

Краткие сообщения

Коэрцитивная сила нанокристаллических манганитов

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

*Донецкий физико-технический институт НАН Украины им. А.А. Галкина
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: suprilipko@mail.ru*

Статья поступила в редакцию 8 июля 2009 г., после переработки 9 ноября 2009 г.

Образцы $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ и $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ с размерами частиц от 6 до 200 нм были получены с использованием холодного изостатического прессования. Из полевых зависимостей сопротивления и динамической магнитной восприимчивости определены значения коэрцитивной силы исследуемых образцов. С использованием двух методик установлено, что вклад поверхностного слоя в магнитные характеристики манганитов различен для разных составов. Впервые экспериментально показано, что коэрцитивная сила в манганитах достигает максимальных значений при размере частиц порядка 70 нм для обоих составов и полностью исчезает для манганита лантана с частицей ~6 нм вследствие достижения суперпарамагнитного состояния.

Зразки $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ і $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ з розмірами частинок від 6 до 200 нм були отримані із використанням холодного ізостатичного пресування. Із польових залежностей опору та динамічної магнітної сприйнятливості отримано значення коерцитивної сили досліджених зразків. Із використанням двох методик встановлено, що вклад поверхневого шару в магнітні характеристики манганітів відрізняється для різних складів. Вперше експериментально показано, що коерцитивна сила в манганітах досягає максимальних значень при розмірі частинок близько 70 нм для обох складів та повністю зникає для манганіта лантану з частинкою ~6 нм завдяки досягненню суперпарамагнітного стану.

PACS: 75.47.Lx Манганиты;
75.50.Kj Аморфные и нанокристаллические материалы;
75.75.+a Магнитные свойства наноструктур.

Ключевые слова: нанокристаллические манганиты, размерный эффект, коэрцитивная сила, температура Кюри.

В настоящее время большой интерес представляет исследование наноматериалов, имеющих свойства, отличные от крупнокристаллических аналогов [1]. Особое внимание при этом уделяется поиску критического размера частиц, при котором наблюдаются максимальные значения каких-либо свойств. Изучение размерного эффекта в манганит-лантановых перовскитах показало высокую чувствительность свойств этих материалов к размеру частиц [2,3]. Это, наряду с их практической ценностью [4–6], делает проведение дальнейших исследований чрезвычайно актуальным.

На значение коэрцитивной силы поликристаллических материалов оказывают влияние множество факторов [7]. К ним относятся различные типы дефектов кристаллической структуры, толщина поверхностного слоя, количество доменов в кристаллите и взаимодействие соседних доменов.

Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц достаточно хорошо изучена на примере металлических систем [8,9]. В то же время экспериментальное изучение размерного эффекта керамических материалов ограничено из-за большой сложности их получения в нанокристаллическом состоянии. Однако результаты, полученные для металлов и сплавов, не позволяют [1,10] количественно предсказать критические размеры (однодоменности и суперпарамагнетизма) в сложных оксидных системах. Причиной этого может быть как существенное различие кристаллических решеток, так и внутреннее строение нанокристаллита, связанное с принципиально разными подходами к получению металлических и оксидных наноматериалов.

Даже если кристаллит имеет бездефектную кристаллическую структуру, разное локальное окружение атомов на границе частицы и внутри нее приводит к

неоднородной намагниченности в частице и к искажению идеальной магнитной структуры [7]. Кроме того, известно [11], что концентрация примесей выше в поверхностном слое. Однако формирование этого слоя в оксидных системах и в металлических существенно различается. Это обусловлено тем, что механические свойства металлов позволяют для получения наночастиц измельчать уже сформировавшиеся крупные зерна (например, при помощи гидроэкструзии [12]). Дробление же керамических материалов, как правило, не позволяет получить размеры менее 100 нм [13]. Для этой цели необходимо получить требуемые размеры кристаллитов уже на стадии синтеза, что достигается снижением температуры и сопряжено с определенными технологическими трудностями. Кроме того, материалы с металлической структурой характеризуются большей пластичностью и подвижностью дефектов, что также вносит свой вклад в формирование межзеренных границ.

