

PACSnumbers: 61.46.Hk, 72.60.+g, 73.63.Bd, 75.30.Cr, 75.50.Tt, 75.75.Cd, 81.07.Wx

Особенности магнитных и электрических свойств нанокристаллических манганитов La–Sr-системы

В. Т. Довгий, А. И. Линник, С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов,
Ю. Ф. Ревенко, А. А. Новохацкая, Т. А. Линник, Н. В. Давыдейко

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72,
83114 Донецк, Украина*

Методом совместного осаждения синтезированы однофазные нанопорошки манганита состава $\text{La}_{0,52}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_3$ со средним размером кристаллитов в 30, 60 и 200 нм. Показано, что размер кристаллитов оказывает существенное влияние на электрические и магнитные свойства исследованных образцов: с уменьшением размера частиц увеличивается на порядки электросопротивление и существенно снижается температура Кюри, а также уширяются пики магнитной восприимчивости. Обнаружено, что компактированные образцы исходных порошков демонстрируют нормальный (обычный) магнитный гистерезис, в то время как керамические образцы, полученные спеканием «компактов» при 1270 К, проявляют «аномальный» магнитный гистерезис.

Методом сумісного осадження синтезовано однофазні нанопорошки манганіту складу $\text{La}_{0,52}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_3$ з середнім розміром кристалітів у 30, 60 і 200 нм. Показано, що розмір кристалітів істотно впливає на електричні і магнетні властивості досліджених зразків: зі зменшенням розміру частинок збільшується на порядки електроопір і істотно знижується температура Кюрі, а також розширюються піки магнетної сприйнятливості. Виявлено, що компактовані зразки початкових порошків демонструють нормальну (звичайну) магнетну гістерезу, тоді як керамічні зразки, яких одержано спіканням «компактів» за 1270 К, виявляють «аномальну» магнетну гістерезу.

Single-phase nanopowders of $\text{La}_{0,52}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_3$ manganite with an average grain size of 30, 60, and 200 nm are synthesised by the method of coprecipitation of salts. As shown, the grain size significantly influences on electrical and magnetic properties of the samples under investigation. With grain size decreasing, electroresistance becomes few orders higher, the Curie temperature significantly decreases, and the magnetic susceptibility peaks become broader. As revealed, the compact samples of initial powders show a

normal (usual) magnetic hysteresis, while the ceramic samples obtained by sintering of 'compacts' at 1270 K show an 'abnormal' magnetic hysteresis.

Ключевые слова: манганиты, нанокристаллиты, удельное сопротивление, магнитная восприимчивость, аномальный магнитный гистерезис.

(Получено 21 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование редкоземельных манганитов со структурой перовскита является важным направлением физики твердого тела. Эти соединения интересны с точки зрения изучения взаимодействия между магнитными, электрическими и структурными параметрами в сильнокоррелированных системах [1–3]. Природа магнитных и электрических взаимодействий в этих материалах в настоящее время не полностью понятна и является предметом широких дискуссий.

С практической точки зрения они интересны как материалы, проявляющие колоссальное магнитосопротивление (КМС) и при использовании их в качестве записывающих и считывающих устройств магнитной записи [4], высокочувствительных датчиков магнитного поля [5] и др.

Переход от микро- к нанокристаллическим объектам исследования, осуществленных на рубеже столетий в области высоких технологий, привело к открытию качественно новых свойств материалов и реализации принципиально новых инженерных решений. Поэтому одним из важных направлений в современных исследованиях манганитов является изучение размерного эффекта с различными типами и содержанием легирующих элементов [6–9].

