

05

## Свойства керамического манганита $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ), спеченного при температуре $1500^\circ\text{C}$

© Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, А.В. Жебель, Ю.Ф. Ревенко

Донецкий физико-технический институт НАН Украины,  
Донецк, Украина

E-mail: gencer47@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2013 г.)

Впервые показано, что структура керамики состава  $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ), спеченной при  $1500^\circ\text{C}$ , существенно зависит от количества сверхстехиометрического Mn. Установлено, что по мере увеличения  $x$  от 0 до 0.2 средний размер зерна возрастает от 10 до  $> 100 \mu\text{m}$ . Обнаружено, что зерна керамических образцов, спеченных из порошков с избыточным Mn, имеют внутреннюю наноразмерную слоистую структуру. Выявлена корреляция между размером, структурой зерна и магниторезистивными свойствами.

Интерес к исследованию манганитов лантана с перовскитоподобной структурой, прежде всего, связан с наблюдаемым в них колоссальным магниторезистивным эффектом (КМС) [1] при температурах, близких к комнатной, что является перспективным в их практическом применении в качестве высокочувствительных датчиков магнитного поля, катализаторов химических реакций и др. Для выяснения природы КМС было проведено множество исследований монокристаллических [2], пленочных [3], нанокристаллических [4] и керамических [5] манганитов. Последние представляют большой интерес в связи с присутствием в них границы зерна, что приводит к появлению КМС в широком температурном интервале [6]. Кроме того, установлена зависимость КМС от размера зерна, который, как правило, контролируется температурой и временем спекания [7,8]. Помимо размера зерна на магниторезистивные свойства существенно влияет введение новых легирующих элементов. В работе [9] показано, что в системе  $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  введение сверхстехиометрического марганца до  $x = 0.2$  приводит к увеличению пика КМС и при этом температура пика практически не изменяется. К сожалению, авторами не были проведены исследования микроструктуры и размера зерна керамики при различном содержании избыточного марганца. Именно микроструктура (размер зерна, плотность) является одним из основных факторов, влияющих на свойства керамики [10]. Поэтому изучение влияния температуры спекания и избыточного марганца на микроструктуру манганитовой керамики и ее свойства является актуальным и позволяет получить новые знания, необходимые для понимания физической природы КМС.

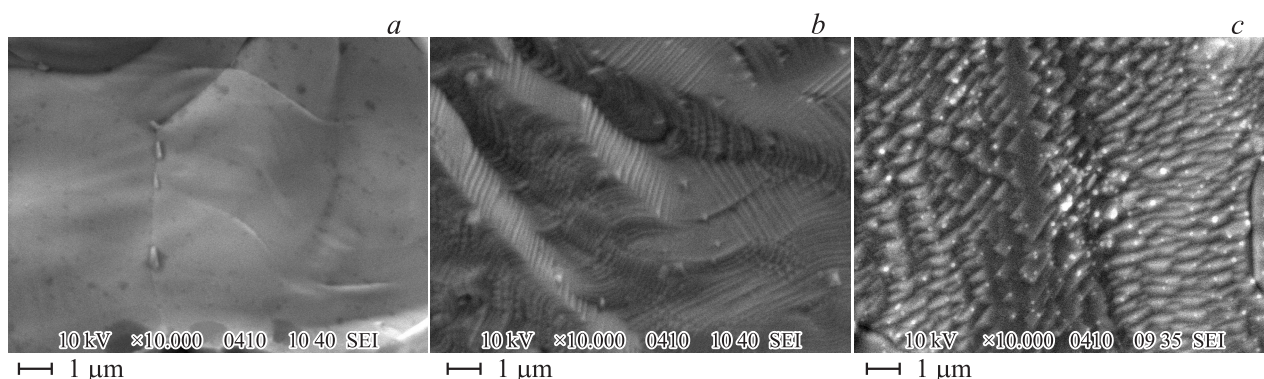
Ранее на керамике состава  $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$  [11] было показано, что спекание при температурах  $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$  приводит к резкому росту зерна без значительного уплотнения, а также к выделению избыточного марганца на границе зерна. Было обнаружено, что крупное зерно керамики, спеченной при  $1400^\circ\text{C}$ , имеет сложную слоистую структуру. Появление такой микроструктуры зерна

керамики кардинально изменило ее свойства: возникла магнитная неоднородность зерен, снизилась температура Кюри  $T_C$  и уменьшился пик КМС вплоть до его исчезновения в керамике, спеченной при  $1400^\circ\text{C}$ .

