

PACS numbers: 61.72.Ff, 61.72.Hh, 71.30.+h, 75.47.Lx, 75.50.Tt, 75.75.Cd, 81.07.Wx

### **Структурные особенности, магнитные и резистивные свойства нанопорошковых лантан-стронциевых манганитов, полученных золь–гель-технологией**

В. А. Турченко, В. П. Пащенко\*, А. В. Пащенко\*, Ю. Ф. Ревенко\*,  
В. Я. Сычева\*, В. А. Глазунова\*, З. Ф. Кравченко\*

*Объединённый институт ядерных исследований,  
ул. Жолио Кюри 6,*

*141980 Дубна, Российская Федерация*

*\*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,  
ул. Р. Люксембург 72,*

*83114 Донецк, Украина*

Выполнены исследования влияния температуры синтеза на размер частиц, структурные, магнитные и резистивные свойства нанопорошковых лантан-стронциевых манганитов со сверхстехиометрическим марганцем, полученных золь–гель-технологией. Установлено влияние температуры синтеза на изменение размера частиц нанопорошков. Тип кристаллической структуры изменяется с ромбоэдрически искажённой на псевдокубическую при уменьшении среднего размера частиц и объёма элементарной ячейки. Установлено влияние размерного фактора на изменение доли ферромагнитной составляющей, ширину флуктуационной области фазового перехода ферро–парамагнетик, величину удельного сопротивления и магниторезистивного эффекта.

Виконано дослідження впливу температури синтезу на розмір частинок, структурні, магнетні та резистивні властивості нанопорошкових лантан-стронційових манганітів з надстехіометричним манганом, одержаних золь–гель-технологією. Встановлено вплив температури синтезу на зміну розміру частинок нанопорошків. Тип кристалічної структури змінюється з ромбоєдрично спотвореної на псевдокубічну при зменшенні середнього розміру частинок і об'єму елементарної комірки. Встановлено вплив розмірного фактора на зміну частки феромагнетної складової, ширину флюктуаційної області фазового переходу феро–парамагнетик, величину питомого опору і магнеторезистивного ефекту.

Influence of temperature of synthesis on the size of particles, structural, magnetic and capacitance–resistance properties of nanopowder lanthanum–

strontium manganites with an overstoichiometric manganite fabricated by sol-gel-technology is studied. Influence of synthesis temperature on the change of size of nanopowder particles is revealed. Type of crystal-structure changes from rhombohedrally distorted to pseudocube one with the decrease of both the average size of particles and the volume of a unit cell. Influence of size factor on the change of part of a ferromagnetic constituent, width of fluctuation area of ferro-paramagnetic phase transition, value of specific resistance and magnetoresistive effect is also determined.

**Ключевые слова:** нанопорошки, манганит-лантановые перовскиты, магнитосопротивление, рентгеноструктурный анализ, золь-гель-технология.

*(Получено 9 ноября 2011 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к стронциевым манганит-лантановым перовскитам обусловлен прежде всего их колоссальным магниторезистивным эффектом (МРЭ), максимальная величина которого проявляется в области фазовых переходов «ферро-парамагнетик» и «металл-полупроводник» [1, 2]. Несмотря на то, что природа МРЭ остается дискуссионной, сам эффект находит широкое практическое применение в датчиках тока [3] или при создании нового класса запоминающих устройств [4]. Самый распространенный способ управления уникальными физическими свойствами манганитов заключается в изменении их химического состава, например, путем неизоэлектронного замещения части редкоземельных ионов А-подрешетки щелочными ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и т.д.) [5] или нарушением соотношения  $\text{La}/\text{Mn}$ , т.е. получением так называемых самодопированных манганитов [6, 7]. Замещение части ионов La неизоэлектронными катионами или вакансиями [8], уже позволило исследователям установить влияние химического состава на изменения: кристаллической структуры, величины удельного сопротивления и МРЭ [9, 10], температуры фазового перехода (ФП) «металл-полупроводник»  $T_{ms}$  и «ферро-парамагнетик»  $T_c$ , а также определить оптимальный состав с максимальной величиной МРЭ. Такой способ позволяет не только повышать величину МРЭ, но и температуру фазового перехода.

Исследования лантан-стронциевых манганитов со сверхстехиометрическим марганцем, несмотря на уже имеющиеся публикации в научной литературе [11, 12], недостаточны, несмотря на их актуальность для понимания как природы магниторезистивного эффекта, так и возможности управления их физическими свойствами. Одним из очевидных преимуществ легированных манганитоперовскитовых систем перед разрабатываемыми в настоящее время слоистыми структурами (имеющими ферромагнитные и немагнитные

слои) с высоким магнитосопротивлением, помимо большой величины МРЭ, является довольно высокая температура, при которой наблюдается эффект колоссального магнитосопротивления, и возможность доведения ее до комнатной.