Монотонное увеличение коэрцитивной силы при уменьшении размеров частиц зафиксировано для состава $(\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})_{0,9}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_3$ [14] при 4,2 К и для состава $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ при 77 К [2], однако такое поведение, очевидно, характерно только до определенных размеров кристаллитов. Цель данной работы — экспериментальное изучение влияния размера кристаллитов на значение коэрцитивной силы для заданных составов.

Образцы $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ и $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ получали методом совместного осаждения из растворов нитратов лантана, стронция и марганца смесью растворов аммиака и карбоната аммония. При синтезе материала применялась оригинальная методика [15], включавшая многократное холодное изостатическое прессование давлением 1 ГПа с последующей термообработкой и диспергированием. Синтез нанокристаллического порошка $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ осуществлялся при 600 °С. Общее время синтеза составляло 15 ч. Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Перед съемкой спрессованные порошки тщательно растирались для повышения точности измерения. Средний размер кристаллитов оценивался по данным микрофотографий, полученных с использованием ТЕМ на приборе GEM-100CX, а также с применением электронного микроскопа JSM-6490LV. Результаты рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показали, что полученный однофазный материал имеет структуру перовскита, размер кристаллитов равен 30 нм. Порошок $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, синтезированный при температуре 450 °С в течение 30 ч, также был однофазным и имел размер частиц 5 нм.

Для термоактивированного роста кристаллитов и проверки размерного эффекта часть материала в некомпактированном виде обжигалась при различных температурах. Образцы для измерения магнитных

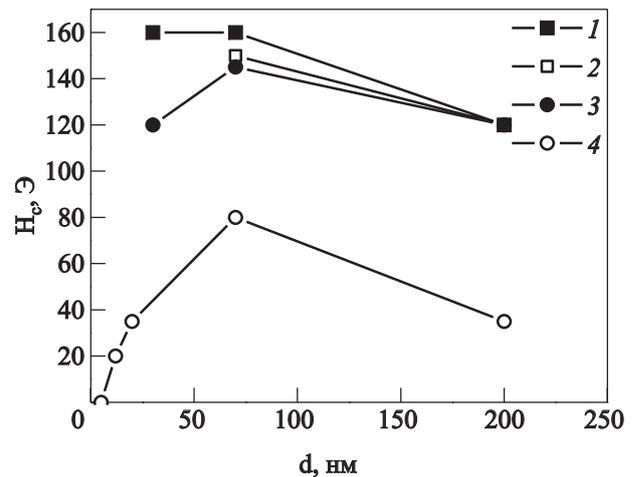


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы (при 77 К) от размера кристаллитов, полученная различными методами: методом I для образцов состава $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (1); методом I для образцов состава $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (2); методом II для образцов состава $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (3); методом II для образцов состава $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (4).

свойств получали прессованием порошков при 1 ГПа. Далее все образцы в течение 5 ч проходили термообработку при 300 °С для достижения одинакового содержания кислорода.

Коэрцитивная сила определялась при $T = 77$ К с использованием двух методов. При использовании метода I [16,17] она определялась по значению поля, при котором наблюдался максимум удельного сопротивления образца ρ (рис. 1, кривые 1 и 2 соответственно). К сожалению, измерить значение коэрцитивной силы для образцов с малыми размерами кристаллитов не удалось вследствие их высокого сопротивления, что является недостатком этого метода. Метод II заключался в определении коэрцитивной силы по максимуму зависимости динамической магнитной восприимчивости χ от величины напряженности поля (рис. 1, кривые 3 и 4). Следует заметить, что значения коэрцитивной силы, рассчитанные по зависимости сопротивления образца от поля (метод I), в большей степени характеризуют магнитные свойства поверхностной фазы, а рассчитанные по зависимости динамической магнитной восприимчивости χ (метод II) — объемной. Интервал полей, в которых измерялись восприимчивость и сопротивление, во всех случаях составлял 1 кЭ.