Целью настоящей работы было получение однофазных материалов с различными размерами кристаллитов и изучение влияния размера частиц на электрические и магнитные свойства.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Нанокристаллические образцы манганита состава $\text{La}_{0,52}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_3$ со средним размером кристаллитов 30 нм были получены методом совместного осаждения растворов нитратов лантана (марки Ч) и марганца (марки ЧДА) в растворе аммиака. Температура синтезирующего отжига была 870 К. Полноту синтеза определяли методом рентгеноструктурного фазового и химического анализов. Рентгеновский анализ выполняли на установке ДРОН-3 в CuK_α -излучении (рис. 1, а). Перед съемкой спрессованные порошки тщательно растирали для повышения точности измерения. Результаты анализов не выявили других фаз кроме перовскитной. Средний размер кри-

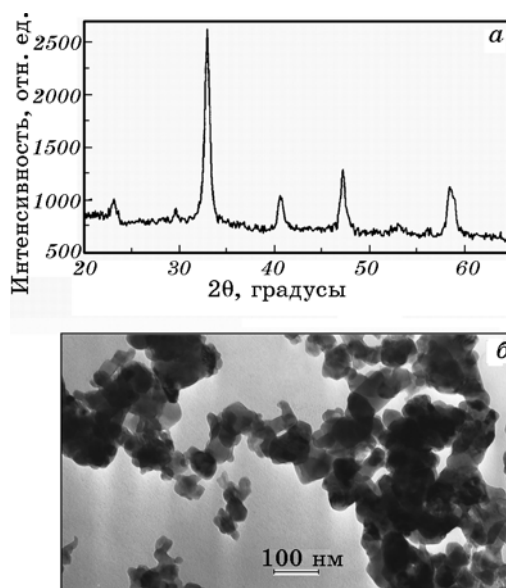


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) образца манганита $\text{La}_{0,52}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_3$ со средним размером кристаллитов ~ 30 нм.

сталлитов определяли по данным микрофотографий, полученных с использованием ТЕМ на приборе GEM-100CX (рис. 1, б). Далее материал был разделен на три части, две из которых подвергали термообработке при 1020 К и 1270 К. Размер кристаллитов после термообработки был установлен по данным микрофотосъемки на электронном микроскопе JSM-6490LV. Средний размер кристаллитов в порошке, отожженном при 1020 К, составил 50–60 нм, а при 1270 К — 200 нм.

Холодное изостатическое прессование всех образцов выполняли при давлении 1 ГПа. Спрессованные образцы отжигали при 620 К для выравнивания кислородной нестехиометрии. На втором этапе скомпактированные образцы дополнительно спекали 3 часа при 1270 К с целью формирования керамики. Затем образцы вновь отжигали при 620 К. Как показала микрофотосъемка, после такой термообработки размер кристаллитов во всех образцах составил ~ 200 нм. Отметим, что формирование керамики в данном методе происходит при температуре значительно более низкой, чем для обычной твердотельной технологии.

Электросопротивление образцов измеряли стандартным четырехзондовым методом.

Начальную магнитную восприимчивость χ как «компактов», так и спеченных образцов измеряли на индуктивно-частотной установке (рабочая частота 5 МГц) модуляционным методом (частота моду-

лирующего магнитного поля 333 Гц, амплитуда — 4–10 Э).

Петли магнитного гистерезиса «компактов» и спеченных образцов записывали также с помощью индуктивно-частотной установки по изменению резонансной частоты $\Delta F \propto \Delta M = f(H)$ [10] колебательного контура, в катушку которого помещали образец. Перемагничивание выполняли в диапазоне от -2 кЭ до $+2$ кЭ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены температурные зависимости удельного сопротивления ρ «компактов» (кривые 1–3) и керамики (кривые 4–6). Кривые 1–3 соответствуют образцам с размером зерна 30, 60, 200 нм и демонстрируют резкое уменьшение сопротивления с увеличением размера кристаллитов. Наиболее вероятной причиной уменьшения сопротивления является значительное снижение числа границ, препятствующих прохождению тока, при увеличении размера зерна. Заметим также, что кривые 1–3 проявляют полупроводниковый тип проводимости ($(\Delta\rho/\Delta T) < 0$). Сильное изменение сопротивления наблюдается также для керамики. При этом кривые 4–6, соответствуют образцам с размером кристаллитов до спекания 30, 60, 200 нм соответственно. Поведение этих кривых свидетельствует о другой причине заметного уменьшения сопротивления, а именно, образовании переходных зон («мостиков») между кристаллитами при спекании компактированных образцов (керамизация). Таким образом, становится очевидно, что поскольку образец с начальным размером зерна 200 нм уже подвергался на начальном этапе (в виде порошка) отжигу при 1270 К, повторная его термооб-