Как правило, исследования подобного рода выполнены на поликристаллических образцах, полученных стандартным керамическим методом [13] или на монокристаллах [14]. Основная цель данной работы — установление закономерностей влияния температуры синтеза на размер частиц, структурные, магнитные и резистивные свойства нанопорошковых лантан-стронциевых манганитов со сверхстехиометрическим марганцем, полученных золь-гель-технологией.

## 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

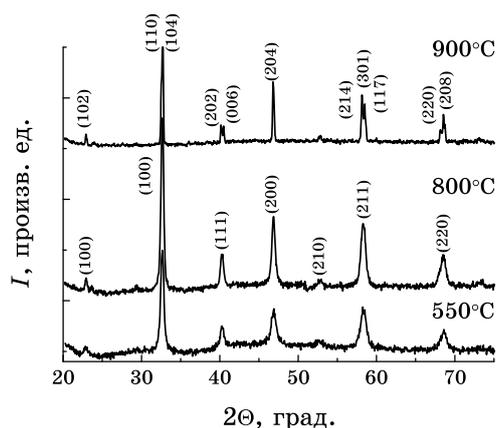
Объектами исследований являлись нанопорошковые манганитоперовскиты  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , полученные по золь-гель-технологии с последующим отжигом при температуре  $t_{\text{син}} = 550, 600, 700, 800, 900^\circ\text{C}$ .

В качестве основных методов исследования применили:

- 1) рентгеноструктурный в Си-излучении на установке ДРОН-2 — для определения фазового состава, типа структуры и ее параметров;
- 2) электронная микроскопия JEM-200 A — для определения размеров кристаллитов;
- 3) метод дифференциальной магнитной восприимчивости — для определения температурной зависимости абсолютных значений  $\chi_{ac}$  ( $77\text{--}400\text{ K}$ ,  $h = 0,1\text{ Э}$ ,  $\nu = 600\text{ Гц}$ ), температуры магнитного упорядочения  $T_C$  и построения диаграммы магнитного фазового состояния;
- 4) резистивный (четырёхконтактный) метод — для определения удельного сопротивления  $\rho$  в температурном интервале  $77\text{--}400\text{ K}$ ;
- 5) магниторезистивный метод — для определения магниторезистивного эффекта  $MR = \Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$ , где  $\rho_0$  и  $\rho_H$  — удельное сопротивление при  $H = 0$  и  $5\text{ кЭ}$  соответственно в интервале температур  $77\text{--}450\text{ K}$ .

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рентгеноструктурным данным, все исследуемые образцы  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$  — однофазные (рис. 1). Образцы, синтезируемые при температурах  $550\text{--}800^\circ\text{C}$ , обладают псевдокубической, а при  $900^\circ\text{C}$  — ромбоэдрически искаженной ( $R\bar{3}c$ ) перовскитовой структурой, аналогично [15]. Необходимо отметить, что псевдокубическая — это слабоискаженная ромбическая структура [16], где  $a \approx c \approx b/\sqrt{2}$ , которая, как правило, наблюдается в массивных по-

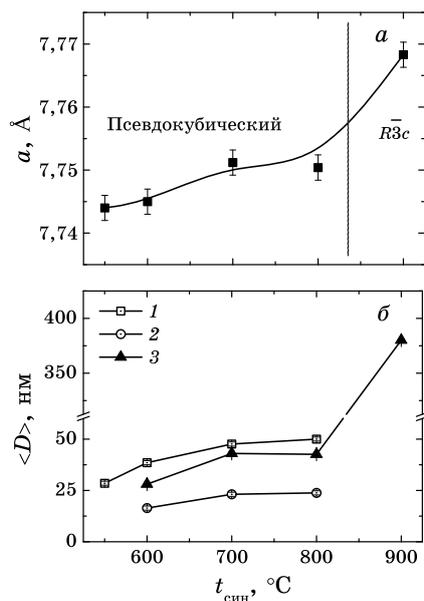


**Рис. 1.** Вид дифрактограмм нанопорошковых образцов  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , полученных при температурах 550°C (1), 800°C (2) и 900°C (3).

ликристаллических образцах стехиометрического состава [17]. Объем элементарной ячейки лантан-стронциевых манганитов со сверхстехиометрическим марганцем уменьшается при понижении температуры синтеза (рис. 2, *a*), возможная причина которого рассматривается ниже.

