

05

Влияние температуры спекания керамических манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ на размер зерна, магнитные и электрические свойства

© Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко

Донецкий физико-технический институт НАН Украины,
Донецк, Украина

E-mail: gencer47@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2012 г.)

Исследовано влияние температуры спекания от 1070 до 1670 К на размер зерна, его структуру, магнитные и резистивные свойства керамических образцов манганитов лантана $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$. Показано, что увеличение температуры спекания до 1270 К приводит к незначительному росту зерна, повышению плотности, увеличению ферромагнитной фазы в зерне и росту колоссального магнитосопротивления. Обнаружено, что спекание керамики при температуре выше 1470 К приводит к резкому увеличению размера зерна, которое одновременно с этим приобретает слоистую структуру. Установлено, что рост зерна при этих температурах сопровождается выделением марганца на границах зерен и, возможно, слоев внутри зерен. Рост температуры спекания сопровождается появлением магнитно-фазовой неоднородности, снижением температуры Кюри и величины эффекта колоссального магнитосопротивления.

Интенсивное изучение манганитов редких земель со структурой перовскита обусловлено тем, что эти материалы характеризуются сильным взаимодействием электронной и спиновой подсистем с кристаллической решеткой, что приводит к появлению эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС), наблюдаемого вблизи температуры перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Хотя природа КМС до сих пор окончательно не установлена, эти материалы находят широкое практическое применение в качестве записывающих и считывающих головок, твердых электролитов топливных ячеек, катализаторов химических реакций и высокочувствительных датчиков магнитного поля.

Эффект КМС изучался на монокристаллических [1], пленочных [2], наноструктурных [3] и керамических [4,5] образцах. Керамические манганиты — наиболее инте-

ресный объект исследования, поскольку керамическая технология позволяет при необходимости сделать изделие любой формы и практически любого размера. Кроме того, керамическая технология позволяет достаточно легко управлять размером зерна. Размер зерна, определяемый, как правило, температурой спекания, является важным параметром и должен участвовать в формировании свойств манганитов. До недавнего времени влияние температуры спекания и соответственно структуры керамики на физические свойства практически не изучалось. В последние несколько лет появились единичные работы, посвященные этой проблеме [4–11], однако приведенные результаты пока не дают возможности однозначно установить влияние структуры керамики на ее магнитные и электрические свойства. В работах [4,5] описана процедура разделения различных

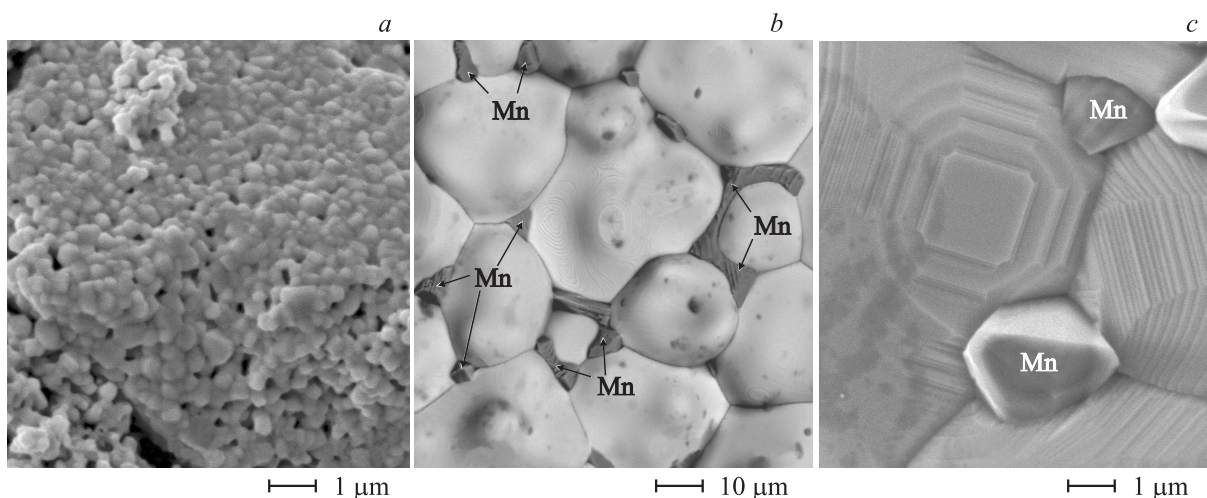


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности керамик манганита лантана $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, спеченных при 1270 (a) и 1670 К (b, c).