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния сверхстехиометрического марганца на микроструктуру и магниторезистивные свойства керамики состава  $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ), спеченной при температуре  $1500^\circ\text{C}$ .

Керамические образцы были изготовлены из нанокристаллических порошков манганита с различным содержанием избыточного марганца. Однофазные нанопорошки были получены по уникальной методике, разработанной в ДонФТИ НАНУ в отделе технической керамики [12,13]. Для получения керамики порошки компактировались в заготовки с помощью холодного изостатического прессования давлением 1 GPa и спекались в атмосфере воздуха в два этапа: при  $1000^\circ\text{C}$  в течение пяти часов и при  $1500^\circ\text{C}$  в течение двух часов в режиме медленных нагрева и охлаждения ( $100^\circ\text{C/h}$ ). Для восстановления кислородной стехиометрии все образцы отжигались на воздухе при температуре  $300^\circ\text{C}$  в течение 5–6 h. Микроструктура керамики исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6490LV. Для выявления внутренней микроструктуры зерна образцы раскалывались, поверхности сколов термически травились при  $1000^\circ\text{C}$  в течение трех часов. Дифференциальная магнитная восприимчивость  $\chi_{ac}$  измерялась на вибрационном магнитометре в переменном магнитном поле  $\sim 0.1 \text{ Oe}$  на частоте 600 Hz в интервале температур  $77\text{--}400 \text{ K}$ . Для определения эффекта КМС проводилось измерение сопротивления стандартным четырехконтактным методом в магнитных полях  $H = 0$  и  $5 \text{ kOe}$  в интервале температур  $77\text{--}400 \text{ K}$ .

Экспериментальные результаты исследования микроструктуры керамических образцов с различным содержанием сверхстехиометрического марганца представлены в таблице и на рис. 1. Видно, что с увеличением  $x$  от 0 до 0.2 размер зерна возрастает на порядок, и



**Рис. 1.** СЭМ микрофотографии термически травленных внутренних поверхностей зерна керамических образцов  $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$  при  $x = 0$  (a), 0.1 (b), 0.2 (c).

незначительно увеличивается плотность образцов. СЭМ исследование поверхности и сколов образцов показало, что разрушение керамики происходило транскристаллитно (рис. 1). Использование термического травления поверхностей полученных сколов позволило изучить внутреннюю структуру зерна. В образцах керамики с  $x = 0.1$  и  $0.2$  (см. рис. 1, b, c) впервые обнаружена сложная слоистая структура зерна со средней толщиной слоев  $\sim 190$  и  $290$  nm, соответственно. Слои имеют не только различную толщину, но и различное ориентирование. В образцах с  $x = 0$  термическое травление не выявило присутствия слоев (рис. 1, a).

Такой интенсивный рост и появление слоистой структуры зерна, очевидно, связаны с присутствием сверхстехиометрического марганца и его участием в формировании микроструктуры при спекании. Согласно [10], при нагреве многокомпонентного материала возможно плавление какой-либо составляющей (в данном случае избыточного марганца). Появление жидкой фазы оказывает существенное влияние на спекание и формирование микроструктуры. Кроме того, появление слоев внутри зерна, вероятнее всего, связано с механизмом секториального и зонального роста [14,15], который реализуется при росте кристалла в присутствии примесей. В данном случае такой послынный рост может осуществляться в процессе растворения–осаждения при спекании в присутствии жидкой фазы [16], которой является расплавленный избыточный Mn.

