

PACS: 72.80.-г, 81.40.Vw

В.П. Пашенко, В.К. Прокопенко, Н.В. Шишкова, В.Я. Сычева,
А.Д. Лойко, О.Б. Бибик, Э.В. Чайка

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ ДОПРЕССОВКИ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

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

Статья поступила в редакцию 21 декабря 1999 года

Установлено влияние дополнительного гидростатического прессования образцов на структуру и свойства магниторезистивной керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\delta}$. Исследования выполнены с использованием методов рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии, гидростатического и магниторезистивного методов. Установлена корреляция между величиной высокого гидростатического давления (ВГД) при допрессовке и содержанием кислорода, усадкой и магниторезистивным эффектом. Показано, что положительное влияние ВГД на магниторезистивный эффект наблюдается в интервале гидростатических давлений $P \leq 0.6$ ГПа.

Введение

Повышенный интерес к манганит-лантановым оксидам со структурой перовскита обусловлен так называемым магниторезистивным эффектом (GMR) [1–3]. Дискуссионность его природы и необходимость повышения магниторезистивного эффекта и температуры его проявления обуславливают научную и практическую актуальность поиска путей улучшения свойств этих перспективных материалов.

Поскольку магнитные и электрические свойства манганит-лантановых перовскитов определяются прежде всего ионами марганца, представляют интерес составы с избыточным содержанием этих ионов [4,5]. Функциональные свойства керамических материалов зависят от их плотности, пористости и однородности. Поэтому перспективными для улучшения этих свойств представляются ВГД [6–8]. С целью установления возможности улучшения структуры и магниторезистивных свойств керамических материалов на основе манганит-лантановых перовскитов, содержащих избыточный марганец, были проведены данные исследования с использованием ВГД.

Методы получения и исследования образцов

Объектами наших исследований являлись образцы одного из перспективных манганит-лантановых перовскитов, легированных стронцием, – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$. Для металлооксидов этой системы [9,10] характерна достаточно высокая температура Кюри ($T_C > 300$ К).

Исходные смеси порошков определенных составов получали из оксидов La_2O_3 , Mn_2O_3 и SrCO_3 марок «ЧДА» после их тщательного перемешивания. Синтезирующий отжиг проводили при 900°C в течение 20 ч. Измельченный синтезированный порошок

предварительно прессовали ($P_0 = 0.01$ GPa) в металлических пресс-формах без органических пластификаторов. Сформованные таким анизотропным прессованием таблетки ($d_0 = 10$ mm, $h_0 = 2-3$ mm) затем допрессовывали, используя ВГД ($P \approx 0.3-0.8$ GPa). Впоследствии образцы спекали при сравнительно невысоких температурах (1150°C , 15 h).

Полученные таким способом керамические образцы подвергали комплексным исследованиям, используя рентгеновский, гравиметрический, гидростатического взвешивания, металлографический, магнитный и резистивный методы. Плотность твердой фазы ρ_r определяли рентгеновским методом без учета ρ_i и с учетом дефектности кристаллической решетки ρ_d . Плотность керамических образцов ρ_h и открытую пористость P_o получали методом гидростатического взвешивания, а закрытую пористость – путем сопоставления рентгеновской и гидростатической плотностей.

Кристаллитно-пористую структуру и размеры кристаллитов определяли, используя металлографический микроскоп «Neophot-32». Сопротивление измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе, а магниторезистивный эффект ($\Delta R/R_0 = (R_0 - R_H)/R_0$) – в магнитном поле $H = 0.5$ Т. Микротвердость устанавливали с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке 0.05 N.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно рентгеноструктурным данным исследуемые образцы были гетерофазными и содержали основную перовскитоподобную ромбоэдрически искаженную ($R3\bar{c}$) фазу с параметрами $a = 7.671$ Å, $\alpha = 90.25^\circ$. В меньших количествах присутствовали фаза гаусманита ($\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$) и неидентифицированная фаза. С ростом ВГД доля основной магниторезистивной фазы увеличивалась, а других фаз – уменьшалась. Эти результаты подтверждают металлографические исследования, согласно которым шлифованные керамические образцы содержали белые кристаллиты магниторезистивной фазы с микротвердостью $H_\mu \approx 3300-3500$ МПа и серые, менее сформировавшиеся бесформенные кристаллиты с микротвердостью $\sim 2500-2700$ МПа. Внутри обоих видов кристаллитов содержатся мелкие (~ 2 μm) темные пятна, обусловленные либо порами вследствие выкрашивания при шлифовке мелких кристаллитов (возможно $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$), либо кластерами, присутствующими в данной матричной структуре. Для выяснения природы этих включений необходимы дополнительные исследования, в частности, с привлечением рентгеноспектрального микроанализа.

