

Субмикроструктурное состояние и магниторезистивный эффект в горячепрессованных перовскитоподобных манганитах

**Н. А. Выборнов, В. К. Карпасюк, А. М. Смирнов, А. Г. Баделин,
Е. И. Безниско, А. А. Панкратов, В. В. Сенин, В. В. Сорокин**

Изучено влияние условий нагружения и скорости подъема температуры при горячем прессовании на формирование субмикроструктурной структуры, пористость и величину магниторезистивного эффекта керамических лантан-стронциевых манганитов с замещением марганца хромом методами электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии и электромагнитных измерений. Найдено, что у манганита состава $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ при оптимальных условиях синтеза величина магниторезистивного эффекта в поле 12 кЭ при температуре около 270 К достигает 15%.

Введение

Изучение влияния состава и условий синтеза на структуру и свойства компактных нанокристаллических манганитов семейства перовскитов, обладающих при определенных условиях колоссальным магнитосопротивлением, обоснование и разработка физико-химических основ технологии управления их характеристиками представляют значительный научный интерес и это имеет большое практическое значение [1, 2]. В частности, одна из важных проблем — обеспечение достаточно высокой плотности, твердости и прочности нанокерамики [3]. Использование технологии горячего прессования (ГП) [4] позволяет уменьшить пористость от десятков до единиц процентов, получить зерна субмикронных размеров, повысить твердость и прочность манганитов [2, 5].

При спекании под давлением возрастает роль механических напряжений в формировании структуры манганитов, в частности влияние на симметрию кристаллической решетки и концентрацию кислорода [4 – 6], образование упругих концентрационных доменов [6, 7], возникновение состояний фазового расслоения на ферромагнитные, антиферромагнитные и парамагнитные области [8, 9]. Содержание кислорода определяет соотношение концентраций

разновалентных катионов ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) и возникновение точечных дефектов различного типа [10, 11]. С уменьшением размеров частиц (зерен) в нанокристаллических манганитах наблюдаются размерные эффекты [12 – 17], причем магниторезистивный эффект обычно возрастает.

В данной работе изучено влияние условий нагружения и скорости подъема температуры при горячем прессовании на формирование субмикроструктурной структуры, пористость и величину магниторезистивного эффекта керамических лантан-стронциевых манганитов с замещением марганца хромом.

Материалы и методика исследований

Серии образцов манганитов системы $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,15$) спекали при температуре 1473 К в течение 1 ч под давлением 73,5 МПа. Подъем температуры до 1473 К осуществлялся в двух режимах: под давлением (режим I) и без приложения давления (режим II). В последнем случае давление прикладывали к образцам постепенно в течение 10 минут после достижения указанной температуры. Скорость подъема температуры в режиме I составляла 400, 600 или 1200 К/ч, в режиме II — 1200 К/ч. После спекания образцы охлаждали

вместе с печью. Для сопоставления характеристик горячепрессованных манганитов с параметрами манганитов, синтезированных по обычной керамической технологии, образцы тех же составов были спечены при атмосферном давлении и температуре 1473 К. Скорость подъема температуры в этом случае составляла 1200 К/ч, время изотермической выдержки — 1 ч.

Фазовый состав полученных материалов определяли рентгеноструктурным анализом на аппарате АДП-2-01 (Cu K_{α} -излучение, Ni-фильтр).

Исследование морфологии, микро- и наноструктуры поверхности и межзеренных границ образцов было проведено методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии (СТМ и АСМ). Образцы подготавливали к исследованиям путем длительной полировки мелкодисперсными алмазными абразивами на установке "MULTIPOL" с последующей промывкой в изопропиловом спирте при воздействии ультразвука. Непосредственно перед исследованиями образцы подвергали кипячению в толуоле квалификации ОСЧ с последующей промывкой путем кипячения в изопропиловом спирте квалификации ЧДА.

Микроструктуру изучали на растровом электронном микроскопе JSM-5900LV во вторичных и отраженных электронах. Вычисление параметров микроструктуры осуществляли с использованием программы анализа изображений SIAMS FotoLab.