Полуширина дифракционных пиков при понижении температуры синтеза — возрастает, что указывает на возможное изменение размеров кристаллитов. Расчет, выполненный методами Селякова–Шеррера [18] и Вильямсона–Холла [19, 20] (рис. 2, *б*, кривая 1 и 2, соответственно), а также данные электронной микроскопии (рис. 2, *б*, кривая 3 и рис. 3) подтверждают уменьшение среднего размера кристаллитов при понижении температуры синтеза. Необходимо отметить, что зависимость среднего размера кристаллитов ( $\langle D \rangle$ ) нанопорошков полученных нами золь–гель-методом сопоставима с зависимостями, наблюдаемыми в работах [21 и 22] для близких по химическому составу La–Sr-манганитов, полученных методами пиролиза и золь–гель соответственно. Это указывает на слабую зависимость укрупнения частиц в лантан-стронциевых манганитах от метода их синтеза.

Необходимо отметить, что при уменьшении среднего размера наночастиц от 46 нм до 28,5 нм параметр кристаллической решетки уменьшается. Возможной причиной этого может быть некомпенсированность межатомных связей атомов, расположенных на поверхности, в отличие от атомов, расположенных внутри частицы. Следовательно, частицы разной дисперсности могут иметь несколько отличный химический состав, обусловленный, например, отклонением от стехиометрии по кислороду. Для малых частиц с большей долей поверхности, а, соответственно, и концентрацией



**Рис. 2.** Зависимости параметра кристаллической решетки ( $a$ ) и среднего размера частиц ( $b$ ), определённого методом Селякова–Шеррера (1), Вильямсона–Холла (2) и микроскопическим методом (3) нанопорошковых образцов  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , полученных при разных температурах синтеза.

кислорода, характерна повышенная концентрация  $\text{Mn}^{4+}$  и с меньшим ионным радиусом ( $r = 0,67 \text{ \AA}$ ). В результате чего, мы можем иметь частицы, как с разным набором параметров решеток, так и разным типом структурны. Подтверждением этого являются данные электронной микроскопии (рис. 3,  $a$ ) которые позволяют выделить наличие бимодальной структуры в образце, синтезированном при  $550^\circ\text{C}$ .

Другая возможная причина уменьшения параметра решетки с ростом дисперсности кристаллитов — структурные превращения, вызываемые уменьшением размера частиц, что, например, наблюдается на рис. 2 при снижении температуры синтеза от  $900$  до  $800^\circ\text{C}$ .

Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости ( $4\pi N\chi_{ac}$ ) образцов  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , синтезированных при разных температурах, приведены на рис. 4,  $a$ . Калибровку выполняли с учетом размагничивающего фактора ( $N$ ) образцов на ферромагнитном никеле. Для всех образцов, температура фазового перехода «ферро–парамагнетик»  $T_c$  понижается, аналогично [21], а флуктуационная область фазового перехода «ферро–парамагнетик»  $\Delta T_c$  (фаза Гриффитса!), которая характеризует магнитную неоднородность, связанную со структурной, увели-

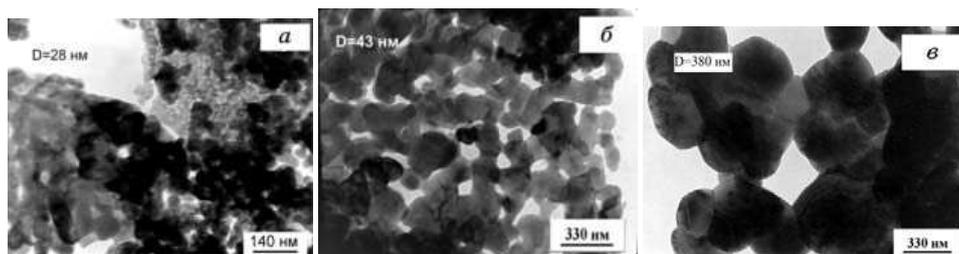


Рис. 3. Микроструктура порошков  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , полученных при температурах  $t_{\text{син}} = 550^\circ\text{C}$  (а),  $700^\circ\text{C}$  (б) и  $900^\circ\text{C}$  (в).

