

11,05

Свойства керамического манганита состава $(La_{0.65}Ca_{0.35})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\Delta}$ ($x = 0.2$), спеченного в интервале температур 1000–1450°C

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

Донецкий физико-технический институт НАН Украины,
Донецк, Украина

E-mail: gencer47@mail.ru

(Поступила в Редакцию 4 марта 2014 г.)

Показано, что керамика состава $(La_{0.65}Ca_{0.35})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\Delta}$ ($x = 0.2$), спеченная при температурах до 1450°C, формируется как композиционный материал, состоящий из зерен манганита и оксида марганца. Обнаружено, что при температуре спекания 1450°C происходит резкое увеличение размера зерна манганита, что сопровождается появлением в нем внутренней наноразмерной слоистой структуры. Впервые установлено, что такая структура исследуемого керамического манганита демонстрирует характерный для монокристаллов вид зависимости магнитосопротивления от температуры.

Ранее в работах [1,2] на примере манганитовой керамики состава $(La_{0.65}Ca_{0.35})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\Delta}$ ($x = 0.2$) было показано, что избыточный марганец способствует

росту зерна, появлению в нем внутренней наноразмерной слоистой структуры и увеличению пика колоссального магнитосопротивления (КМС). В настоящей

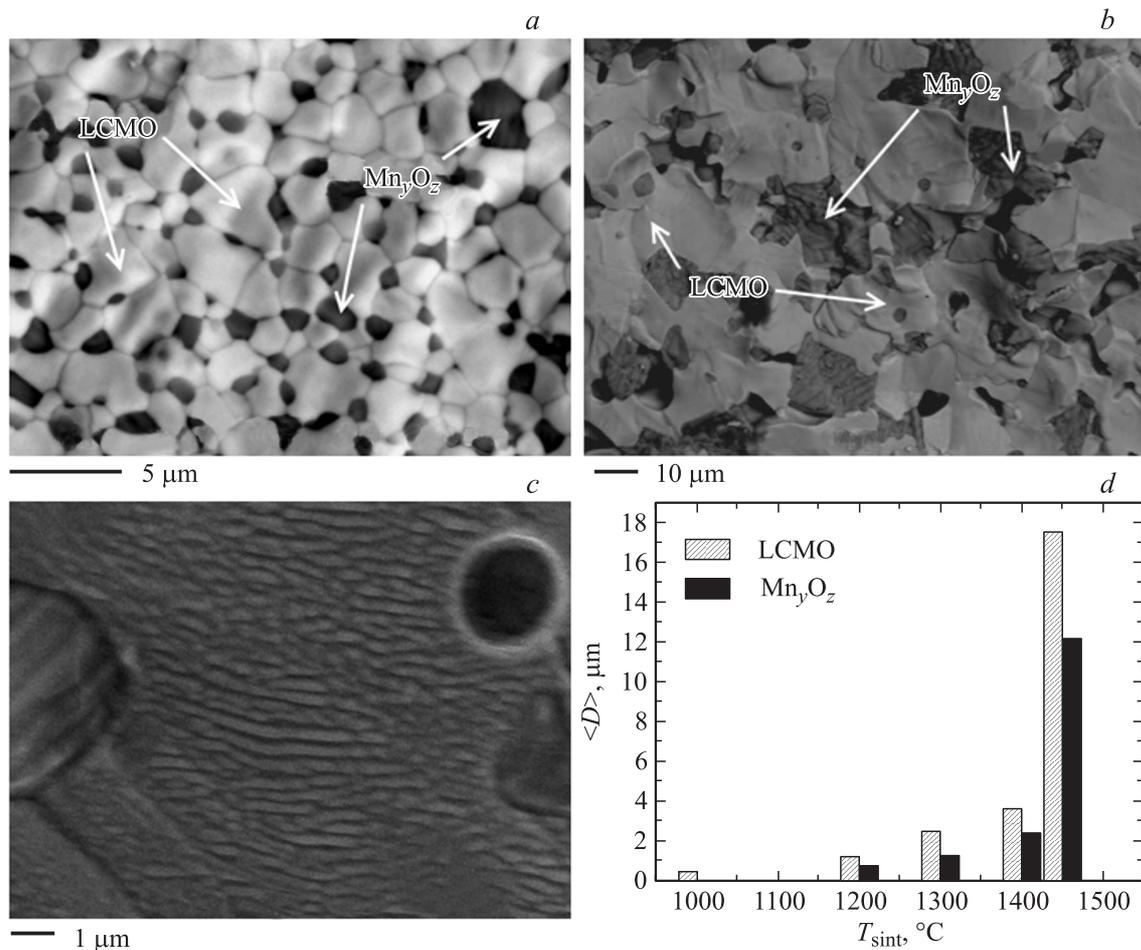


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии термически травленных внутренних поверхностей зерна керамических образцов $(La_{0.65}Ca_{0.35})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\Delta}$ ($x = 0.2$), спеченных при температурах 1300 (a) и 1450°C (b, c); средний размер зерна $\langle D \rangle$ в зависимости от температуры спекания.

