

УДК 538.971:537.622.4

С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко, В.В. БурховецкийДонецкий физико-технический институт НАН Украины
г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 72, Украина, 83114**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОРАЗМЕРНЫХ МАНГАНИТОВ $La_{0,7}Mn_{1,3}O_{3\pm\Delta}$**

Ключевые слова: манганит лантана, холодное изостатическое прессование, размерный эффект, туннельное магнитосопротивление

С использованием холодного изостатического прессования получены однофазные нанопорошки манганитов состава $La_{0,7}Mn_{1,3}O_{3\pm\Delta}$ со средним размером кристаллитов от 5 до 200 нм. Показано, что туннельное магнитосопротивление нанокристаллических образцов исчезает при значительно меньших температурах, чем крупнокристаллических. Магнитная восприимчивость порошковых компактов манганитов снижается с уменьшением размера частиц вплоть до полного исчезновения ферромагнитной фазы.

Введение

Благодаря обнаружению в манганит-лантановых перовскитах ряда специфических свойств [1, 2], нашедших широкое практическое применение [2–4], они в настоящее время являются одними из наиболее интенсивно изучаемых материалов. При этом актуальной задачей представляется исследование влияния размера частиц на их свойства. Так, в работах [5–7] показано, что при уменьшении размера кристаллитов возрастают сопротивление и коэрцитивная сила, а также снижаются туннельное магнитосопротивление образцов и температура Кюри. Несмотря на это, размер частиц, при котором происходит качественное изменение свойств манганитов, до настоящего времени не определен. Самодопированные манганиты лантана, к которым относится изучавшийся нами материал $La_{0,7}Mn_{1,3}O_{3\pm\Delta}$, представляют интерес тем, что обладают набором свойств, характерных для замещенных манганитов типа $(Ln_xA_{1-x})_{1-y}Mn_{1+y}O_{3\pm\Delta}$, (где Ln – редкоземельный элемент, А – двухвалентный металл) [8, 9], и при этом являются двухкомпонентными системами, что облегчает интерпретацию полученных результатов. Целью данной работы было получение однофазных материалов с различными размерами кристаллитов и изучение влияния размера частиц на электромагнитные свойства компактов.

Получение образцов и методика эксперимента

Нанокристаллические образцы манганита состава $La_{0,7}Mn_{1,3}O_{3\pm\Delta}$ были получены методом совместного осаждения из растворов нитратов лантана (марки «ч») и марганца (марки «ч.д.а.») раствором аммиака. При синтезе материала применялась разработанная ранее мето-

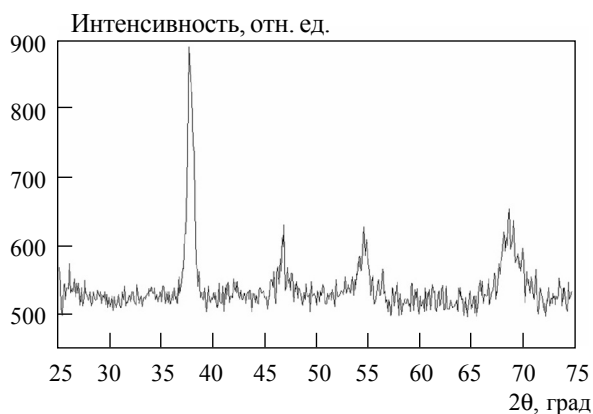
© С.Ю. ПРИЛИПКО,
Г.Я. АКИМОВ, Ю.Ф. РЕВЕНКО,
В.В. БУРХОВЕЦКИЙ, 2010

дика [10], включавшая многократное холодное изостатическое прессование (ХИП) давлением 1 ГПа с последующей термообработкой при 720 К и диспергированием. Температура была выбрана по данным дифференциального термического и термогравиметрического анализа процессов, протекающих при синтезе манганитов. Общее время синтеза составляло 30 ч. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 1а) и электронной микроскопии (рис. 1б) показали, что полученный материал не содержит примесей и имеет размер кристаллитов 5÷7 нм. Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-3 в CuK_α -излучении. Средний размер кристаллитов определяли по