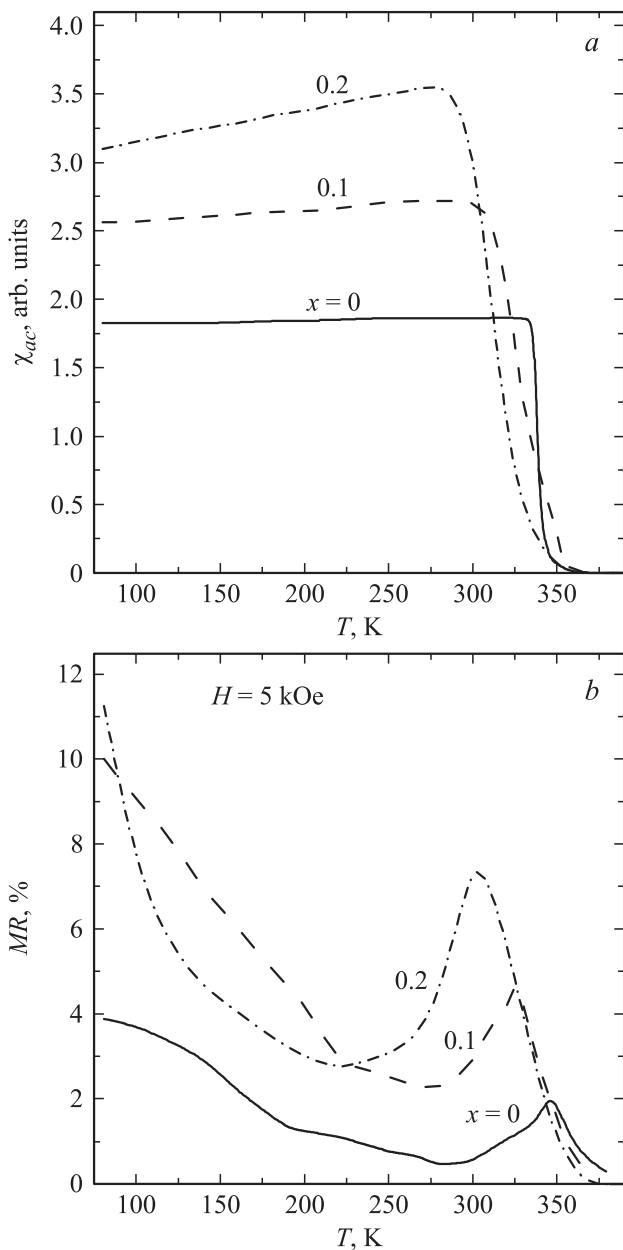
Такое различие микроструктуры керамики существенно отразилось и на ее магниторезистивных свойствах. На

рис. 2 представлены температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости и эффекта КМС образцов манганита с различным содержанием сверхстехиометрического Mn. Как видно из рис. 2, a, увеличение  $x$  до 0.2 сопровождается ростом доли ферромагнитной фазы, увеличением размытости фазового перехода и снижением  $T_C$  на 15 K (см. таблицу). Этот факт свидетельствует о том, что незначительное увеличение содержания сверхстехиометрического Mn способствовало резкому росту зерна и, следовательно, увеличению объемной доли ферромагнитной фазы. Однако, размытость фазовых переходов и снижение  $T_C$  говорит о магнитной неоднородности зерен, что вероятнее всего связано с появлением слоев внутри зерна, которые, возможно, различны по химическому составу (с различным содержанием избыточного Mn и Sr) [17]. Справедливость высказанного выше предположения также подтверждается результатами измерения эффекта КМС (рис. 2, b). Как видно, с увеличением  $x$  величина пика КМС растет почти в 2.5 раза (см. таблицу), кроме того, увеличивается площадь области перехода и температура пика смещается в сторону низких температур почти на 50 K. Однако все области перехода не смещаются по температуре, что свидетельствует о присутствии нескольких магнитных фаз в керамике с различным содержанием избыточного Mn и Sr. Следует отметить, что и низкотемпературный ход кривых существенно различается. Несмотря на увеличение размера зерна и уменьшение числа границ (и, следовательно, уменьшение туннельного магнитосопротивления [6]), наблюдается увеличение магнитосопротивления с ростом  $x$ . Такое поведение, возможно, связано со слоистой структурой зерна, а также с различной толщиной этих слоев.