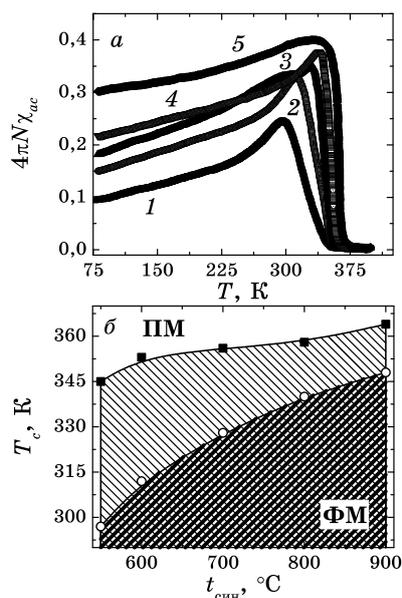
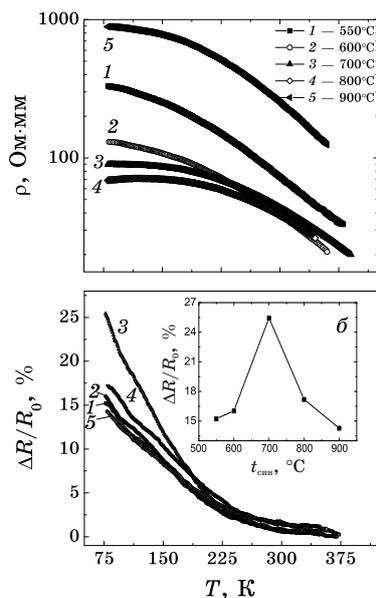


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и фазовая диаграмма магнитного состояния (б) образцов  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , синтезированных при температуре  $550^\circ\text{C}$  (1),  $600^\circ\text{C}$  (2),  $700^\circ\text{C}$  (3),  $800^\circ\text{C}$  (4) и  $900^\circ\text{C}$  (5).

чивается (рис. 4, б) с уменьшением среднего размера частиц, что обусловлено влиянием поверхностного эффекта. Изменение характера зависимости  $4\pi N\chi_{ac}(T)$  с уменьшением среднего размера наночастиц от 380 нм до 28 нм в интервале температур ниже  $T_c$ , свидетельствует об увеличении АФМ составляющей из-за уменьшения обменного взаимодействия между ионами  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ , аналогично [23].

По мере уменьшения размера частиц граничный (переходной) слой поверхностного слоя увеличивается. (Согласно Мазур, поверх-



**Рис. 5.** Температурные зависимости удельного сопротивления (*a*) и магниторезистивного эффекта (*б*) образцов  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , синтезированных при температурах: 550°C (1), 600°C (2), 700°C (3), 800°C (4) и 900°C (5).

ностный слой — АФМ, а внутренний — ФМ.)

Уменьшение магнитной восприимчивости при понижении температуры можно объяснить пиннингом ФМ-доменных стенок на наноструктурной неоднородности матричной перовскитовой структуры кристаллитов, который приводит к неполной намагниченности образцов в слабом переменном поле высокой частоты [24].

На рисунке 5, *a* приведена температурная зависимость удельного сопротивления образцов  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , синтезированных при разных температурах. Чрезвычайно развитые границы раздела и высокая концентрация дефектов обуславливают интенсивное рассеяние носителей тока в наноматериалах. Однако на электропроводность более сильное влияние может оказывать локализация носителей заряда. В результате уменьшения размера кристаллитов происходит рост локализации, и, как следствие, уменьшение концентрации носителей заряда, что приводит к росту удельного сопротивления (рис. 5, *a*, кривая 1–4). В области низких (азотных) температур значительно возрастает вклад рассеяния носителей заряда на мезоструктурных неоднородностях границ раздела кристаллитов. Образцы с ромбоэдрически искаженной перовскитовой решеткой, согласно [25], должны обладать более высокой проводимостью. Большую величину удельного сопротивления в образце, синтезированном при 900°C, мы связываем с большим разбросом

размера кристаллитов, а, следовательно, и его более высокой пористостью.

Известно, что стронциевые манганит-лантановые перовскиты обладают двумя типами МРЭ: в области фазового перехода «металл–полупроводник» и в области низких (азотных) температур [26]. Природа туннельного низкотемпературного магниторезистивного эффекта, также как и при  $T_p$ , остается дискуссионной. Необходимо отметить, что если МРЭ при  $T_p$  связывают, как правило, преимущественно с объемной мезоструктурной неоднородностью и дефектностью решетки кристаллитов (доменов), то туннельный эффект — с низкоразмерной наноструктурой, обусловленной протяженностью или шириной разупорядоченных межкристаллитных (междоменных) зон. В исследованных нами образцах проявляется только низкотемпературный МРЭ, тогда как «высокотемпературный» — отсутствует.

С уменьшением среднего размера кристаллитов (от 380 нм до 43 нм) величина низкотемпературного МРЭ возрастает в  $\approx 1,7$  раз. Дальнейшее уменьшение размера наночастиц способствует увеличению локализации носителей заряда и, соответственно, вероятность рассеяния их на границах зерен уменьшается, что и приводит к уменьшению низкотемпературного МРЭ, наблюдаемому на рис. 5, кривая 3–5.