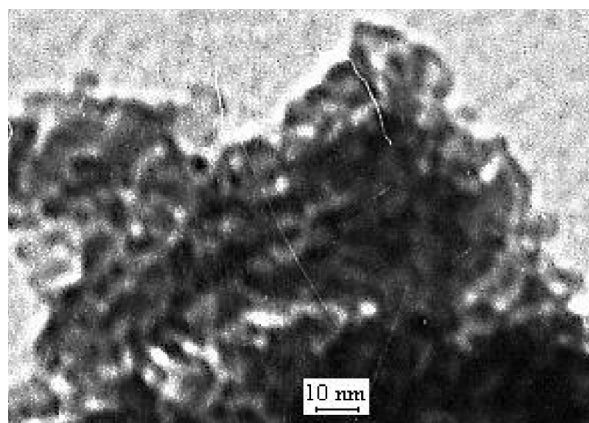
данным микрофотографий, полученных с использованием ТЕМ на приборе GEM-100СХ.

Далее материал был разделен на несколько частей, которые для получения более крупных кристаллитов подвергались термообработке при различных температурах (770, 820, 970 и 1270 К). Определение размера кристаллитов осуществляли при помощи электронного микроскопа JSM-6490LV (рис. 1 в, г).

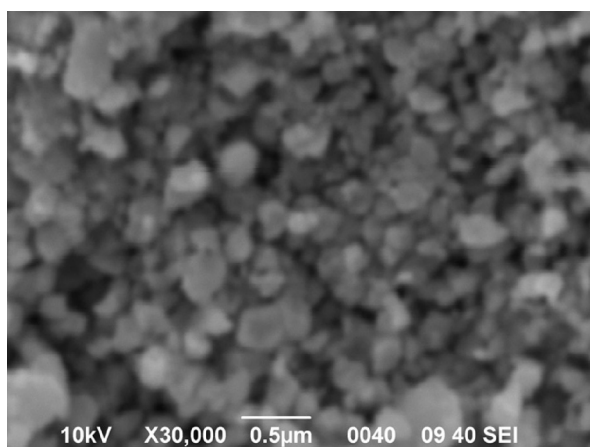
Для измерения электрических и магнитных свойств порошки компактировали способом ХИП при давлении 1 ГПа. Спрессованные образцы отжигали при 570 К для выравнивания кислородной нестехиометрии.



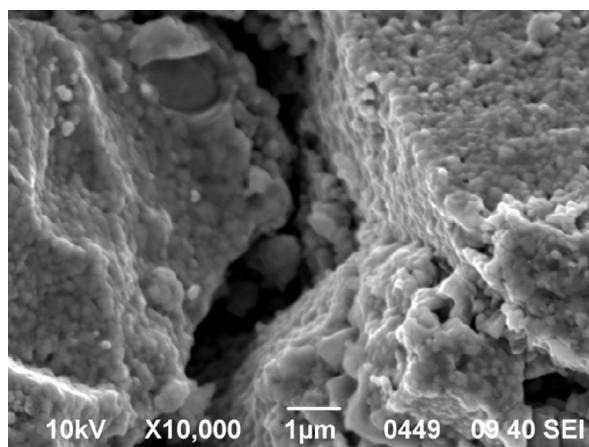
а



б



в



г

Рис. 1. Рентгенограмма (а) и микрофотографии манганита лантана $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ со средним размером кристаллитов 5÷7 (б), 70 (в) и 200 нм (г)

Таблица. Свойства нанопорошковых компактов $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$

Температура отжига, К	Средний размер кристаллитов, нм	Плотность компакта, г/см ³	Удельное сопротивление ρ (77 К), кОм·см	$-MR$ (0,5 кЭ, 77 К), %	Температура Кюри T_C , К
720	5÷7	3,3	—	—	—
770	10	3,4	—	—	238
820	20	3,3	—	—	255
970	70	3,6	283,9	5,1	255
1270	200	4,1	7,5	5,6	250

Электрическое сопротивление измеряли стандартным двухзондовым методом. Туннельную магниторезистивность определяли в поле 5 и 0,5 кЭ. При измерениях в поле 5 кЭ направление движения тока было перпендикулярно направлению поля, при измерениях в поле 0,5 кЭ направление поля и тока параллельны. Динамическую магнитную восприимчивость χ измеряли на частоте 600 Гц в переменных магнитных полях порядка 1 Э.