вкладов в общее магнитосопротивление керамики и показано, что рост КМС вблизи температуры Кюри обусловлен механизмом двойного обмена, а с понижением температуры повышается вклад спин-порядкованного туннелирования носителей заряда через границу зерна. Поэтому детальное исследование роли границы и размера зерна, вероятно, поможет точнее определить природу эффекта КМС, а также позволит управлять свойствами манганитов.

Настоящая работа посвящена изложению результатов исследования влияния температуры спекания от 1070 до 1670 К на размер и структуру зерна, магнитные и резистивные свойства керамических манганитов лантана состава $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$.

Для изготовления керамических образцов использовался нанопорошок манганита $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ со средним размером кристаллитов 5–8 нм, полученный в Отделе технической керамики ДонФТИ НАН Украины по оригинальной методике [12]. Из порошка получали заготовки путем компактирования холодным изостатическим прессованием под давлением 1 ГПа. Затем полученные образцы спекались при температурах 1070, 1170, 1270, 1470, 1570 и 1670 К в течение 3 ч в атмосфере воздуха. Рентгенофазовый анализ керамических образцов, который проводился на установке ДРОН-3 в $\text{CoK}\alpha$ -излучении, показал однофазную искаженную перовскитовую структуру. Определение размера и поэлементный анализ зерна проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6490LV.

Для изучения эффекта КМС проводилось измерение сопротивления образцов по четырехконтактному методу в магнитных полях $H = 0$ и 5 кОе в температурном интервале 77–320 К, магнитосопротивление вычислялось по формуле $\text{MR} = (R_H - R_0)/R_0$. Дифференциальная магнитная восприимчивость измерялась на частоте 600 Нз в переменных магнитных полях порядка 0.1 Ое.

Исследование микроструктуры керамических образцов, выявляемой методом термического травления, показало, что увеличение температуры спекания до 1270 К сопровождается незначительным ростом зерна ($\sim 0.3 \mu\text{m}$) (рис. 1, *a*). Дальнейшее повышение температуры спекания до 1670 К существенно изменило картину (рис. 1, *b*): наблюдается значительное увеличение размера зерна (до $50 \mu\text{m}$) и изменение его структуры. Крупные зерна имеют сложную слоистую структуру, и на границах зерен наблюдается большое скопление марганца (рис. 1, *c*). Поэлементный анализ данных образцов показал, что первоначально соотношение элементов La:Mn соответствовало 0.7:1.3, а с повышением температуры спекания от 1370 К до 1670 К в зерне это соотношение стремится к 1:1, так как избыточный марганец выходит на границы зерна. Наблюдаемое поведение зерна и его внутренней структуры позволяет сделать вывод, что спекание в этом температурном интервале контролируется механизмом испарения и конденсации (как при росте кристаллов из паровой фазы [13]). Этот