АСМ-исследования были проведены на приборе Solver-PRO (разработка компании NT-MDT) при полуконтактном режиме работы кремниевого пирамидального кантилевера.

Исследования методами СТМ были выполнены на нанотехнологическом комплексе УМКА (производство Института нанотехнологий Международного Фонда конверсии). Применялся свежеприготовленный вольфрамовый зонд с острием, подготовленным путем ионного травления в среде водородной плазмы.

Измерения магниторезистивного эффекта осуществляли в поперечном магнитном поле напряженностью 12 кЭ в диапазоне температур 170–350 К. Kontakтами служили нанесенные методом вакуумного напыления медные электроды. Величину падения напряжения на контактах определяли с помощью аналого-цифрового преобразователя ЛА-2USB. Магнитосопротивление вычисляли по формуле $MR = [(\rho_H - \rho_0) / \rho_0] \cdot 100\%$, где ρ_H — электро-сопротивление в поле H , ρ_0 — электро-сопротивление при $H = 0$.

Результаты и обсуждение

Образцы манганита $La_{0,65}Sr_{0,35}Mn_{0,9}Cr_{0,1}O_3$ при всех изученных нами условиях синтеза имели тригональную структуру, а $La_{0,65}Sr_{0,35}Mn_{0,85}Cr_{0,15}O_3$ — кубическую (значения параметров кристаллической решетки приведены в работе [18]).

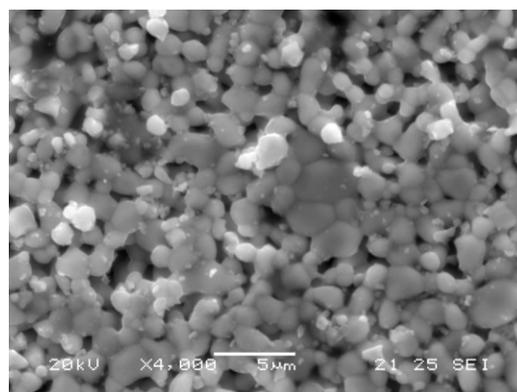


Рис. 1. Микроструктура образца $La_{0,65}Sr_{0,35}Mn_{0,9}Cr_{0,1}O_3$, полученного по обычной керамической технологии. Вторичные электроны.

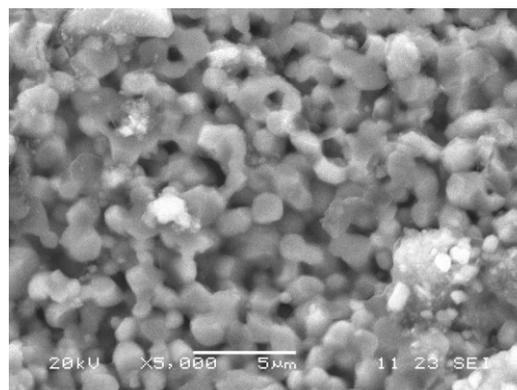


Рис. 2. Микроструктура ГП-образца $La_{0,65}Sr_{0,35}Mn_{0,85}Cr_{0,15}O_3$ (режим I, 400 К/ч). Вторичные электроны.

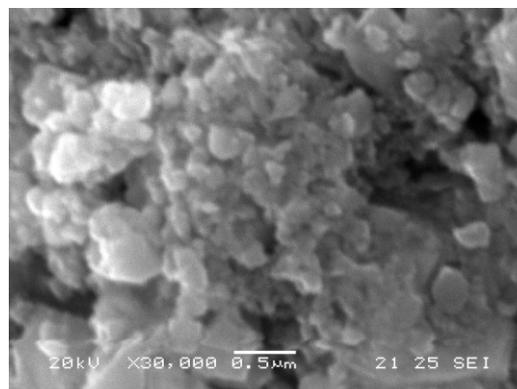


Рис. 3. Микроструктура ГП-образца $La_{0,65}Sr_{0,35}Mn_{0,85}Cr_{0,15}O_3$ (режим I, 600 К/ч). Вторичные электроны.

Электронномикроскопические изображения характерных участков поверхности образцов приведены на рис. 1 – 3.