В таблице 1 показана зависимость размера кристаллитов от температуры отжига. Представленные результаты в целом согласуются с литературными данными [18], полученными из уширений рентгеновских линий для образцов с размерами кристаллитов более 30 нм. Как показано в таблице, в отличие от образцов $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, температура Кюри для стронцийсодержащих образцов существенно повышается при увеличении размеров кристаллитов. Однако, хотя это об-

стоятельство и оказывает некоторое влияние на величину определяемой коэрцитивной силы, зависимости $H_c(d)$ для образцов разных составов (рис. 1) имеют схожий характер.

Таблица 1. Температура Кюри манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ и $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ с различными размерами кристаллитов

Температура обжига, °С	Средний размер кристаллитов, нм	$\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$			$(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$		
		T_C , К	T_m/T_C	ρ , г/см ³	T_C , К	T_m/T_C	ρ , г/см ³
450	6±1	*	*	3,28	**	**	**
500	10±2	238	0,32	3,42	**	**	**
550	20±3	255	0,30	3,34	**	**	**
600	30±5	**	**	**	320	0,24	3,22
700	70±5	255	0,30	3,55	335	0,23	3,24
1000	200±20	250	0,31	4,10	355	0,22	3,34

Примечание: * материал не переходит в магнитоупорядоченное состояние; ** образец отсутствовал.

Невысокое значение коэрцитивной силы (рис. 1) при размере частиц 200 нм объясняется тем [19], что в многодоменных кристаллитах из-за смещения границ доменов имеется больше возможностей поворота спинов в направлении, противоположном исходному. При уменьшении размера частиц от 200 до 70 нм количество доменов уменьшается, и роль междоменных границ в процессах перемагничивания снижается. Максимальное значение коэрцитивной силы для исследуемых составов достигается при размере кристаллитов ~70 нм, что говорит о достижении критического размера, при котором частица переходит в однодоменное состояние. Однако при дальнейшем уменьшении частиц возрастает роль тепловых флуктуаций, уменьшается магнитная анизотропия [9,19,20] и возрастает удельное содержание антиферромагнитной поверхностной фазы [18,21]. С другой стороны, малые линейные размеры частиц, очевидно, способствуют более полному вытеснению примесей в область междоменных границ, а также резкому уменьшению плотности точечных дефектов и дислокаций. Большое различие в величине коэрцитивной силы, измеренной по разным методикам для состава $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, по-видимому, свидетельствует о несколько большей толщине поверхностного слоя в этих образцах. Стоит отметить, что, несмотря на различные значения коэрцитивной силы, определенной разными методами, характер зависимости одинаков для манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ и $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$. Максимальное значение коэрцитивной силы для образцов

обоих составов достигается при размере частиц порядка 70 нм и не зависит от методики ее определения. При размере кристаллита манганита лантана ~6 нм в материале полностью преобладает поверхностная антиферромагнитная фаза, ферромагнитный отклик не зафиксирован, что, по-видимому, объясняется реализацией суперпарамагнитного состояния. Полученные результаты свидетельствуют о том, что толщина антиферромагнитного поверхностного слоя для данной системы составляет приблизительно 3–4 нм [18,21].

Авторы выражают благодарность за выполнение работ на рентгеновской установке ДРОН-3 В.И. Крысову, на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LV В.В. Бурховецкому (ДонФТИ НАНУ) и на просвечивающем электронном микроскопе GEM-100CX А.В. Котко (ИПМ НАНУ).