работе представлены результаты исследования влияния сверхстехиометрического марганца на микроструктуру и магниторезистивные свойства керамики состава $(La_{0.65}Ca_{0.35})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\Delta}$ ($x = 0.2$) (далее LCMO-0.2), спеченной при температурах от 1000 до 1450°C. Исходный порошок был изготовлен с использованием золь-гель метода с размером частиц приблизительно 20–30 nm. Для получения образцов необходимой формы порошок засыпался в специальную бумажную пресс-форму, которая герметизировалась с использованием полиэтиленовой пленки, и компактировался с помощью холодного изостатического прессования (ХИП) при давлении 1.0 GPa. Спекание выполнялось при температурах 1000, 1200, 1300, 1400, 1500 и 1450°C в течение 3 часов в атмосфере воздуха при медленном режиме нагрева/охлаждения со скоростью 100°C/h. Следует отметить, что образец, который спекался при 1500°C, расплавился. После спекания при разных температурах все образцы раскалывались, и поверхности скола термически травились при температуре 1000°C в течение 5-6 часов для визуализации зерна и его внутренней структуры. Изучение микроструктуры керамики осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6490LV. Как показали результаты СЭМ исследования, в образцах, спеченных при температуре 1400°C, трещина скола распространялась интеркристаллитно, а в образцах, спеченных при температурах выше 1400°C, — транскристаллитно, что позволило визуализировать внутреннюю структуру зерна в этих образцах. Измерение электросопротивления и магниторезистивного эффекта выполнялось с использованием четырехконтактного метода во внешнем магнитном поле $H = 0$ и 5 kOe в интервале температур 80–300 K.

На рис. 1, *a–c* показаны микрофотографии сколов образцов, спеченных при различных температурах, на рис. 1, *d* приведена зависимость размера зерна манганита (LCMO) и оксида марганца (Mn_yO_z) от температуры спекания. Как видно из рис. 1, *d* керамика LCMO-0.2, начиная с температуры спекания 1200°C, практически является композиционным материалом, состоящим из зерен собственно LCMO и зерен оксида марганца. Степень окисления марганца в настоящий момент не определена. При этом обнаружено, что зерна керамики, спеченной при 1450°C, имеют внутреннюю наноразмерную слоистую структуру (рис. 1, *c*).

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельного сопротивления и магнитосопротивления для некоторых характерных образцов полученной керамики. Как видно из рис. 2, *a*, кривые $\rho(T)$ для керамик, спеченных при 1000 и 1300°C имеют колоколообразный вид с двумя пиками: первым, более растянутым в точке T_p , при которой сменяется металлический ход кривой на полупроводниковый, и вторым — более острым, который совпадает с температурой Кюри (T_c). Такой вид $\rho(T)$ характерен для многих поликристаллических манганитов [3–5], в которых за величину T_p отвечают разупорядоченные границы зерен [4,5], состоящие, в том

