

12,13

## Роль избыточного марганца в формировании свойств наноразмерных порошковых манганитов

© Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: gencer47@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2015 г.)

Впервые обнаружено, что при изготовлении наноразмерных порошков манганитов, обладающих эффектом колоссального магнетосопротивления, введение в шихту избыточного марганца формирует однофазный материал с размерами кристаллитов 15–25 nm, что в два раза меньше, чем в порошках манганитов, полученных без избыточного марганца.

Ранее в работах [1–4] было показано, что избыточный марганец оказывает огромное влияние на формирование структуры и магниторезистивных свойств манганитовой керамики. В предлагаемом сообщении приведены результаты исследования влияния избыточного марганца на формирование свойств наноразмерных манганитовых порошков, из которых изготавливалась манганитовая керамика в работах. Для этого были выбраны классические составы  $(La_{0.67}Sr_{0.33})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\Delta}$ ,  $(La_{0.65}Ca_{0.35})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\Delta}$  и  $(Nd_{0.67}Sr_{0.33})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\Delta}$  ( $x = 0, 0.2$ ), обладающие эффектом колоссального магнетосопротивления при температурах близких к комнатной, что является важным в их дальнейшем прикладном использовании.

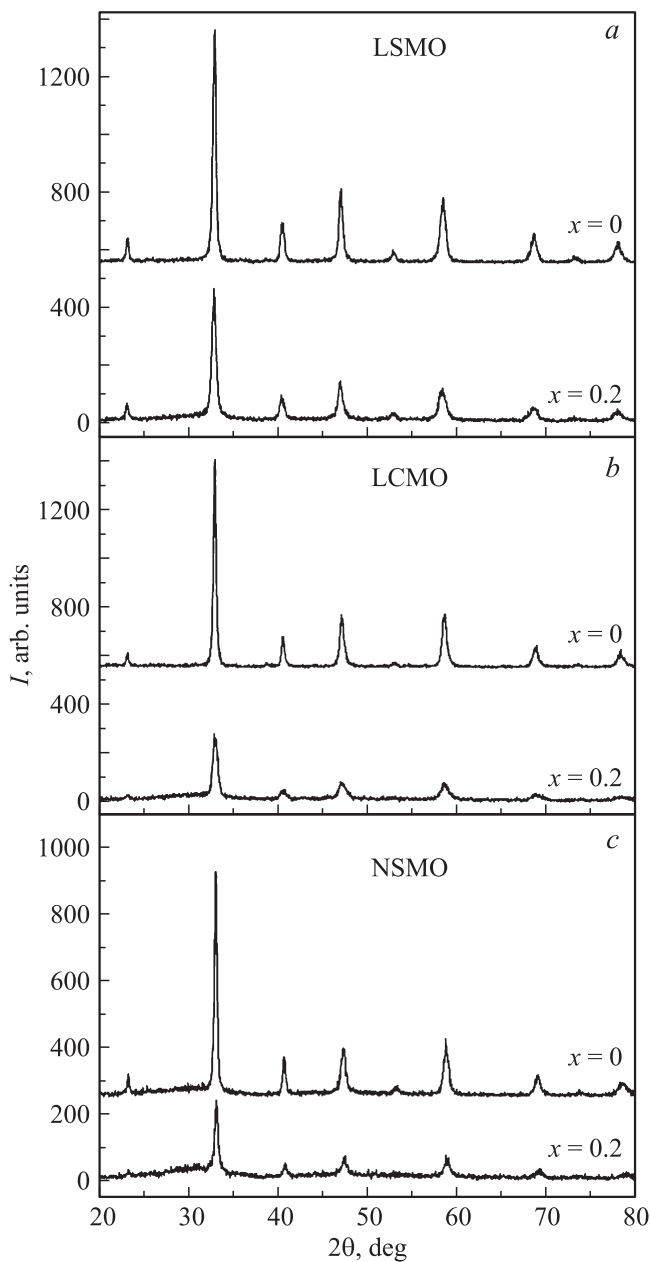
Для получения однофазных порошков с минимальными размерами кристаллитов были использованы разные методики получения для разных составов. Порошки состава  $(La_{0.67}Sr_{0.33})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\Delta}$  (LSMO) ( $x = 0; 0.2$ ) были получены методом совместного осаждения и синтезированы при температуре 600°C с использованием многократного холодного изостатического прессования (ХИП) по методике предложенной в патенте [5]. Порошки составов  $(La_{0.65}Ca_{0.35})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\Delta}$  (LCMO) и  $(Nd_{0.67}Sr_{0.33})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\Delta}$  (NSMO) ( $x = 0; 0.2$ ) были получены золь-гель методом и синтезированы при температуре 600°C, поскольку именно этот метод позволяет получить гомогенную однофазную структуру с меньшим