Особый интерес представляло установить влияние ВГД на состояние твердофазной системы и присутствия кислорода – на плотность и пористость образцов. В таблице приведены результаты исследования воздействия ВГД допрессовки на: относительную убыль массы ($\Delta m/m_0$) образцов, связанную с изменением содержания кислорода; на усадку по диаметру ($\Delta d/d_0$); гидростатическую плотность (ρ_h), при измерении которой в одном случае учитывали только твердую фазу и закрытые поры ($\rho_{s+c,p}$), в другом – твердую фазу, закрытую и открытую пористость ($\rho_{s+c,p+o,p}$); и на пористость керамических образцов. Установлено, что с повышением давления относительная убыль массы образца увеличивается вследствие затрудненного доступа кислорода в более уплотненные образцы при их охлаждении. Это подтверждается и ростом усадки по диаметру образцов, которая оказалась максимальной для $P \approx 0.8$ GPa.

Поскольку рентгеновские параметры a и α основной перовскитоподобной фазы слабо изменялись, то и плотность, рассчитанная без учета дефектности кристаллической решетки $\rho_{r,i}$, также изменялась незначительно. Рентгеновская же плотность $\rho_{r,d}$, рассчитанная для дефектной структуры с учетом изменений содержания кислорода, уменьшалась при увеличении P вследствие роста концентрации анионных вакансий $V(a)$.

При анализе полученных результатов прежде всего следует отметить большой раз-

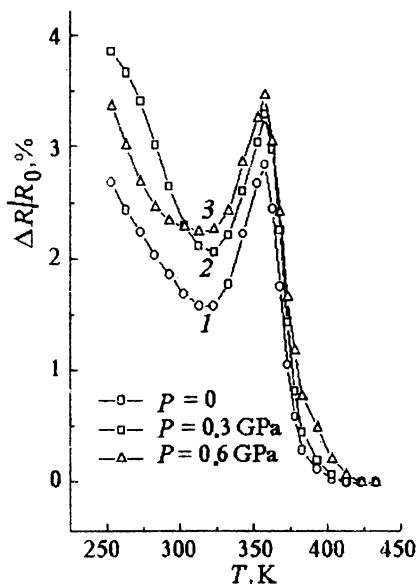


Рис. 1. Влияние ВГД допрессовки на температурную зависимость магниторезистивного эффекта керамических образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

брос значений гидростатической плотности и пористости в параллельных образцах, что, естественно, затрудняет установление закономерности изменения этих параметров в зависимости от ВГД. С учетом изложенного, можно считать установленным фактом увеличение убыли массы, усадки и, что очень важно, магниторезистивного эффекта (рис. 1) при повышении уровня ВГД при допрессовке в диапазоне до ~ 0.6 GPa. Для значений плотности и пористости образцов можно лишь отметить слабую тенденцию к их увеличению. Однако такими незначительными изменениями этих параметров трудно объяснить повышение магниторезистивного эффекта. Надо полагать, что эффект влияния давления на плотность и пористость керамических материалов ослабляется окислительно-восстановительными реакциями, протекающими при нагреве и охлаждении спрессованных образцов. Такие реакции, обусловленные изменениями валентности марганца и соответственно содержания кислорода, приводят к объемным изменениям твердофазной системы.

Нивелирующее влияние окислительно-восстановительных реакций на воздействие ВГД ранее наблюдали при спекании допрессованных марганец-цинковых ферритов [11]. Уплотнение по толщине образца меньше, чем по диаметру, в результате недостаточной пластичности и, как следствие, различной степени уплотнения при первоначальном анизотропном прессовании заготовок в металлических пресс-формах в направлении движения пуансона и перпендикулярном ему. В итоге наблюдается различная усадка по диаметру ($\Delta d/d_0 = 4.25\text{--}6.70\%$) и по толщине ($\Delta n/n_0 = 2.8\text{--}4.8\%$) спекаемых керамических материалов.

Из монотонной корреляционной связи между P , $\Delta m/m_0$, $\Delta d/d_0$ и $\Delta R/R_0$ (рис. 2) выпадают образцы, допрессованные при $P \approx 0.8$ GPa. По нашему мнению, это обусловлено затруднением доступа кислорода в охлаждаемые после спекания образцы, что отрицательно сказывается на дефектности кристаллической структуры, уплотнении керамических материалов и, что особенно важно, на магниторезистивном эффекте (см. таблицу). Следовательно, положительное влияние ВГД допрессовки ограничено по их величине.

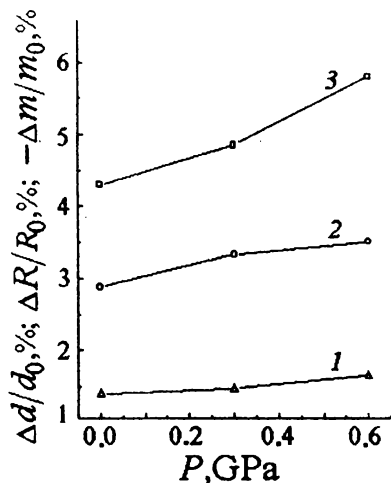


Рис. 2. Влияние ВГД допрессовки на относительную убыль массы (1), магниторезистивного эффекта (2) и уплотнения (3) керамических образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