Манганит, синтезированный по обычной керамической технологии (рис. 1), имел средний размер зерен ~2,4 мкм и пористость около 12%. Величина магниторезистивного эффекта во всем диапазоне температур не превышала 1,5%.

Образец, полученный горячим прессованием (ГП) в режиме I при скорости подъема температуры 400 К/ч (рис. 2), характеризовался более однородной микроструктурой при среднем размере зерен 1,3 мкм и пористостью порядка 9%, причем поры имели, в основном, субмикронные размеры и правильную (часто ограниченную) форму.

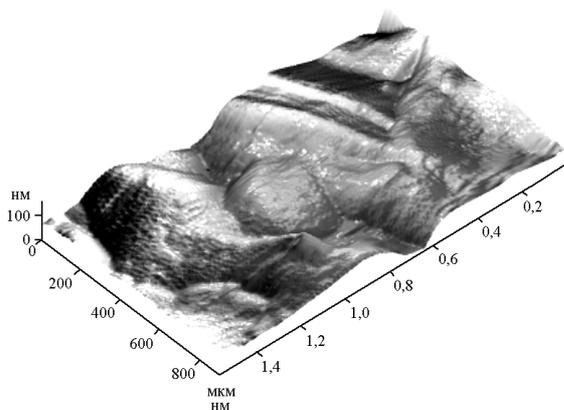


Рис. 4. АСМ-изображение участка поверхности ГП-образца $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ (режим I, 600 К/ч). Размер скана 900×1500 нм.

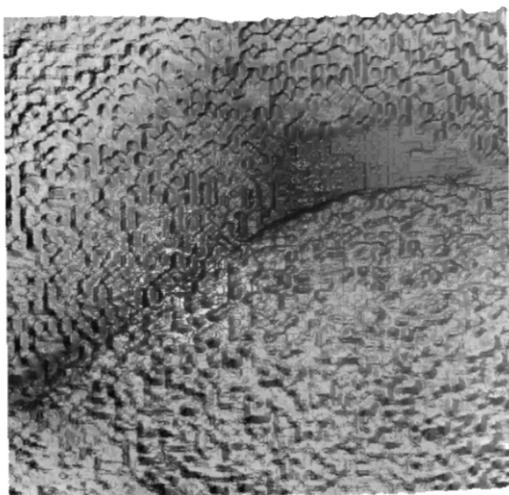


Рис. 5. СТМ-изображение участка поверхности ГП-образца $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ (режим I, 600 К/ч). Напряжение на туннельном промежутке СТМ – 0,0175 В, сканирование в режиме постоянного тока. Размер скана 160 ×160 нм.

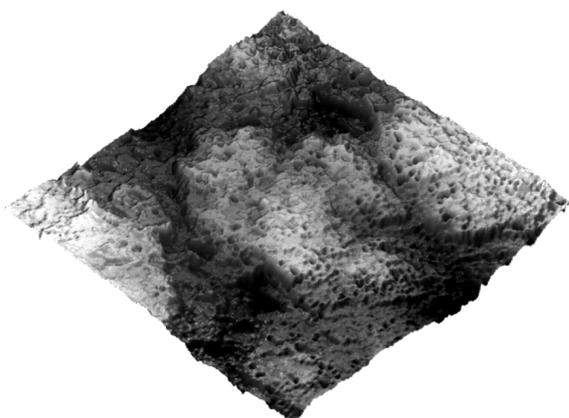
Минимальную пористость (2,7%) и наиболее однородную микроструктуру, а по данным рентгено-спектрального микроанализа — и максимальную однородность химического состава, имел ГП-образец, полученный при скорости подъема температуры 600 К/ч в режиме I (рис. 3). Средний размер зерен — 260 нм, что согласуется с данными, полученными с помощью АСМ (рис. 4). Следует отметить, что переход в парамагнитное состояние в образцах, полученных при данных условиях, наименее затянута по сравнению с полученными в других режимах [18]. Для этих образцов характерно образование пор преимущественно в местах тройных стыков зерен (рис. 5). На СТМ-изображении поверхности наблюдается также регулярная субструктура с характерными размерами около 10 нм в виде ступеней высотой в несколько нанометров (рис. 5).