Таким образом, впервые обнаружено, что наличие сверхстехиометрического Mn приводит к резкому росту размеров зерна и образованию слоев внутри зерна. Установлено, что с увеличением  $x$  от 0.1 до 0.2 изменяется структура и толщина слоев (от 190 до 290 nm), которые, возможно, отличаются и по содержанию Sr и избыточного Mn. Такие изменения микроструктуры при-

Физические свойства кермики  $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$

$x$	Средний размер зерна, $\mu\text{m}$	Плотность, $\text{g/cm}^3$	Температура Кюри, K	КМС, %
0	10	4.84	350	2.83
0.1	60	4.95	340	4.77
0.2	> 100	5.18	335	7.78



**Рис. 2.** Температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}$  (a) и магнитосопротивления  $MR$  (b) керамических манганитов при различном содержании сверхстехиометрического марганца.

вели к появлению магнитной неоднородности керамики, снижению  $T_C$  и температуры пика КМС, увеличению значения пика КМС в 2.5 раза и росту туннельного магнитосопротивления при низких температурах.

## Список литературы

[1] E. Dagotto. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance. The physics of manganites and related compounds. Springer-Verlag (2002). 452 p.

[2] Х.Г. Богданова, А.Р. Булатов, В.А. Голенищев-Кутузов, А.В. Капралов, В.Е. Леонтьев, А.А. Потапов. Письма в ЖЭТФ **80**, 354 (2004).  
 [3] Ю.А. Бойков, Т. Клаесон. ФТТ **47**, 274 (2005).  
 [4] С.В. Труханов, А.В. Труханов, С.Г. Степин, Н. Szymczak, С.Е. Botez. ФТТ **50**, 849 (2008).  
 [5] T.R.N. Kutty, J. Philip. Mater. Res. Bull. **37**, 33 (2002).  
 [6] N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, Y. Du. Phys. Rev. B **56**, 8138 (1997).  
 [7] N. Zhang, W. Yang, W. Ding, D. Xing, Y. Du. Solid State Commun. **109**, 537 (1999).  
 [8] L.E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela. J. Appl. Phys. **86**, 3881 (1999).  
 [9] V.P. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Pashchenko, V. Mikhaylov, V. Prokopenko, Yu. Bukhantsev, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, A. Nabialek, H. Szymczak. J. Magn. Mater. **246**, 40 (2002).  
 [10] M.N. Rahaman. Ceramic processing and sintering. Second edition. Marcel Dekker, Inc. New York (2003). 875 p.  
 [11] Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко. ФТТ **54**, 1878 (2011).  
 [12] С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов. Патент на „Способ получения нанокристаллических материалов на основе манганитов лантана“, № 94832 от 10.06.11 (Украина).  
 [13] С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко, В.Н. Варюхин, А.А. Новохацкая. ФНТ **36**, 452 (2010).  
 [14] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley. Springer Handbook of Crystal Growth. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2010). 1855 p.  
 [15] I. Sunagawa. Crystals, Growth, Morphology and Perfection. Cambridge University Press (2005). 308 p.  
 [16] Я.Е. Гегузин. Физика спекания. Наука, М. (1984). 311 с.  
 [17] G. Campillo, M.E. Gomez, A. Berger, A. Hoffmann, R. Escudero, P. Prieto. J. Appl. Phys. **99**, 08C106 (2006).