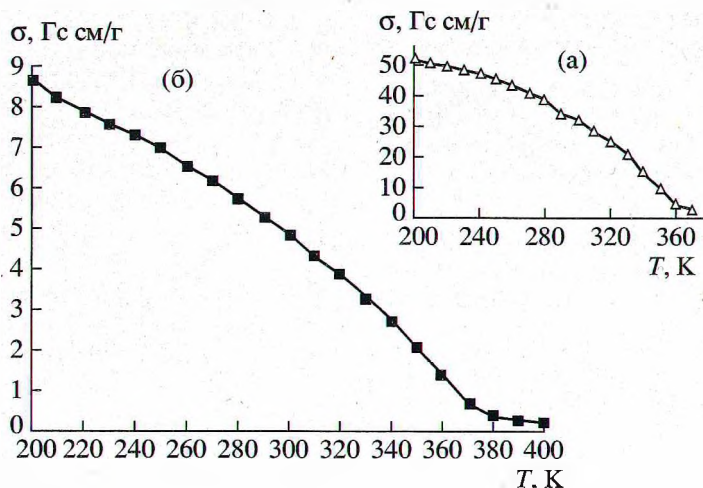


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  (а) и смеси  $0.5\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 + 0.5\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$  после обжига (б).

Однако если такая неоднородность по составу хорошо прослеживается на рентгенограммах, то она не проявляется на температурной зависимости удельной намагниченности насыщения  $\sigma$  (рис. 2). На этой кривой  $T_C = 370$  К, т.е. отвечает температуре Кюри исходного манганита  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ . Однако  $\sigma$  при 200 К продукта взаимодействия в несколько раз меньше, чем  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ , что связано с частичным замещением магнитных ионов марганца немагнитными ионами титана. При отсутствии «хвоста» намагниченности при  $T > T_C$  обычно связывают с наличием в образце областей с более высокой температурой Кюри по сравнению с основной массой вещества. У твердых растворов на основе манганита лантана  $T_C \leq 370$  К, а замещение марганца на титан должно приводить к уменьшению температуры Кюри. Поэтому неоднородный материал содержит области с  $T_C < 370$  К, что не оказывает сильного влияния на ход температурной зависимости удельной намагниченности насыщения.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в интервале 290–670 К после обжига смеси имеет размытый максимум при  $\approx 470$  К (рис. 3). Наличие максимума на кривой  $\epsilon(T)$  показывает, что одна из фаз, образовавшихся при взаимодействии  $\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ , является сегнетоэлектрической с  $T_C = 470$  К. Таким образом, продукт твердофазного взаимодействия двух фаз со структурой перовскита является одновременно и сегнетоэлектриком, и ферромагнетиком (ферромагнитная  $T_C = 370$  К, сегнетоэлектрическая  $T_C = 470$  К).

На рис. 4 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления  $\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$  и обожженной смеси  $0.5\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 + 0.5\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$  в

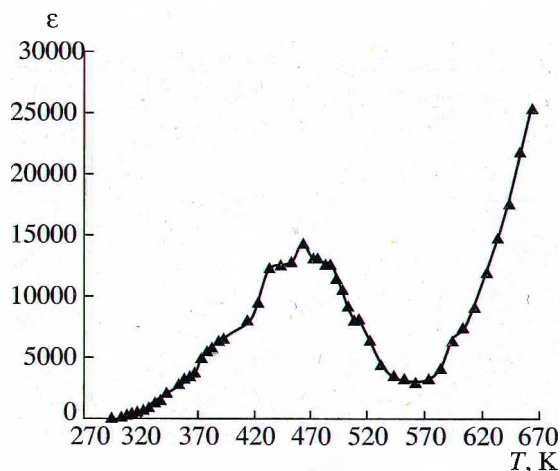


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости смеси  $0.5\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 + 0.5\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$  после обжига (частота 1 МГц).

