

# Краткие сообщения

05;06;12

## Размер кристаллитов и магнитные свойства $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$

© С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко, В.Н. Варюхин

Донецкий физико-технический институт НАН Украины,  
83114 Донецк, Украина  
e-mail: suprilipko@mail.ru

(Поступило в Редакцию 1 июля 2009 г.)

Приведены результаты исследований нанокристаллических манганитов лантана  $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ , полученных с использованием многократного холодного изостатического прессования синтезируемой шихты. Компакт из порошка с размером кристаллитов 5–7 нм, в отличие от крупнокристаллического (20 нм), не демонстрировал магнитных свойств.

Многочисленные исследования, посвященные редкоземельным манганитам, выполненные в последнее время, позволили выявить ряд закономерностей в их свойствах [1–3]. При этом основной упор делался на изучении магнитных и транспортных свойств этих материалов в зависимости от количества и типа легирующих элементов [3–5]. В настоящее время особый интерес представляет исследование размерного эффекта в этой системе [6,7].

Состав  $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$  представляет интерес тем, что обладает набором свойств, характерных для замещенных манганитов типа  $(\text{Ln}_x\text{A}_{1-x})_{1-y}\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3\pm\Delta}$ , (где Ln — редкоземельный элемент, А — двухвалентный металл) [8,9] и при этом является двухкомпонентным, что облегчает интерпретацию полученных результатов.

Целью настоящей работы был поиск технологии получения манганита лантана с размером частиц, при котором происходит кардинальное изменение электрических и магнитных свойств. Это дает возможность прямым методом оценить толщину поверхностного слоя в этих материалах.

Образцы состава  $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$  получали методом совместного осаждения из растворов нитратов лантана (марки Ч) и марганца (марки ЧДА) раствором аммиака. При синтезе материала применялась оригинальная методика [10], включавшая многократные холодное изостатическое прессование давлением 1 GPa, термообработку при 450°C и диспергирование. Общее время синтеза составляло 30 h. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 1) и электронной микроскопии (рис. 2) показали, что полученный материал не содержит примесей и имеет размер кристаллитов 5–7 нм. Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Перед съемкой спрессованный порошок тщательно растирался для повышения точности измерения. Средний размер кристаллитов определялся по данным микрофотографий, полученных с использованием ТЕМ на приборе GEM-100CX.

Для термоактивированного роста кристаллитов и проверки размерного эффекта часть материала в некомпактированном виде обжигалась при температуре 1000°C. Определение размера кристаллитов проводилось с применением электронного микроскопа JSM-6490LV. Образцы для измерения магнитных свойств получали прессованием порошков при 1.2 GPa. После этого с целью выравнивания кислородной стехиометрии образцы отжигались при 300°C в течение 5 h с последующим медленным охлаждением.

Динамическая магнитная восприимчивость  $\chi$  измерялась на частоте 600 Hz в переменном магнитном поле порядка 1 Oe.

Анализ данных, приведенных на рис. 1–2, позволяет утверждать, что нанокристаллический порошок значительно текстурирован, а также вследствие высокой поверхностной энергии объединен в крупные агломераты.

Образец с размером частиц 200 нм обладал типичными для своего состава магнитными свойствами, температурой Кюри, которая равнялась 255 K, и сопротивлением  $26 \Omega \cdot \text{cm}$  при плотности компакта 4.1 g/cm.