Таблица

Влияние ВГД допрессовки на относительную убыль массы ($-\Delta m/m_0$), усадку ($\Delta d/d_0$), рентгеновскую (ρ_r) и гидростатическую (ρ_h) плотность, пористость (Π) и магниторезистивный эффект ($\Delta R/R_0$) керамических образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\delta}$

P, GPa	$\Delta m/m_0$, %	$\Delta d/d_0$, %	ρ_r , 10 ³ kg/m ³		ρ_h , 10 ³ kg/m ³		Π , %		$\Delta R/R_0$, %
			ρ_i	ρ_d	$\rho_{s+c.p}$	$\rho_{s+c.p+o.p}$	Π_c	Π_o	
0	1.35	4.25	6.026	5.819	4.70	4.60	19.2	2.1	2.83
0.3	1.42	4.80	6.016	5.809	4.72	4.58	18.7	3.1	3.28
0.6	1.60	5.75	6.00	5.792	4.96	4.67	14.3	5.8	3.46
0.8	4.2	6.70	5.843	5.641	4.65	4.55	17.5	2.2	3.02

Положительный эффект воздействия давлений на магниторезистивный эффект наблюдали в интервале $P \leq 0.6$ GPa, тогда как дальнейшее повышение уровня ВГД приводит уже к уменьшению $\Delta R/R_0$. Причиной этого, по-нашему мнению, является повышенная дефектность кристаллической решетки, обусловленная некомплектностью прежде всего анионной подрешетки.

Выводы

Комплексными исследованиями, выполненными с помощью методов рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии, гидростатического взвешивания и магниторезистивного метода, установлено влияние дополнительной гидростатической допрессовки образцов на структуру и свойства магниторезистивной керамики.

Установлена корреляция между величиной ВГД допрессовки и содержанием кислорода, усадкой и магниторезистивным эффектом. В частности показано, что с ростом давления:

- повышается содержание основной магниторезистивной перовскитоподобной фазы;
- увеличивается относительная убыль массы вследствие уменьшения содержания кислорода;
- растет усадка образцов;
- изменяется кристаллитно-пористая и кристаллическая структура образцов;
- повышается микротвердость кристаллитов.

Повышение давления при допрессовке до ~ 0.6 GPa приводит к увеличению магниторезистивного эффекта.

1. В.Л. Нагаев, УФН 166, 834 (1996).
2. J. Fontcuberta, D. Martinez, A. Seffar, S. Pinol, J.L. Garcia-Munoz and X. Obrados, Phys. Rev. Lett. 76, № 7, 11 (1996).
3. Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo and M. Kasai, J. Appl. Phys. 79, 5288 (1996).
4. T.R. McGuire, A. Gupta, P.R. Duncombe, J. Appl. Phys. 79, 4549 (1996).
5. В.П. Пащенко, В.Н. Криворучко, А.А. Шемяков, М.М. Савоста, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.Д. Лойко, ФТВД 8, № 4, 65 (1998).
6. В.П. Пащенко, Г.А. Потапов, С.Н. Кудленко, Г.П. Михайленко, Порошковая металлургия № 4, 74 (1979).
7. В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Г.П. Михайленко, А.Д. Лойко, Н.В. Андреев, Э.Г. Кравцов, ФТВД 7, № 3, 32 (1997).
8. N. Shishkova, E. Malyshev, V. Shepel, P. Mikheenko, High Pressure Research 13, 165 (1994).

9. J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, C.D. Potter, D.C. Hinks, J.F. Jorgensen and S.D. Bader, Phys. Rev. **B54**, 6172 (1996-1).
10. A. Anome, C. Dapas, K. Le Dang, J.P. Renard, P. Veillet, A.M. de Leon Gaevara and F. Millot, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 7015 (1995).
11. В.П. Пащенко, Г.П. Михайленко, Е.И. Осыка, Г.Т. Бровкина, Порошковая металлургия № 12, 1 (1980).

*V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, N.V. Shishkova, V.Ya. Sycheva,
A.D. Loyko, O.B. Bibik, E.V. Chayka*

HIGH HYDROSTATIC PRESSURE EFFECT ON STRUCTURE AND MAGNETORESISTIVE EFFECT OF $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ CERAMIC SAMPLES AT ADDITIONAL PRESSING

Effect of additional hydrostatic pressing on structure and properties of magnetoresistive ceramics of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ type has been established. Studies have been carried out by the X-ray analysis, optical microscopy, hydrostatic and magnetoresistive methods. The correlative dependences between HHP value at additional pressing and oxygen content, shrinkage and magnetoresistive effect have been determined. It is shown that positive HHP influence on magnetoresistive effect is observed in the hydrostatic pressure range $P \leq 0.6$ GPa.

Fig. 1. HHP effect on temperature dependence of magnetoresistive effect of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ ceramic samples at additional pressing

Fig. 2. HHP effect on relative diminution of mass (1), magnetoresistive effect (2) and compaction (3) of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\delta}$ ceramic samples at additional pressing