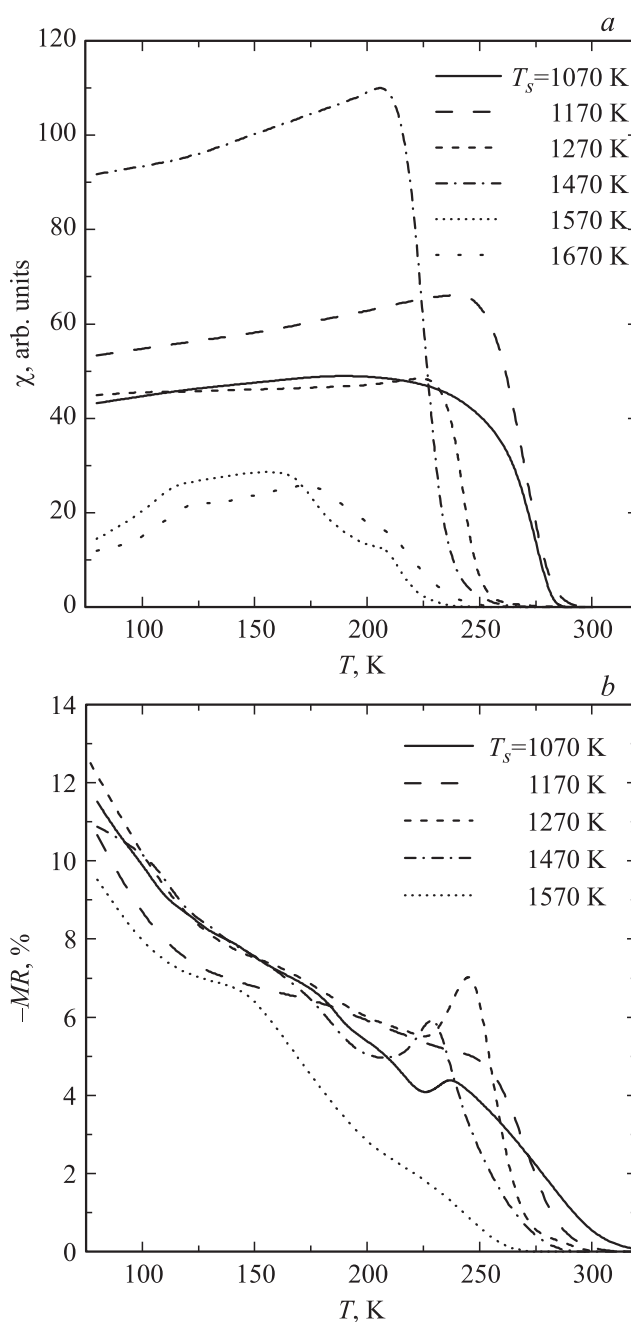


Рис. 2. Температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости χ (*a*) и эффекта КМС MR (*b*) для образцов манганита, спеченных при различных температурах.

механизм в исследуемых материалах реализуется путем послойного роста зерна, при котором между слоями, возможно, выпадает избыточный марганец (иначе термическое травление не выявило бы слои в зерне).

На рис. 2 представлены температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости χ и эффекта КМС образцов манганита, спеченных при различных температурах. Как видно из рис. 2, *a*, увеличение температуры спекания до 1470 К приводит к

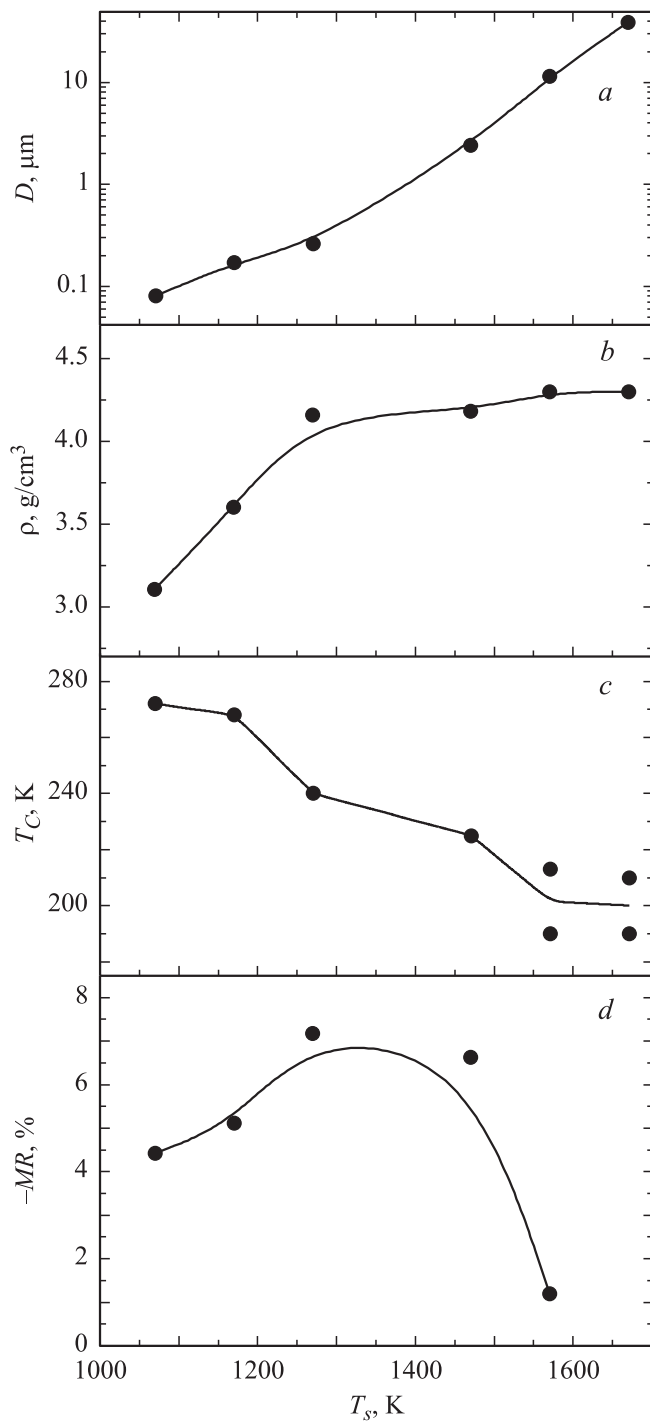


Рис. 3. Зависимости среднего размера зерна D (a), плотности ρ (b), температуры Кюри T_C (c) и пика КМС MR (d) от температуры спекания T_s для керамических образцов марганита.