Образец, полученный в режиме I при скорости подъема температуры 1200 К/ч, характеризовался высокой макроскопической неоднородностью вследствие образования плотной внешней оболочки и внутренней части, обладающей высокой пористостью (5,3%).

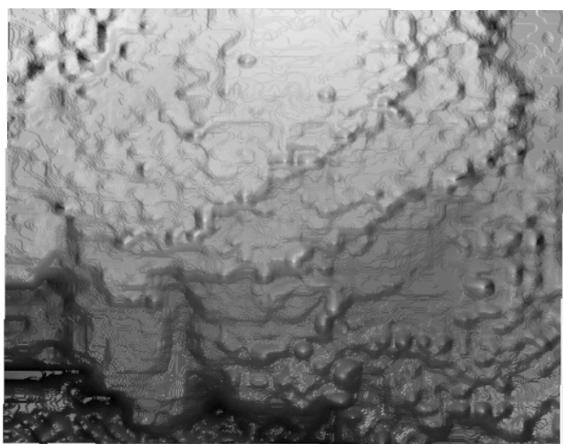
Немонотонное изменение неоднородности структуры и пористости образцов при изменении скорости нагрева под давлением связано с наложением параллельно протекающих процессов рекристаллизации, уплотнения, диффузии ионов кислорода и обусловлено тем, что при малом времени нагрева и сокращении суммарной продолжительности термообработки процесс уменьшения пористости оказывается незавершенным, тем более что обмену кислородом с окружающей атмосферой препятствует образующаяся на поверхности плотная “корка”. Поэтому при промежуточной скорости нагрева около 600 К/ч пористость оказывается минимальной.

Горячепрессованный образец, полученный в режиме II (рис. 6), имел средний размер зерен около 800 нм, достаточно высокую однородность и плотность ~0,94, причем субмикронные поры локализовались, в основном, также в местах тройных стыков. Площадь ступеней и их высота значительно больше, чем у образца, полученного при скорости подъема температуры 600 К/ч в режиме I (рис. 5). Укрупнение субструктуры в этом режиме можно связать с тем, что ее формирование завершилось в отсутствие давления, препятствующего этому процессу.

Температурные зависимости магнитосопротивления горячепрессованных манганитов, полученных в различных условиях, приведены на рис. 7. Для всех образцов характерно немонотонное изменение



a



б

Рис. 6. СТМ-изображения участков поверхности ГП-образца $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ (режим II, 1200 К/ч). Напряжение на туннельном промежутке СТМ – 0, 0175 В, сканирование в режиме постоянного тока. Размеры сканов: *a* – 1500 × 1500 нм; *б* – 200 × 200 нм.

$\text{MR}(T)$ с “провалом” $|\text{MR}|$ в области 210 – 260 К и локальным максимумом, достигаемым несколько ниже точки Кюри (значения последней для образцов 1, 2, 3, 4 составляют, соответственно, 309, 309, 313 и 328 К).

Наиболее высокие абсолютные значения MR наблюдаются у образца 2, имеющего ультрамелкозернистую структуру с оптимальными параметрами. В локальном максимуме при 265 К его величина $\text{MR} = -15\%$, что 3 – 5 раз выше соответствующих значений, полученных в [9]. У образца 4 температура, соответствующая максимуму $|\text{MR}|$, наиболее высока, что коррелирует с наиболее высоким значением температуры Кюри.

Вообще говоря, магнитосопротивление манганитов связывают [8, 13], по крайней мере, с тремя процессами: критическим рассеянием носителей заряда на флуктуациях намагниченности вблизи точки

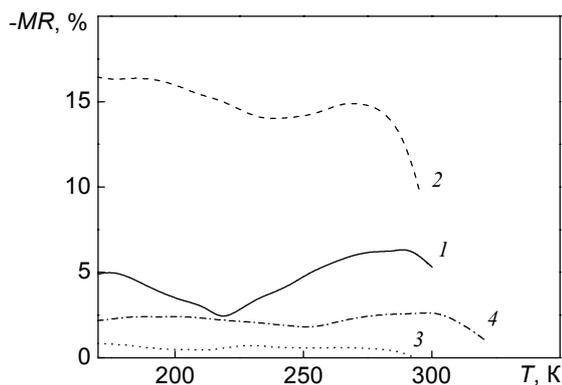


Рис. 7. Зависимость величины магнитосопротивления от температуры для образцов $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$, синтезированных в различных условиях: 1 – режим I, 400 К/ч; 2 – режим I, 600 К/ч; 3 – режим I, 1200 К/ч; 4 – режим II, 1200 К/ч.

