

Особенности физических свойств нанокристаллических образцов $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$, полученных с использованием холодного изостатического прессования

© Г.Я. Акимов, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко, В.М. Тимченко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины, Донецк, Украина

E-mail: gencer47@mail.ru

(Поступила в Редакцию 4 июля 2008 г.)

Методом, в основе которого лежит совместное осаждение, получены однофазные нанопорошки манганитов состава $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ со средними размерами кристаллитов 30, 50 и 500 nm. Образцы для исследования изготовлены с использованием холодного изостатического прессования порошков давлением до 1 GPa без последующего спекания. Показано, что размер частиц оказывает существенное влияние на электромагнитные свойства образцов манганитов. При уменьшении размера кристаллитов растут сопротивление и коэрцитивная сила, а также снижаются туннельное магнитосопротивление образцов и температура Кюри.

PACS: 73.63.Bd, 75.47.Lx, 75.75.+a, 71.30.+h, 74.50.+r

Открытие колоссального магнитосопротивления в допированных манганитах редкоземельных элементов стало причиной повышенного интереса к этим материалам [1,2]. Интенсивные исследования позволили выявить ряд закономерностей в их свойствах, в частности, влияние легирующего элемента [1–3] и кислородной нестехиометрии [2,4]. Одним из важных направлений современных исследований является изучение размерного эффекта в манганитах с различными типами и содержанием легирующих элементов [5,6]. Стронцийзамещенные манганиты лантана выделяются среди других манганитов наибольшими температурами Кюри при довольно высоких значениях магниторезистивного эффекта [2,7]. Целью настоящей работы было получение однофазных материалов с различными размерами кристаллитов и изучение влияния размера частиц на их электромагнитные свойства.

Нанокристаллические образцы манганата состава $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ со средним размером кристаллитов 30 nm были получены методом совместного осаждения растворов нитратов лантана (марки Ч) и марганца (марки ЧДА) в растворе аммиака. Температура синтезирующего отжига составляла 870 K. Полнота синтеза определялась методами рентгеновского фазового (рис. 1, *a*) и химического [8] анализов. Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Перед съемкой спрессованные порошки тщательно растирались для повышения точности измерения. Результаты анализов не выявили других фаз. Средний размер кристаллов определялся по данным микрофотографий, полученных с использованием ТЕМ на приборе GEM-100CX (рис. 1, *b*).

Далее материал был разделен на три части, две из которых подвергались термообработке при 1020 и 1270 K. Средние значения размеров кристаллитов определялись из уширений рентгеновских линий [9], соответствующих плоскостям (100) и (200). Поскольку порошок, отожженный при 1270 K, имел размеры кристаллитов, которые

не определяются методом рентгеновского анализа, их размер был установлен по данным микрофотографии на металлографическом микроскопе НЕОРНОТ-32.

Холодное изостатическое прессование [10] всех образцов проводилось при давлении 1 GPa. Спрессованные образцы отжигали при 620 K для выравнивания кислородной нестехиометрии.

Электросопротивление измерялось стандартным четырехзондовым методом. Туннельная магниторезистивность определялась в поле 5 и 0.5 kOe. При измерениях в поле 5 kOe направление движения тока было пер-

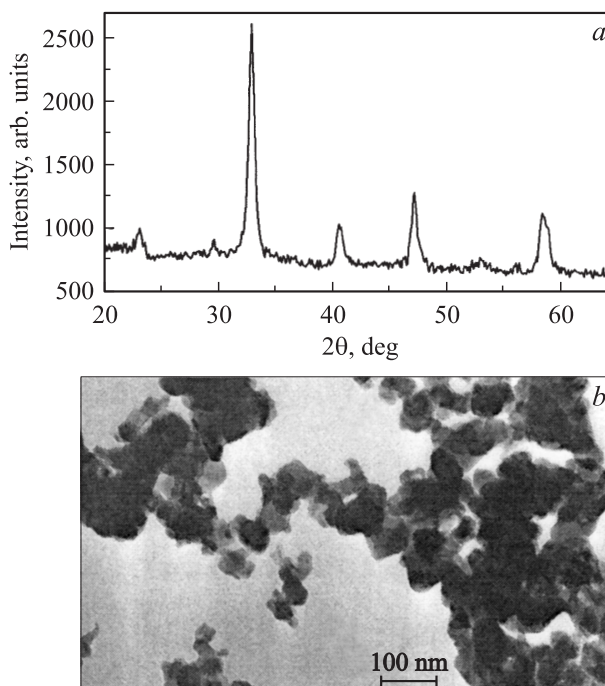


Рис. 1. Рентгенограмма (*a*) и микрофотография (*b*) образца манганита лантана $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ со средним размером кристаллитов ~ 30 nm.

Размерный эффект в образцах $(La_{0.65}Sr_{0.35})_{0.8}Mn_{1.2}O_{3\pm\Delta}$ при 77 К

Температура обжига, К	Средний размер кристаллитов, nm	Плотность образца, g/cm ³	$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$	-MR (5 kOe), %	-MR (0.5 kOe), %	H_c , kOe
820	30	2.9	8533	10	4.5	0.16
1020	60	3.2	282	13.6	6.1	0.16
1270	500	3.4	40	14.6	7.8	0.12

пендикулярным направленности поля, при измерениях в поле 0.5 kOe направленности поля и тока параллельны. Динамическая магнитная восприимчивость χ измерялась на частоте 600 Hz в переменных магнитных полях порядка 1 Oe.