1. В.В. Скороход, А.В. Рагуля, *Наноструктурная керамика и нанокompозиты: достижения и перспективы. Прогресивні матеріали і технології*, Академперіодика, Киев, т. 2 (2003), с. 7.
2. С.В. Труханов, Ф.В. Труханов, С.Г. Степин, Н. Szymczak, and С.Е. Botez, *ФТТ* **50**, 849 (2008).
3. Г.Я. Акимов, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко, В.М. Тимченко, *ФТТ* **51**, 727 (2009).
4. E.L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
5. J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokia, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, and T. Hashimoto, *Solid State Ion.* **129**, 153 (2000).
6. F.W. Poulsen, *Solid State Ion.* **129**, 145 (2000).
7. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков, *Успехи химии* **74**, 539 (2005).
8. А.И. Гусев, *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*, УрО РАН, Екатеринбург (1998).
9. Ю. Стародубцев, В. Белозеров, *Компоненты и технологии* **4**, 240 (2007).
10. С.В. Комогорцев, Т.Н. Патрушева, Д.А. Балаев, Е.А. Денисова, И.В. Пономаренко, *Письма в ЖТФ* **35**, 6 (2009).
11. В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, *ФТТ* **50**, 2165 (2008).
12. В.Н. Варюхин, А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, В.З. Спусканюк, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, Б.А. Шевченко, О.Н. Миронова, *ФТВД* **13**, 96 (2003).
13. В.П. Пашенко, Ю.Ф. Ревенко, А.В. Пашенко, Н.Г. Касатка, В.Н. Варюхин, В.Н. Прокопенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.З. Спусканюк, В.Я. Сычева, Ю.С. Прилипко, С.Ю. Прилипко, *ФТВД* **16**, 72 (2006).
14. V. Dyakonov, A. Slawska-Waniewska, J. Kazmierczak, E. Zubov, S. Myronova, V. Pashchenko, A. Pashchenko, A. Shemjakov, V. Varyukhin, S. Prilipko, V. Mikhaylov, K. Piotrowski, Z. Kravchenko, O. Iesenchuk, A. Szytula, W. Bazela, and H. Szymczak, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 725 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 568 (2009)].
15. С.Ю. Прилипко, В.М. Тимченко, Г.Я. Акимов, В.И. Ткач, *Порошк. мет.* № 5/6, 26 (2008).

16. L.I. Balcells, J. Foncuberta, B. Martinez, and X. Obradors, *Phys. Rev.* **B58**, 14697 (1998).
17. A.Y. Dokow, H. Vilchik, and A. Frydman, *Phys. Rev.* **B72**, 094402 (2005).
18. Ning Zhang, Weiping Ding, Wei Zhong, Dingyi Xing, and Youwei Du, *Phys. Rev.* **B56**, 8138 (1997).
19. С.В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
20. G. Herzer, *Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys, Handbook of magnetic materials*, vol. 10, K.H.J. Bushow (ed.), Amsterdam, Elsevier Science (1997).
21. V. Markovich, I. Fita, D. Mogilyansky, A. Wisniewski, R. Puzniak, L. Titelman, L. Vradman, M. Herskowitz, and G. Gorodetsky, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 346210 (2007).

Coercive force of nanocrystalline manganites

S.Yu. Prylypko, G.Ya. Akimov, Yu.F. Revenko,
V.N. Variukhin, and A.A. Novohatskaya

Powdered samples of $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ and $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ with average crystallite

sizes from 6 to 200 nm were produced using multiple cold isostatic pressing and comminution. The coercive force of the samples was experimentally determined from the magnetic field dependences of resistivity and dynamic magnetic susceptibility. Using two independent techniques it is found that the surface layer contribution to the magnetic characteristics is different depending on manganite composition. It was first experimentally shown that the coercive force reached maximum values at crystallite size of about 70 nm for both compositions and completely vanished in lanthanum manganite at particle size of ~6 nm due to transition to a superparamagnetic state.

PACS: 75.47.Lx Manganites;
75.50.Kj Amorphous and nanocrystalline magnetic materials;
75.75.+a Magnetic properties of nanostructures.

Keywords: nanocrystalline manganites, size effect, coercive force, Curie temperature.