размером кристаллитов для данных составов [6]. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков сделан на установке Ultima IV в  $Cu K_{\alpha}$  излучении (30 kV/30 mA) с изогнутым графитовым кристаллом-монокроматором фирмы Rigaku (Япония), в угловом интервале  $2\theta = 10-100^{\circ}$ , с шагом  $0.04^{\circ}$  и временем экспозиции в точке 3 s. Обработка данных этих измерений проводилась с использованием программы PowderCell 2.4.

Результаты анализа рентгеновских исследований и рентгенограммы полученных порошковых манганитов представлены в табл. 1 и на рисунке. РФА показал, что все порошковые образцы являются однофазными с искаженной перовскитоподобной структурой, которым соответствуют пространственные группы  $R-3c$  для LSMO,  $Pnma$  для LCMO и  $Pbnm$  для NSMO, что хорошо согласуется с диаграммами состояния для данных составов [7]. Кроме того, фазовый состав манганитов в зависимости от  $x$  не отличается для всех образцов. Различие состоит лишь в величине параметров решетки и среднем размере кристаллитов исходных порошков. Как видно из данных табл. 1 объемы кристаллических решеток образцов с  $x = 0$  немного меньше, чем у образцов с  $x = 0.2$ , однако средний размер кристаллитов с  $x = 0$  почти в два раза больше, чем с  $x = 0.2$ , при одинаковых условиях синтеза. Меньший размер кристаллитов в образцах с избыточным марганцем ( $x = 0.2$ ), вероятно, связан с увеличением скорости химической реакции и

Таблица 1. Фазовый состав и параметры структуры порошковых манганитов в зависимости от  $x$ .

Образцы	$x$	Фазовый состав	Простр. группа	Параметры решетки				Средний размер кристаллита, $d$ , nm
				$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	
LSMO	0	$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	$R-3c$	5.48	5.48	13.36	347.77	30.0
	0.2	$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	$R-3c$	5.50	5.50	13.36	349.60	16.3
LCMO	0	$La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$	$Pnma$	5.43	7.69	5.47	228.59	33.2
	0.2	$La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$	$Pnma$	5.45	7.69	5.49	230.30	14.9
NSMO	0	$Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	$Pbnm$	5.44	5.44	7.67	227.00	49.4
	0.2	$Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	$Pbnm$	5.42	5.44	7.70	226.70	24.4



Рентгенограммы исследуемых образцов порошковых манганитов. *a* — LSMO, *b* — LCMO, *c* — NSMO.

ростом числа зародышей новой фазы за время синтеза, поскольку начального количества вещества Mn на 20% больше, чем с  $x = 0$  [6]. Кроме того, больший объем элементарной ячейки для малых размеров кристаллитов говорит о меньшем количестве дефектов структуры, которые вытесняются из объема на поверхность кристаллита за счет поверхностного натяжения.

В наноразмерных консолидированных материалах, таких как нанокристаллические порошки, на формирование структуры и свойств огромное влияние оказывает поверхностный слой, структура и состав которого отличны от объема [6,8,9]. В легированных манганитах состав, следовательно, и свойства поверхностно-