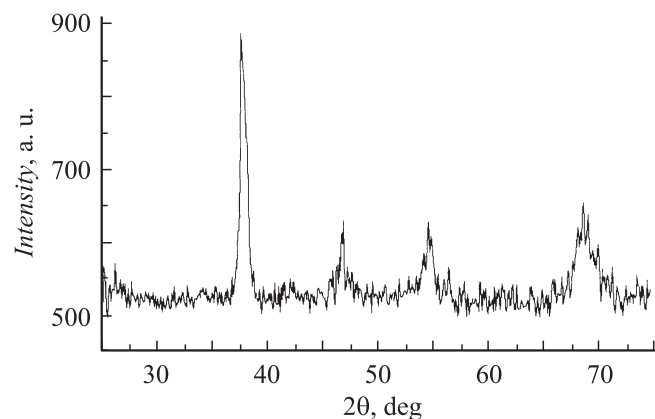
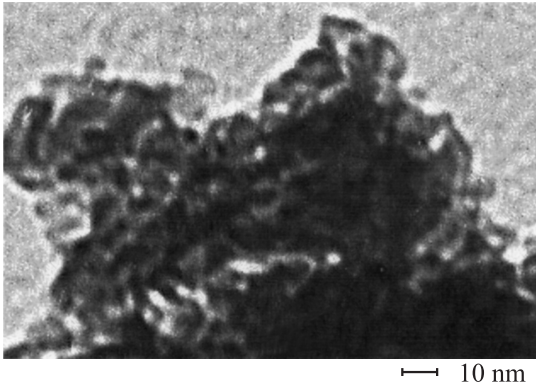
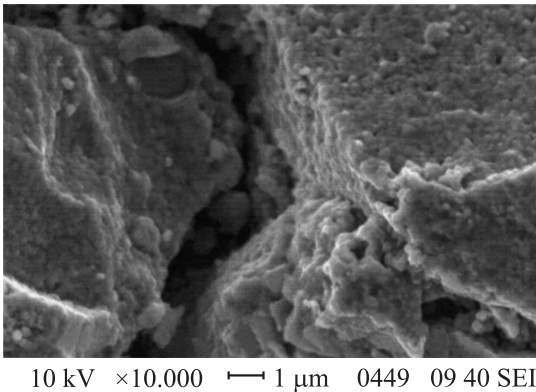


Рис. 1. Рентгенограмма манганита лантана со средним размером кристаллитов 5–7 нм.



**Рис. 2.** Микрофотография манганита лантана со средним размером кристаллитов 5–7 nm.



**Рис. 3.** Микрофотография манганита лантана со средним размером кристаллитов 200 nm.

В то же время в образце с размером кристаллитов 5–7 nm магнитные свойства, в интервале температур от 77 до 270 K, не были зарегистрированы. Измерения электросопротивления показали значения, характерные для непроводящей керамики при плотности компакта 3.4 г/см. Учитывая полную идентичность состава и полноту синтеза нанокристаллических образцов, можно утверждать, что указанные различия в свойствах материалов связаны исключительно с различиями в соотношениях поверхностной антиферромагнитной и объемной ферромагнитной фаз.

Таким образом, показано, что в образцах манганита лантана с размерами кристаллитов 5–7 nm происходит качественное изменение электрических и магнитных свойств. Полученные результаты свидетельствуют о том, что толщина антиферромагнитного поверхностного слоя [11,12] для данной системы составляет порядка 3–5 nm.

Авторы считают себя обязанными выразить благодарность Крысову В.И. за проведение рентгеновской съемки и Бурховецкому В.В. за электронную микроскопию.

## Список литературы

- [1] Дунаевский С.М. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 2. С. 193–211.
- [2] Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. // УФН. 2001. Т. 171. № 2. С. 121–148.
- [3] Dyakonov V.P., Fita I., Zubov E. et al. // J. Magnetism and Magnetic Mat. 2002. Vol. 246. P. 40–53.
- [4] Носов А.П., Васильев В.Г., Устинов В.В., Владимирова Е.В. // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 93. № 4. С. 27–31.
- [5] Cherif K., Dhahri J. et al. // J. Solid State Chem. 2002. N 163. P. 466–471.
- [6] Труханов С.В., Труханов Ф.В., Степин С.Г. и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 6. С. 849–856.
- [7] Акимов Г.Я., Прилипко С.Ю., Ревенко Ю.В., Тимченко В.М. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 4. С. 727–728.
- [8] Пащенко П.В., Харцев С.И., Черенков О.П. и др. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 12. С. 1509–1603.
- [9] Кучеренко С.С., Пащенко В.П., Поляков П.И. и др. // ФНТ. 2001. Т. 27. № 7. С. 761–766.
- [10] Прилипко С.Ю., Тимченко В.М., Акимов Г.Я., Ткач В.И. // Порошк. мет. 2008. № 5/6. С. 26–30.
- [11] Ning Zhang, Weiping Ding, Wei Zhong, Dingyi Xing, Youwei Du // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 456. N 13. P. 8138–8142.
- [12] Markovich V., Fita I., Mogilyansky D., Wisniewski A., Puzniak R., Titelman L., Vradman L., Herskowitz M., Gorodetsky G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. Vol. 19. P. 346 210–346 230.