Результаты и их обсуждение

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

Уменьшение плотности компактов с меньшими размерами кристаллитов объясняется тем, что высокая поверхностная энергия наночастиц приводит к образованию большего количества прочных гранул, которые не разрушаются использованным в эксперименте давлением прессования. Меньшая плотность нанокристаллических образцов наряду с повышенным вкладом слабопроводящей поверхностной фазы приводят к резкому увеличению их сопротивления. По этой причине оказалось невозможным измерить туннельное магнитосопротивление образцов с размером частиц менее 70 нм. Уменьшение размера кристаллитов с 200 до 70 нм приводит к снижению магниторезистивного эффекта, измеренного в поле 0,5 кЭ при 77 К.

На рис. 2а приведены температурные зависимости туннельной магниторезистивности ($-MR = (\rho_H - \rho_0)/\rho_0$) компактов с разным размером кристаллитов в поле 5 кЭ. Как видно из рисунка, туннельное магнитосопротивление меньших

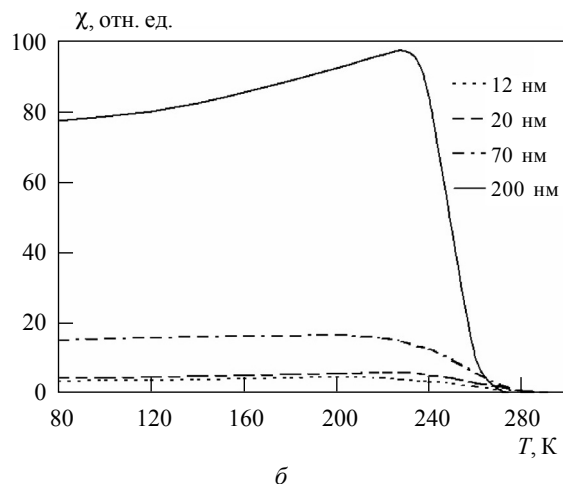
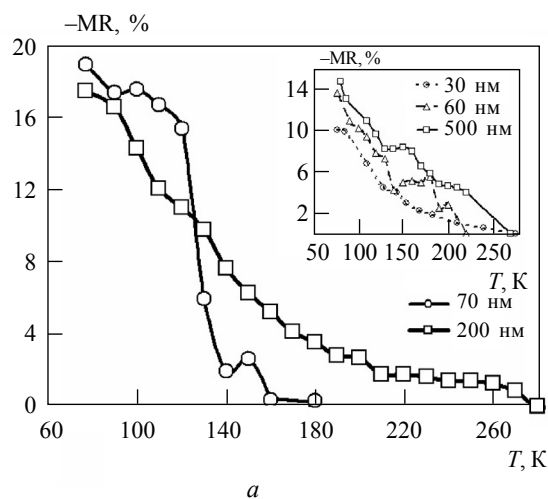


Рис. 2. Температурные зависимости туннельной магниторезистивности (а) и динамической магнитной восприимчивости (б) компактов с различным размером кристаллитов. На вставке показаны аналогичные характеристики для состава $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ [7]

частиц выше при низких температурах, после чего резко снижается и полностью исчезает при температуре на 100 градусов меньшей, чем в образце с размером частиц 200 нм. Также стоит отметить, что кривая напоминает обнаруженную ранее [7] зависимость для состава $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (см. вставку на рис. 2а).

Снижение динамической магнитной восприимчивости χ материалов с уменьшением размеров кристаллитов, показанное на рис. 2б, гораздо интенсивнее, чем приведенное в работе [7], а при $d = 5\div 7$ нм эта характеристика вообще отсутствует. Это может объясняться большей толщиной антиферромагнитного поверхностного слоя [11, 12], которая для данного материала, очевидно, составляет $3\div 5$ нм.