Кюри; спин-зависимым рассеянием на межзеренных границах или слабо проводящих областях; воздействием магнитного поля на электронную подсистему внутри зерен, зависящим от внутрикристаллитной дефектности.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что зависимость магнитосопротивления горячепрессованных манганитов от условий синтеза обусловлена изменениями протяженности и структуры межзеренных границ, субмикроструктурного состояния образцов, а также связана с изменением концентрации катионных и анионных вакансий [11, 14, 17, 18]. У ультрамикроструктурного образца с минимальной пористостью, полученного при подъеме температуры под давлением со скоростью 600 К/ч, достигается, по-видимому, оптимальное, с точки зрения получения высокого магнитосопротивления, соотношение межгранульного и внутригранульного вкладов, что определяется параметрами субмикроструктурной структуры, площадью межзеренных границ и концентрацией вакансий.

Выводы

1. Свойства горячепрессованных манганитов зависят не только от величины давления, но и от условий нагружения во взаимосвязи с режимами нагрева и выдержки. Подъем температуры под давлением ухудшает однородность образцов по сравнению с режимом спекания, когда давление прикладывается после подъема температуры.

2. Для изученных горячепрессованных образцов характерно образование пор, в основном, в местах тройных стыков зерен. При горячем прессовании наблюдается также образование регулярной суб-

структуры в виде ступеней с характерными размерами 1 – 10 нм.

3. Существуют оптимальная скорость подъема температуры и оптимальная температура, при которой следует прикладывать давление при горячем прессовании. При этом обеспечиваются максимальная плотность и однородность образцов, достигается оптимальное, с точки зрения реализации высокого магнитосопротивления, соотношение между параметрами субмикроструктурной структуры, площадью межзеренных границ и концентрацией катионных и анионных вакансий.

Авторы благодарны С.И. Божко и Д.А. Фокину (ИФТТ РАН) за предоставление возможности работы на атомно-силовом микроскопе и помощь в проведении исследований, а С.Г. Титовой (ИМЕТ Уро РАН) — за предоставление данных рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена по аналитической ведомственной целевой программе Рособразования “Развитие научного потенциала высшей школы (2006 – 2008 годы)” (проект РНП.2.1.1.7605).