го слоя могут изменяться в зависимости от количества и величины ионного радиуса легируемых элементов, температуры отжига и парциального давления кислорода [10–12]. Согласно [10,11], для составов  $\text{La}_{0.65}\text{A}_{0.35}\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) завершающим слоем является оксид Mn–O, а легируемые катионы  $A$  сегрегируются в приповерхностный слой с увеличением температуры, что уменьшает их концентрацию внутри объема. Кроме того, большие несоответствия в величинах радиусов редкоземельного и легирующего ионов так же являются движущей силой их дрейфа к поверхности [13]. В табл. 2 представлены относительные величины радиусов легируемых катионов  $R_A$  по сравнению с радиусом редкоземельного катиона  $R_{Re}$ , рассчитанные по формуле

$$\delta = \frac{R_A - R_{Re}}{R_{Re}} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Как видно из табл. 2, большие несоответствия в величинах радиусов легируемых катионов есть у  $\text{Mn}^{2+}$ , кроме того, марганец может принимать несколько различных валентных состояний, следовательно, избыточному марганцу намного проще дрейфовать в поверхностный слой, чем другим легируемым катионам. Такой дрейф избыточного марганца позволяет снизить избыточную поверхностную энергию и сбалансировать зарядовое состояние на поверхности, что приводит к уравниванию всей системы при малых размерах кристаллита в легированных манганитах. Это обстоятельство приводит к возможности формирования однородной кристаллической структуры и соответственно магнитоупорядоченному состоянию внутри кристаллита при размерах от  $\sim 15$  nm.

Исходя из изложенного, сделаны следующие выводы.

1. Установлено, что введение 20% избыточного марганца в шихту позволяет в результате процесса синтеза получить однофазный материал с размерами кристаллитов в два раза меньше, чем в манганитах без избыточного марганца.

2. Избыточный марганец дрейфуя в поверхностный слой препятствует перемещению к поверхности других легирующих катионов, что во-первых затрудняет рост кристаллита и во-вторых способствует их равномерному распределению в объеме и приводит к ферромагнитному упорядочению в кристаллитах манганита размером  $\geq 15$  nm.

**Таблица 2.** Разница между радиусами легируемых и редкоземельных катионов  $\delta$  (%), рассчитанные по формуле (1), в манганитах  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{NdMnO}_3$

Редкоземельный катион, $Re^+$	Легируемый катион $A^\pm$		
	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$
$\text{La}^{3+}$	7.7	–3.0	–21.0
$\text{Nd}^{3+}$	12.6	1.4	–17.5

3. Избыточный марганец остается на поверхности кристаллита и далее при спекании играет очень важную роль в формировании структуры и магниторезистивных свойств манганитов [2–4].

## Список литературы

- [1] Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко. ФТТ **54**, 1878 (2012).
- [2] Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, А.В. Жебель, Ю.Ф. Ревенко. ФТТ **55**, 2359 (2013).
- [3] A. Novokhatska, G. Akimov, S. Prylypko, Yu. Revenko, V. Burkhovetsky. *J. Appl. Phys.* **113**, 206 101 (1–3) (2013).
- [4] Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко. ФТТ **56** 1822 (2014).
- [5] С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов. Патент № 94832 от 10.06.11 (Украина).
- [6] Ji Ma, Mya Theingi, Qingming Chen, Wenzhang Wang, Xiang Liu, Hui Zhang. *Ceram. Int.* **39**, 7839 (2013).
- [7] E. Dagotto. *Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance. The physics of manganites and related compounds.* Shpringer–Verlag (2002). 452 p.
- [8] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. *Введение в физику поверхности.* Наука, М. (2006). 490 с.
- [9] А.Я. Гохштейн. *Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция.* Наука, М. (1976). 400 с.
- [10] А.А. Барыбин, В.А. Бахтина, В.И. Томилин, Н.П. Томилина. *Физико-химия наночастиц, наноматериалов и наноструктур.* СФУ, Красноярск (2011). 233 с.
- [11] C.N. Borca, Delia Ristoiu, Q.L. Xu, Sy Hwang Liou, Shireen Adenwalla, Peter A. Dowben. *J. Appl. Phys.* **87**, 6104 (2000).
- [12] Jaewu Choi, Jiandi Zhang, S.-H. Liou, P.A. Dowben, E.W. Plummer. *Phys. Rev. B* **59**, 13 453 (1999).
- [13] Wonyoung Lee, Jeong Woo Han, Yan Chen, Zhuhua Cai, Bilge Yildiz. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 7909 (2013).