Выводы

С использованием разработанной авторами технологии, включающей холодное изостатическое прессование, получен манганит состава $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ с размером кристаллитов $5\div 7$ нм. Обнаружено, что компакты с частицами только такого размера не проявляют ферромагнитных свойств. Удельное сопротивление образцов с размером кристаллитов 70 нм на два порядка превосходит сопротивление образцов, состоящих из кристаллитов с размером 200 нм. Полученные результаты позволили оценить толщину поверхностного слоя этого материала.

Авторы считают своим долгом поблагодарить сотрудников ИПМ НАНУ А.В. Котко и А.Ю. Ковалю за выполненные микроскопические исследования порошков.

Из використанням холодного ізо­статичного пресування отримано однофазні нанопорошки манганітів складу $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ із середнім розміром кристалітів від 5 до 200 нм. Показано, що тунельний магнітоопір нанокристалічних зразків зникає при значно нижчих температурах, аніж великокристалічних. Магнітна сприйнятливість порошкових компактів манганітів знижується зі зменшенням розміру частинок до цілковитого зникнення феромагнітної фази.

Ключові слова: манганіт лантану, холодне ізо­статичне пресування, розмірний ефект, тунельний магнітоопір

Using cold isostatic pressing the single-phase nanopowders of $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ with average crystallite size from 5 to 200 nm.

It is shown that tunnel magnetoresistance of nanocrystalline samples disappears at a much lower temperature than large-crystalline. When crystallite size decreases the magnetic susceptibility of powder compacts of manganites decreases till the ferromagnetic phase completely vanishes.

Key words: lanthanum manganite, cold isostatic pressure, size effect, tunneling magnetoresistance

1. Изюмов Ю.А., Скрыбин Ю.Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // Успехи физических наук. – 2001. – 171, № 2. – С. 121–148.
2. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // Успехи физических наук. – 1996. – 166, № 8. – С. 833–858.
3. Poulsen F.W. Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3\pm\Delta}$ // Solid State Ionics. – 2000. – 129. – P. 145–162.
4. Nagaev E.L. Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors // Physics Reports. – 2001. – 346, N 6. – P. 387–531.
5. Particle size effects on interplay between charge ordering and magnetic properties in nanosized $\text{La}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{MnO}_3$ / T. Zhang, T.F. Zhou, T. Qian, X.G. Li // Phys. Rev. B. – 2007. – 76. – P. 174415–174422.
6. Влияние размерного фактора на свойства манганита $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ / Труханов С.В., Труханов Ф.В., Степин С. Г. и др. // Физика твердого тела. – 2008. – 50, вып. 5. – С. 849–856.
7. Особенности физических свойств нанокристаллических образцов $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ / Г.Я. Акимов, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко, В.М. Тимченко // Физика твердого тела. – 2009. – 51, вып. 4. – С. 727–728.
8. Нестехиометрия, дефектность структуры и свойства манганит-лантановых магниторезистивных материалов $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ / Пашенко П.В., Харцев С.И., Черенков О.П. и др. // Неорганические материалы. – 1999. – 35, № 12. – С. 1509–1603.
9. Влияние давления, температуры и магнитного поля на сопротивление манганит-лантановой керамики и пленки $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ / Кучеренко С.С., Пашенко В.П., Поляков П.И. и др. // Физика низких температур. – 2001. – 27, № 7. – С. 761–766.
10. Влияние холодного изостатического прессования на синтез и размер частиц манганата лантана / С.Ю. Прилипко, В.М. Тимченко, Г.Я. Акимов, В.И. Ткач // Порошковая металлургия. – 2008. – № 5–6. – С. 26–30.
11. Magnetic properties of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3\pm\Delta}$ manganites: size effects / Markovich V., Fita I., Mogilyansky D. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – 19. – P. 346210–346230.
12. Tunnel-type giant magnetoresistance in the granular perovskite $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ / Ning Zhang, Weiping Ding, Wei Zhong et al. // Physical Review B. – 1997. – 56, N 13. – P. 8138–8142.