Литература

1. Карпасюк В.К. Некоторые проблемы дизайна и синтеза нанокерамических магнитных материалов. Сб. трудов международной конференции “Современные тенденции развития нанотехнологий и наноматериалов”. 23 – 24 мая 2007, Астрахань, Россия. Астрахань: Изд. дом “Астраханский университет”, 2007, с. 38 – 45.
2. Выборнов Н.А., Карпасюк В.К., Смирнов А.М. Технология получения высокоплотной оксидной нанокерамики. Тезисы докладов конференции “Нанотехнологии – производству – 2006”. Фрязино, 2006, с. 104.
3. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Изд. Центр “Академия”, 2005, 192 с.
4. Быков Ю.А. Высокотемпературное деформирование и термическая обработка ферритов. М.: Металлургия, 1988, 216 с.
5. Карпасюк В.К., Булатов М.Ф., Выборнов Н.А., Мусаева З.Р., Смирнов А.М. Процессы получения и свойства наноструктурированных высокоплотных манганитов. Изв. вузов. Материалы электронной техники, 2007, № 2, с. 64 – 66.
6. Выборнов Н.А., Мусаева З.Р., Карпасюк В.К., Смирнов А.М., Язенков С.Х. Модулированные структуры в горячепрессованных нанокристаллических манганитах. VI Международный семинар “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении”. Тезисы докладов. Астрахань, 2006, с. 50 – 51.
7. Мусаева З.Р., Выборнов Н.А., Карпасюк В.К., Смирнов А.М., Успенская Л.С., Язенков С.Х. Структурная самоорганизация, доменная структура и магнитные характеристики манганитов системы La – Sr – Mn – Ti – Ni – O. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные, и нейтронные исследования. 2007, вып. 7, с. 66 – 71.
8. Янчевский О.З., Товстолыткин А.И., Вьюнов О.И., Белоус А.Г. Кристаллографические, электрические и магнитные свойства системы $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. ФНТ, 2006, т. 32, № 2, с. 184 – 189.
9. Самойленко З.А., Пащенко В.П., Черенков О.П., Прокопенко В.К. Особенности структуры и свойств магниторезистивной керамики $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$. ЖТФ, 2002, т. 72, вып. 3, с. 87 – 90.
10. Mizusaki J., Mori N., Takai H. et al. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$. Solid State Ionics. 2000, v. 129, p. 163 – 177.
11. Труханов С.В. Особенности магнитного состояния в системе $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($0 \leq \gamma \leq 0,25$). ЖЭТФ, 2005, т. 127, вып. 1, с. 107 – 119.
12. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005, 336 с.
13. Теплых А.Е., Богданов С.Г., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Дорофеев Ю.А., Остроушко А.А., Удилов А.Е., Казанцев В.А., Карькин А.Е. Размерный эффект в нанокристаллических манганитах $\text{La}_{0,651-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Ag, Sr). ФТТ, 2003, т. 45, вып. 12, с. 2222 – 2226.
14. Hueso L.E., Rivadulla F., Sanchez R.D. et al. Influence of the grain-size and oxygen stoichiometry on magnetic and transport properties of polycrystalline $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ perovskites. J. Magn. Magn. Materials, 1998, v. 189, p. 321 – 328.
15. Zhang N., Yang W., Ding W., Xing D., Du Y. Grain size-dependent magnetism in fine particle perovskite, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_2$. Solid State Communications, 1999, v. 109, p. 537 – 542.
16. Akther Hossain A.K.M., Cohen L.F., Damay F. et al. Influence of grain size on magnetoresistance properties of bulk $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_{3-\gamma}$. J. Magn. Magn. Mater., 1999, v. 192, p. 263 – 270.
17. Akther Hossain A.K.M., Cohen L.F., Kodendath T. et al. Influence of oxygen vacancies on magnetoresistance properties of bulk $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$. J. Magn. Magn. Mater., 1999, v. 195, p. 31 – 36.
18. Выборнов Н.А., Алиев Ф. Д., Карпасюк В. К., Мусаева З. Р., Панкратов А. А., Саитов А. В., Сенин В. В., Титова С. Г., Успенская Л. С. Влияние термодинамических условий синтеза на структурные и электромагнитные характеристики манганитов системы $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_3$. Материалы V Российско-японского семинара “Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники”. 18 – 19 июня 2007, Саратов, Россия. М.: МИСиС, 2007, т. 2, с. 923 – 931.

Выборнов Николай Анатольевич — Астраханский государственный университет, кандидат физико-математических наук, ведущий инженер. Специалист в области материаловедения и технологии наноструктурированных сред.

Карнасюк Владимир Корнильевич — Астраханский государственный университет, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области материаловедения и технологии наноструктурированных сред, физики конденсированного состояния АГУ.

Смирнов Андрей Михайлович — Астраханский государственный университет, исполнительный директор Регионального центра нанотехнологий АГУ, аспирант. Специалист в области материаловедения и технологии наноструктурированных сред.

Баделин Алексей Геннадьевич — Астраханский государственный университет, младший научный сотрудник. Специалист в области физики конденсированного состояния.

Безниско Евгений Иванович — Астраханский государственный университет, ведущий инженер Регионального центра нанотехнологий АГУ. Специалист в области материаловедения и технологии наноструктурированных сред.

Панкратов А.А. — Институт электрохимии УрО РАН, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник. Специалист в области электронной микроскопии и керамических магнитных материалов.

Сенин Василий Владимирович — Астраханский государственный университет, аспирант. Специалист в области материаловедения и технологии наноструктурированных сред.

Сорокин Владислав Владимирович — Астраханский государственный университет, магистрант.