снижению температуры фазового перехода T_C , сужению области перехода и увеличению доли ферромагнитной фазы. Этот факт свидетельствует о том, что с ростом температуры спекания увеличиваются объем ферромагнитной фазы и магнитная однородность в зерне керамики. Однако в образце, спеченном при $T_s = 1570$ К,

регистрируется резкое снижение доли ферромагнитной фазы, наблюдается несколько перегибов на экспериментальной кривой и их размытость. Возможно, это связано с магнитной неоднородностью данного образца, т.е. с сосуществованием нескольких ферромагнитных фаз, вызванным снижением концентрации Mn^{4+} [14].

Изменение температуры спекания также существенно повлияло на эффект КМС. Из рис. 2, b видно, что величина пика КМС растет с увеличением температуры спекания T_s и достигает максимального значения 7.2% при T_C в образце, спеченном при $T_s = 1270$ К. Дальнейшее повышение температуры спекания приводит к снижению пика КМС вплоть до его исчезновения, что, вероятно, связано с появлением магнитной неоднородности зерен и уменьшением вклада двойного обмена [5].

Обобщенные структурные, магнитные и резистивные характеристики полученных керамических образцов в зависимости от температуры спекания представлены на рис. 3. Приведенные на рис. 3 результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. С ростом температуры происходит немонотонный рост зерна и плотности керамики. В интервале 1070–1370 К размер зерна увеличивается незначительно, а дальнейшее повышение температуры спекания до 1670 К увеличивает зерно практически на два порядка, при этом кардинально меняется структура зерна, оно становится слоистым. Такой интенсивный рост зерна и появление в нем внутренней слоистой структуры при незначительном уплотнении свидетельствуют о том, что в этом температурном интервале спекание контролировалось механизмами испарения и конденсации и послойного роста зерна [13].

2. Рост зерна при спекании в интервале 1470–1670 К при сохранении фазового состава сопровождается выделением марганца на границах зерна и, возможно, между слоями внутри зерна. Выход марганца на границы зерна и слоев приводит к тому, что его становится меньше в зерне, что, как известно [15], приводит к снижению T_C .

3. Рост КМС в керамике, полученной в интервале 1070–1370 К, вероятно, обусловлен повышением плотности и увеличением объемной доли ферромагнитной фазы, а его снижение при увеличении температуры спекания до 1670 К можно связать с магнитной неоднородностью крупного зерна керамики и уменьшением вклада двойного обмена.

Список литературы

- [1] А.И. Абрамович, А.В. Мичурин. ФТТ **42**, 2052 (2000).
- [2] Ю.А. Бойков, Т. Клаасон. ФТТ **47**, 274 (2005).
- [3] Z. Zhang, R. Ranjith, B.T. Xie, L. You, L.M. Wong, S.J. Wang, J.L. Wang, W. Prellier, Y.G. Zhao, T. Wu. Appl. Phys. Lett. **96**, 222 501 (2010).
- [4] А.Г. Газматов, А.Б. Баталов. ФТТ **54**, 66 (2012).
- [5] А.Г. Газматов, А.Б. Баталов, Л.Н. Ханов, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков, А.Р. Кауль. ФТТ **54**, 576 (2012).

- [6] J. Yang, B. Zhao, R. Zhang, Y. Ma, Z. Sheng, W. Song, Y. Sun. *Solid State Commun.* **132**, 83 (2004).
- [7] Y. Kalyana Lakshmi, P. Venugopal Reddy. *J. Alloys Comp.* **470**, 67 (2009).
- [8] K.L. Liua, C.Y. Lia, D.Y. Wua, Y.Q. Wanga. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **56**, 30 602 (2011).
- [9] A. Jemat, L.S. Ewe, K.P. Lim, R. Abd-Shukor. *UECCT* **2**, 19 (2011).
- [10] T.R.N. Kutty, J. Philip. *Mater. Res. Bull.* **37**, 33 (2002).
- [11] S. Das, P. Chowdhury, T.K. Gundu Rao, D. Das, D. Bahadur. *Solid State Commun.* **121**, 691 (2002).
- [12] С. Ю. Прилипко, В.М. Тимченко, Г.Я. Акимов, В.И. Ткач. *Порошковая металлургия* 5/6, 26 (2008).
- [13] А.А. Чернов. *УФН* **73**, 277 (1961).
- [14] Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, А.И. Линник, В.Т. Довгий, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **53**, 899 (2011).
- [15] В.П. Дьяконов, В.П. Пашенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак. *ФТТ* **45**, 870 (2003).