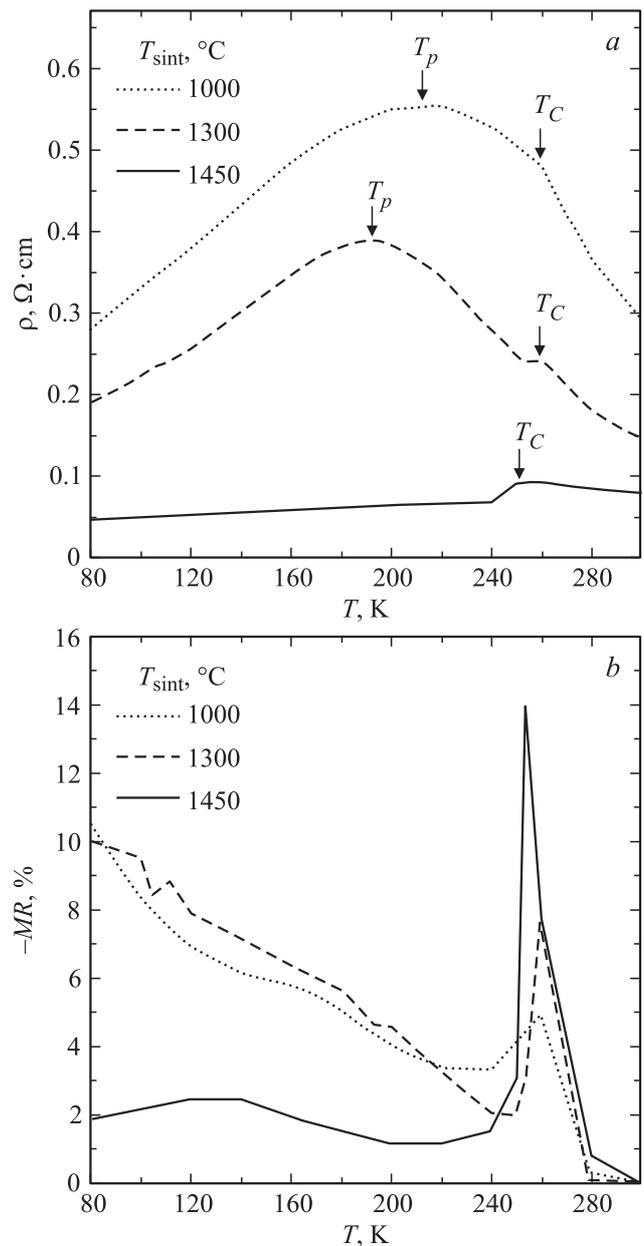


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (*a*) и магнитосопротивления MR (*b*) керамических манганитов, спеченных при различных температурах $T_{\text{сint}}$.

числе, из нерастворенных в зерне примесей. Однако, для образца, спеченного при 1450°C, наблюдается только один пик в точке T_c , что свидетельствует о вероятном отсутствии вклада разупорядоченных границ в общее сопротивление образца, т. е. о снижении числа границ в связи с резким увеличением размера зерна и их очистке от примесей. В подтверждение указанного выше, на рис. 2, *b* приведены температурные кривые магнитосопротивления. Как видно из рисунка, для образца, спеченного при 1450°C, низкотемпературный ход кривой магнитосопротивления ведет себя принципиально иначе по сравнению с кривыми других образцов. При этом

значение пика КМС достигает 14%. Такое поведение магнитосопротивления характерно только для монокристаллов [6]. Насколько известно авторам, поликристаллической структуры манганитовой керамики, которая демонстрировала бы вид зависимости магнитосопротивления от температуры, характерный для монокристаллов, ранее не наблюдалось.

Естественно, возникает вопрос, какой процесс в описываемом эксперименте мог привести к таким радикальным изменениям? Здесь уместно напомнить, что во-первых, попытка спечь данную керамику при 1500°C завершилась полным расплавлением образца, а во-вторых, при температуре спекания 1450°C скачкообразно выросло не только зерно LCMO (см. рис. 1, *d*). У авторов нет возможности точно определить химический состав зерен оксида марганца, но есть все основания предположить, что нагретый до предплавильной температуры (или даже частично расплавленный) Mn_yO_z адсорбировал все нерастворенные примеси и они при остывании остались в зернах закристаллизовавшегося Mn_yO_z , что способствовало очищению границ. Таким образом, границы зерен определяются только разориентацией соседних зерен. Кроме того, значительный рост пика КМС в керамике, спеченной при 1450°C, возможно связан не только с резким увеличением размера зерна, но и с появлением в нем слоистой наноразмерной структуры (рис. 1, *c*) [2].

Авторы считают своим долгом выразить благодарность З.Ф. Кравченко за изготовление порошка, В.В. Бурховецкому за сканирующую электронную микроскопию и А.В. Жебелю за компактирование ХИП-порошков.

Список литературы

- [1] A. Novokhatska, G. Akimov, S. Prylypko, Yu. Revenko, V. Burkhovetsky. *J. Appl. Phys.* **113**, 206 101 (2013).
- [2] Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, А.В. Жебель, Ю.Ф. Ревенко. *ФТТ* **55**, 2359 (2013).
- [3] L.E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quintela. *J. Appl. Phys.* **86**, 3881 (1999).
- [4] A.D. Hernández, C. Hart, R. Escudero, O. Ares. *Physica B* **320**, 64 (2002).
- [5] S. Surthi, S. Kotru, R.K. Pandey, P. Fournier. *Solid State Commun.* **125**, 107 (2003).
- [6] А.И. Абрамович. *ФТТ* **42**, 2052 (2000).