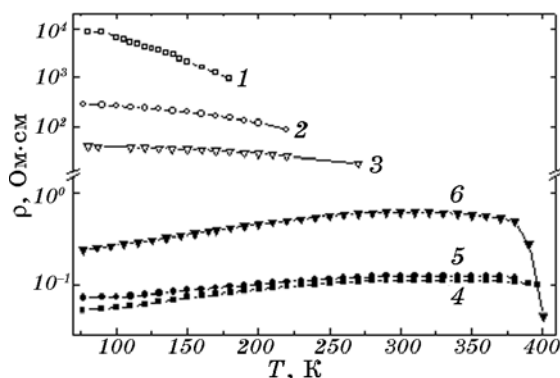


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ компактированных (размер кристаллитов: 1 — 30 нм, 2 — 60 нм, 3 — 200 нм) и керамических (получены спеканием «компактов» при температуре 1270 К, кривые 4–6) образцов манганита $\text{La}_{0,52}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_3$.

работка при той же температуре (но уже в виде «компакта») привела к наименьшему изменению его сопротивления (сравни кривые 3 и 6). В то же время образцы с исходным размером зерна 30 и 60 нм, будучи спрессованными в «компакты», и подвергнутые спеканию при 1270 К, испытывают гораздо большее воздействие диффузионных процессов, благодаря большей площади соприкосновения наночастиц. В результате количество переходных зон («мостиков») между финальными кристаллитами будет больше, чем в случае образца с начальным размером зерна 200 нм. Причем эффект будет тем заметнее, чем меньше исходный размер зерна (сравни кривые 1, 2 и 4, 5). Отметим, что керамические образцы (кривые 4–6) демонстрируют металлический тип проводимости ($(\Delta\rho/\Delta T) > 0$), в отличие от «компактов» (кривые 1–3).

На рисунке 3 приведена температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости компактированных образцов. Из рисунка видно, что $\chi(T)$ существенно зависит от размера кристаллитов и с его увеличением зависимость $\chi(T)$ дает все более узкий пик и сдвигается в сторону высоких температур. Узкий пик $\chi(T)$ для «компакта» с размером кристаллитов 200 нм свидетельствует о высокой однородности данного образца. Точка Кюри, определенная серединой правого склона пика $\chi(T)$ для этого образца составляет ~ 370 К, что хорошо согласуется с фазовой диаграммой системы La–Sr для исследуемого состава. Таким образом, можно сделать вывод о том, что кристаллиты 200 нм превышают размер, для которого объект может считаться макроскопическим.

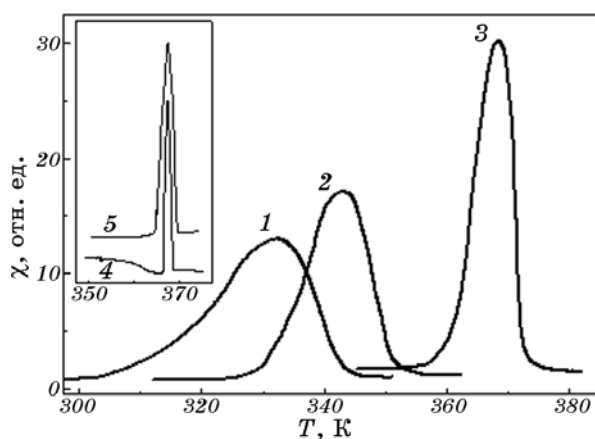


Рис. 3. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости χ компактированных образцов манганита $\text{La}_{0,52}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_3$ с размером кристаллитов: 1 — 30 нм, 2 — 60 нм, 3 — 200 нм. На вставке представлен вид $\chi(T)$ для керамических образцов, полученных спеканием «компактов» с исходным размером кристаллитов: 4 — 30 нм, 5 — 200 нм.