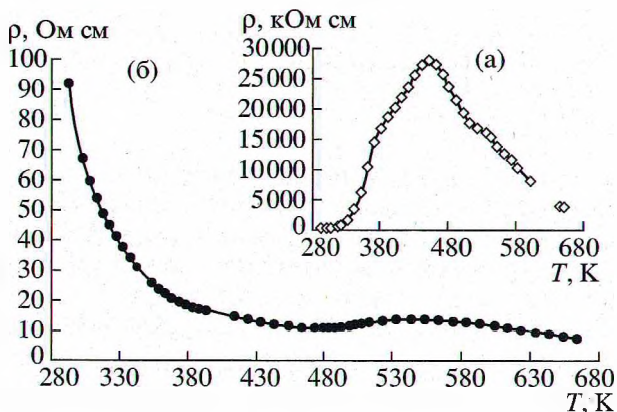


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$  (а), смеси  $0.5\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 + 0.5\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$  после обжига (б).

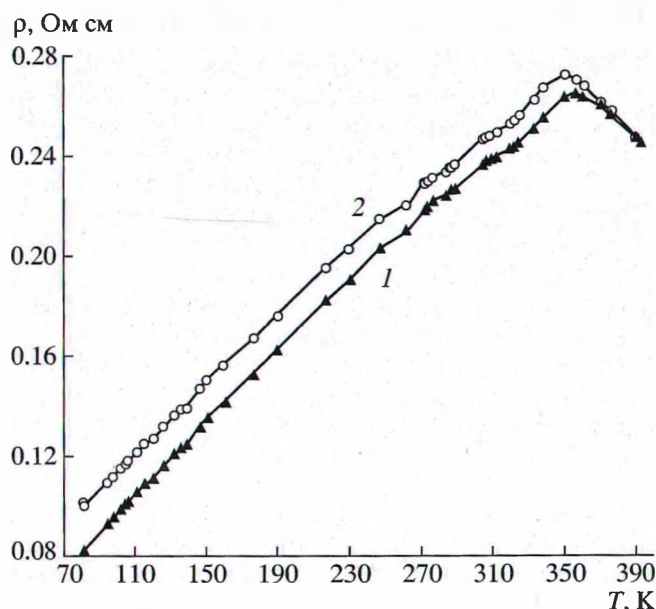


Рис. 5. Температурные зависимости электросопротивления  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  в магнитном поле (1) и в его отсутствие (2).

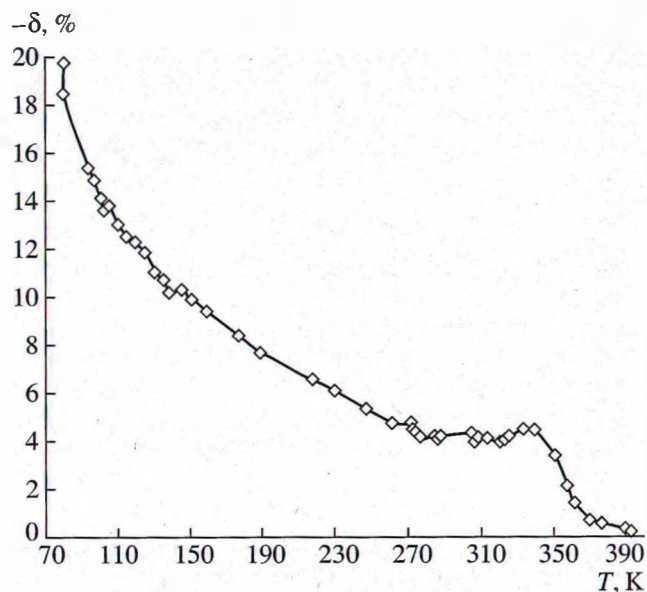


Рис. 6. Температурная зависимость магнитосопротивления  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ .

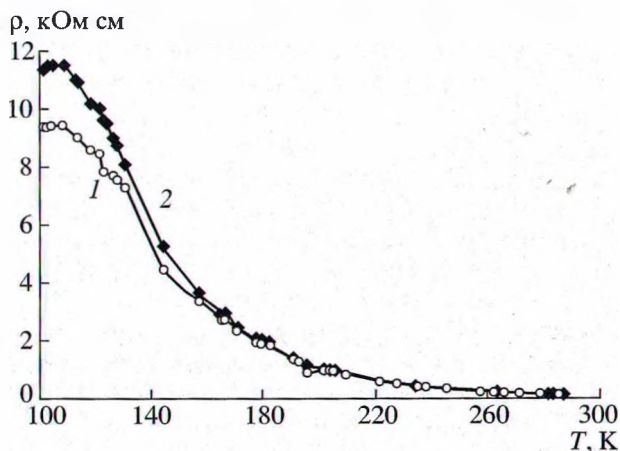


Рис. 7. Температурные зависимости электросопротивления обожженной смеси  $0.5\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 + 0.5\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$  в магнитном поле (1) и в его отсутствие (2).