Зависимость физических свойств манганатов от размеров кристаллитов (в том числе магнитосопротивления при низких полях) представлена в таблице.

Как видно из таблицы, высокое удельное электросопротивление нанокристаллических образцов может быть вызвано увеличением вклада границ, а также уменьшением плотности образцов. Соотношение значений магниторезистивности для трех размеров частиц практически не изменилось при уменьшении магнитного поля от 5 до 0.5 kOe. Уменьшение размеров кристаллитов приводит к снижению магниторезистивного эффекта.

На рис. 2, *a* показаны температурные зависимости туннельной магниторезистивности ($-\text{MR} = (\rho_H - \rho_0)/\rho_0$) образцов с разными размерами кристаллитов в поле 5 kOe.

Незначительное уменьшение туннельной магниторезистивности при снижении размера частиц обусловлено более высоким удельным сопротивлением образцов с малым размером частиц (см. таблицу). Это вызвано большей пористостью образца и, как следствие, необходимостью более высоких магнитных полей для туннельной проводимости. В то же время обращает на себя внимание поведение динамической магнитной восприимчивости χ материалов с разными размерами кристаллитов, показанное на рис. 2, *b*. Температуры Кюри, определяемые как точки перегиба кривых динамической магнитной восприимчивости χ , растут с увеличением размеров кристаллитов и составляют 320, 335 и 355 К соответственно для 30, 50 и 500 nm.

Существенное влияние размера кристаллитов на магнитную восприимчивость очевидно связано с меньшим содержанием объемной ферромагнитной фазы [11] в частицах с большей удельной поверхностью.

Авторы благодарят за эффективную помощь при проведении исследований А.Ю. Коваля (ИПМ НАН Украины) и В.И. Крысова, а также В.Ю. Таренкова за полезное участие в обсуждении результатов исследования.

Список литературы

- [1] С.М. Дунаевский. ФТТ **46**, 193 (2004).
- [2] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 833 (1996).
- [3] K. Cherif, J. Dhahri, E. Dhahri, M. Oumezzine, H. Vincent. J. Solid State Chem. **163**, 466 (2002).
- [4] B.C. Hauback, H. Fjellvåg, N. Sakai. J. Solid State Chem. **124**, 43 (1996).
- [5] P.K. Siwach, R. Prasad, A. Gaur, H.K. Singh, G.D. Varma, O.N. Srivastava. J. Alloys Comp. **443**, 26 (2007).
- [6] С.В. Труханов, Ф.В. Труханов, С.Г. Степин, Н. Szymczak, С.Е. Botez. ФТТ **50**, 6 (2008).
- [7] А.П. Носов, В.Г. Васильев, В.В. Устинов, Е.В. Владимиров. ФММ **93**, 27 (2002).
- [8] Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. Наука, М. (1966). 380 с.
- [9] Г. Липсон, Г. Стипл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Мир, М. (1972). 384 с.
- [10] С.Ю. Прилишко, В.М. Тимченко, Г.Я. Акимов, В.И. Ткач. Порошковая металлургия **5/6**, 26 (2008).
- [11] V. Markovich, I. Fita, D. Mogilyansky, A. Wisniewski, R. Puzniak, L. Titelman, L. Vradman, M. Herskowitz, G. Gorodetsky. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 1 (2007).

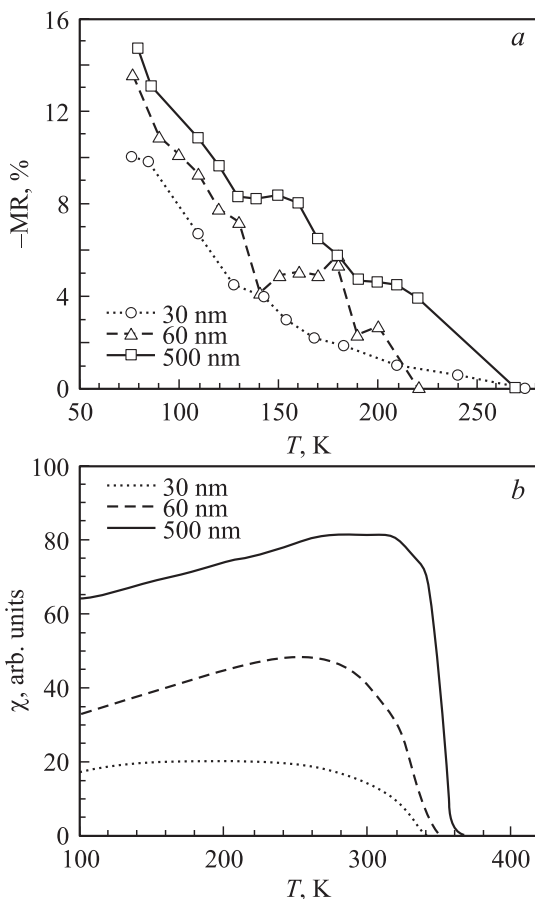


Рис. 2. Температурные зависимости туннельной магниторезистивности (*a*) и динамической магнитной восприимчивости (*b*) образцов с различными размерами кристаллитов.