С другой стороны, сравнительно широкие пики $\chi(T)$ для «компактов» с размером кристаллитов 60 нм и, особенно, 30 нм свидетельствует о явном размерном эффекте. Поскольку нет оснований считать эти образцы неоднородными по составу, следует заключить, что размер кристаллитов в них, по-видимому, меньше критического размера однодоменных частиц и приближается к состоянию суперпарамагнетизма [11]. При этом даже слабая дисперсия размера кристаллитов должна приводить к сильной зависимости, в частности, точки Кюри от размера кристаллита. Именно дисперсией точки Кюри можно объяснить уширение пиков $\chi(T)$ для 60- и, особенно, 30 нм-частиц с максимумами 345 и 330 К соответственно. Наибольшие величины точек Кюри, определенные по правому склону данных пиков дают значения соответственно 350 и 340 К, что значительно ниже 370 К и подтверждают обнаруженный размерный эффект.

Дополнительное спекание компактированных образцов при температуре 1270 К оказалось достаточным, чтобы образцы перешли в состояние керамики. В частности, электросопротивление упало на порядки (см. рисунок 2), а на зависимости $\rho(T)$ наблюдается переход металл–полупроводник. На вставке рисунка 3 показаны пики $\chi(T)$ керамических образцов, полученных после спекания при 1270 К «компактов» с исходным размером кристаллитов 30 (4) и 200 нм (5). Видно, что оба пика $\chi(T)$ наблюдаются при температуре 370 К и резко сужены. Такое совмещение точек Кюри легко объяснить, если учесть, что в результате спекания размер кристаллитов увеличился в обоих случаях до макроскопического, что для данного состава образцов и должно дать точку Кюри ~ 370 К. Резкое уменьшение ширины пиков $\chi(T)$ свидетельствует об очень высокой магнитной и структурной однородности исследованных керамик.

Другой важный результат был получен в исследованиях магнитного гистерезиса при перемагничивании компактированных и керамических образцов с начальным размером кристаллитов 30 нм и 200 нм. На рисунке 4 для значений магнитного поля от -500 до $+500$ Э при комнатной температуре приведены полевые зависимости изменений резонансной частоты $\Delta F \propto \Delta M = f(H)$ колебательного контура, в катушку которого помещали образец. Намагничивание и размагничивание образцов на рис. 4 показано стрелками. Как видно, при перемагничивании «компактов» гистерезис носит нормальный характер, чтобы размагнитить образец после намагничивания в поле 2 кЭ следует приложить поле обратного направления (см. рис. 4, а).

Картина резко изменилась после спекания. В больших магнитных полях также наблюдается нормальный гистерезис. Однако в малых полях при размагничивании магнитный момент образцов достигает минимума в том же по направлению поле, что и при намагничивании (кривая размагничивания идет ниже кривой