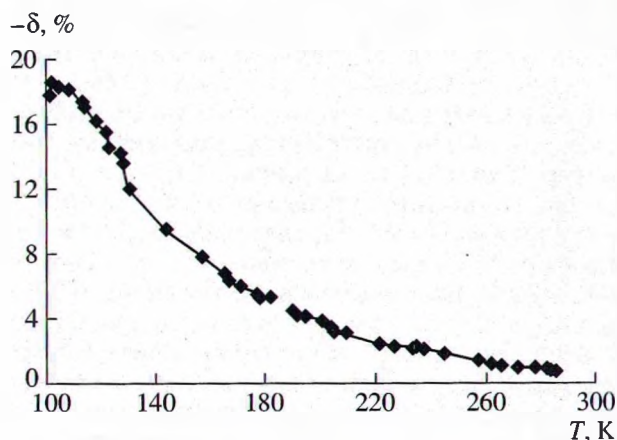


Рис. 8. Температурная зависимость магнитосопротивления обожженной смеси  $0.5\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 + 0.5\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ .

интервале 290–670 К. Видно, что позисторный эффект, наблюдаемый у титаната-станната Ва-Се, при котором электросопротивление увеличивается на три порядка в интервале 350–450 К, практически отсутствует в обожженной смеси  $0.5\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3 + 0.5\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ .

На рис. 5 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления исходного  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  в отсутствие магнитного поля и в поле напряженностью 0.95 Тл. Температурная зависимость магнитосопротивления  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  приведена на рис. 6. Из рис. 5 видно, что в интервале 100–290 К сопротивление  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  увели-

чивается, что свидетельствует о металлическом характере проводимости. В этом же интервале температур зависимость электросопротивления обожженной смеси  $0.5\text{Ba}_{0.999}\text{Ce}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3 + 0.5\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  носит полупроводниковый характер (рис. 7) и магнитосопротивление с понижением температуры увеличивается, достигая максимальной величины 18% при  $\approx 100$  К в магнитном поле напряженностью 0.95 Тл (рис. 8).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что материал, образовавшийся в результате обжига на воздухе при 1520 К в тече-

ние 1 ч смеси порошков полупроводникового ферромагнетика  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  и полупроводникового сегнетоэлектрика  $\text{Ba}_{0.999}\text{Sr}_{0.001}\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ , является полупроводниковым сегнетомагнетиком, ферромагнитная и сегнетоэлектрическая температуры Кюри которого соответственно равны 370 и 470 К, а измеренная величина магнитосопротивления в магнитном поле 0.95 Тл при 100 К составляет 18%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф98-066).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сегнетомагнитные вещества. Сб. трудов / Под ред. Веневцева Ю.Н., Любимова В.Н. М.: Наука, 1990. 189 с.
2. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетоэлектрики. М.: Наука, 1982. 224 с.
3. Томащпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н. Рентгенографические, электрические и магнитные исследования систем сегнетоэлектрик-ферромагнетик // Кристаллография. 1966. Т. 11. № 5. С. 731-735.
4. Томащпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н., Безноздрев В.Н. Сегнетомагнетизм в системах сегнетоэлектрик-ферромагнетик // ФТТ. 1965. Т. 7. № 9. С. 2763-2767.
5. Томащпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н., Безноздрев В.Н., Камлинский А.И. Электронный спиновый резонанс в области фазовых переходов у некоторых сегнетомагнитных твердых растворов // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. № 1. С. 101-102.
6. Полупроводники на основе титаната бария / Под ред. Окадзаки К. М.: Энергоиздат, 1982. 327 с.