#### 4. ВЫВОДЫ

В результате выполненной работы, необходимо сделать следующие выводы.

1. Установлено уменьшение объема элементарной ячейки и изменение ромбоэдрически искаженной перовскитовой структуры на псевдокубическую с уменьшением среднего размера наночастиц лантан-стронциевых манганитов со сверхстехиометрическим марганцем, полученных золь–гель-технологией.

2. Отличия температур фазового перехода «ферро–парамагнетик» в образцах  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , синтезированных при температурах 550–900°C, объяснены влиянием размерного эффекта, обусловленного различной кислородной нестехиометрией и дефектностью кристаллической решетки.

3. Установлено уменьшение температуры Кюри и увеличение флуктуационной области фазового перехода с уменьшением среднего размера частиц в образцах  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , полученных по золь–гель-технологии.

4. В нанопорошковых образцах  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , синтезированных при температурах 550–900°C, в исследуемом интервале температур (77–400 К) установлен «полупроводниковый» тип проводимости и отсутствие фазового перехода «металл–полупроводник».

5. В нанопорошковых образцах  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , полученных по золь-гель-технологии, в исследованном интервале температур 77–400 К наблюдается только низкотемпературный МРЭ, обусловленный туннелированием носителями заряда мезоструктурных межчастичных границ зерен.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Nagaev, *Physics Reports*, **346**: 387 (2001).
2. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, *Physics Reports*, **344**: 1 (2001).
3. С. С. Кучеренко, П. И. Поляков, В. П. Пащенко и др., *Письма в журнал технической физики*, **27**: 24 (2001).
4. J. M. Daughton, *Thin Solid Films*, **216**: 162 (1992).
5. M. V. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.*, **73**: 583 (2001).
6. В. П. Дьяконов, В. П. Пащенко, Э. Е. Зубов и др., *ФТТ*, **45**: 870 (2003).
7. Т. Н. Тарасенко, А. С. Мазур, А. И. Линник, В. Т. Довгий, Г. И. Маковецкий, К. И. Янушкевич, *ФТТ*, **53**: 899 (2011).
8. Ю. А. Бойков, Д. Эртс, Т. Клаесон, *ФТТ*, **42**: 2042 (2000).
9. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., *Phys. Rev. B*, **51**: 14103 (1995).
10. Y. X. Jia, Li Lu, K. Khazeni et al., *Phys. Rev. B*, **52**: 9147 (1995).
11. В. Т. Довгий, А. И. Линник, В. П. Пащенко и др., *ФНТ*, **29**: 380 (2003).
12. В. Т. Довгий, А. И. Линник, С. Ю. Прилипко и др., *Физика и техника высоких давлений*, **21**: 62 (2011).
13. O. I. V'yunov, A. G. Belous, A. I. Tovstolytkin, and O. Z. Yanchevskii, *Journal of European Ceramic Society*, **27**: 3919 (2007).
14. В. В. Машкауцан, Р. И. Зайнуллина, Н. Г. Бебенин и др., *ФТТ*, **45**: 468 (2003).
15. В. С. Захвалинский, R. Laiho, К. Г. Лисунов и др., *ФТТ*, **48**: 2175 (2006).
16. В. Е. Найш, *ФММ*, **85**: 5 (1998).
17. В. Е. Найш, *ФММ*, **92**: 3 (2001).
18. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: Изд-во МИСиС: 1994).
19. А. А. Валеева, Б. А. Гижевский, В. П. Пилюгин и др., *ФММ*, **99**: 62 (2005).
20. А. И. Гусев, *Нано: материалы, структуры, технологии* (Москва: Физматлит: 2005).
21. А. Е. Теплых, С. Г. Богданов, Э. З. Валиев и др., *ФТТ*, **45**: 2222 (2003).
22. Ning Zhang, Wei Yang, Weiping Ding et al., *Solid State Commun.*, **109**: 537 (1999).
23. Т. И. Арбузова, И. Б. Смоляк, С. В. Наумов и др., *ЖЭТФ*, **116**: 1664 (1999).
24. Ф. Н. Буханько, В. П. Дьяконов, Н. А. Дорошенко и др., *ФТВД*, **13**: 49 (2003).
25. В. С. Захвалинский, R. Laiho, К. Г. Лисунов и др., *ФТТ*, **48**: 2175 (2006).
26. В. А. Турченко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др., *Порошковая металлургия*, № 9/10: 35 (2006).