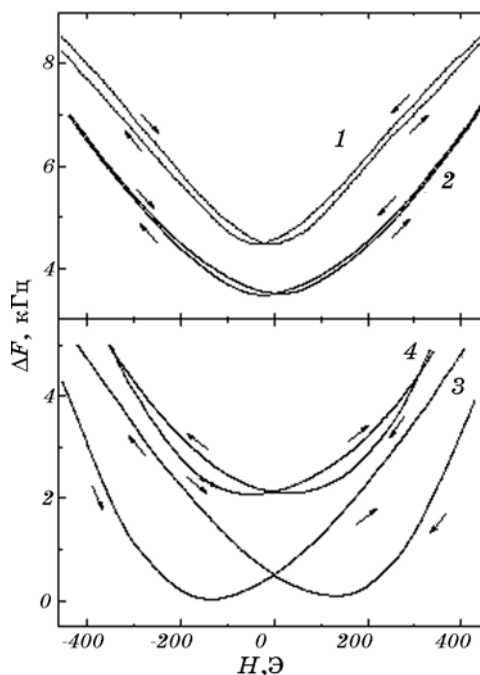


Рис. 4. Изменение резонансной частоты измерительного контура ($\Delta F \propto \Delta M$) с компактированными (а) и керамическими (б) образцами манганита $\text{La}_{0,52}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_3$ при изменении магнитного поля. «Компакты» с размером кристаллитов: 1 — 30 нм, 2 — 200 нм. Керамика получена спеканием «компактов» с исходным размером кристаллитов: 3 — 30 нм, 4 — 200 нм. Стрелками показано направление изменения магнитного поля.

намагничивания; см. рис. 4, б).

Такой «аномальный» гистерезис наблюдался нами ранее на аналогичных образцах, но полученных по твердотельной технологии [10]. Мы связываем появление «аномального» гистерезиса с возникновением переходных зон («мостиков») между кристаллитами при спекании компактированных образцов. Эти зоны могут представлять собой неоднородные области с измененным по содержанию ионов составом по сравнению с самими кристаллитами, что приводит к различному направлению намагниченности в кристаллитах и переходных зонах и является причиной появления «аномального» магнитного гистерезиса. Возможным механизмом такого поведения является, взаимодействие (обменная анизотропия) между ферромагнитной и антиферромагнитной фазами. Обменная анизотропия в пограничной области, разделяющей две фазы, приводит к сдвигу петли гистерезиса при намагничивании таких материалов в области низких температур [12].

Таким образом, вышеприведенные результаты позволяют сде-

лать следующие выводы.

1. Методом совместного осаждения при температуре 870 К удалось синтезировать однофазные образцы манганита состава $\text{La}_{0,52}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_3$ с минимальным размером кристаллитов 30 нм.

2. Установлено, что для компактированных образцов с уменьшением размера зерна заметно уменьшается температура Кюри и на порядки увеличивается электросопротивление.

3. Дополнительное спекание «компактов» (керамизация) приводит к увеличению размера кристаллитов, смещает точку Кюри в область высоких температур и на порядки уменьшает электросопротивление.

4. Обнаружено, что при перемагничивании компактированные образцы проявляют нормальный гистерезис, в то время как керамические — аномальный гистерезис как результат возникновения переходных зон между кристаллитами с отличным от ядра кристаллитов составом.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, *УФН*, **171**, № 2: 121 (2001).
2. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, *УФН*, **171**, № 6: 577 (2001).
3. С. М. Дунаевский, *ФТТ*, **46**, № 2: 193 (2004).
4. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.*, **346**: 387 (2001).
5. E. L. Brosha, R. Mukundan, D. R. Brown et al., *Sens. Actuators B*, **69**: 171 (2000).
6. N. Zhang, W. Ding, W. Zhong et al., *Phys. Rev. B*, **56**: 8138 (1997).
7. С. В. Труханов, Ф. В. Труханов, С. Г. Степин и др., *ФТТ*, **50**: 849 (2008).
8. P. Dey and T. K. Nath, *Phys. Rev. B*, **73**: 214425 (2006).
9. N. Das, P. Mondal, and D. Bhattacharya, *Phys. Rev. B*, **74**: 014410 (2006).
10. В. Т. Довгий, А. И. Линник, В. П. Пащенко и др., *Письма в ЖТФ*, **29**, № 14: 81 (2003).
11. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
12. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.*, **105**: 904 (1957).