

Спекание нанокристаллических манганитов

С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, В. В. Бурховецкий,
А. В. Котко*, А. В. Жебель

Донецкий физико-технический институт НАН Украины им. А. А. Галкина

*Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

Исследовано влияние температуры и времени спекания на микроструктуру, плотность и удельное электросопротивление манганит-лантановой керамики составов $La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3\pm\Delta}$ и $(La_{0.65}Sr_{0.35})_{0.8}Mn_{1.2}O_{3\pm\Delta}$. Спекание нанокристаллических компактов манганитов со средними размерами кристаллитов 5–200 нм показало, что размер кристаллитов 30 нм является оптимальным для получения высокоплотной керамики. Установлено, что продолжительность термообработки в большей степени способствует процессам спекания, чем росту зерен.

Ключевые слова: манганит лантана, спекание, керамика, структура, плотность.

Введение

Повышенный интерес к допированным манганитам редкоземельных элементов со структурой перовскита возник после обнаружения у них эффекта колоссального магнитосопротивления [1]. В последнее время уже достаточно хорошо изучены многие особенности манганит-лантановых перовскитов, такие как, например, влияние состава [2, 3] и размера кристаллитов [4–7] на магнитоэлектрические свойства. Эти свойства позволяют использовать манганиты в качестве материала твердых электролитов топливных ячеек [8], катализаторов химических процессов [9], магнитных датчиков [10] устройств магнитной записи [11] и др.

Однако хорошо известно, что свойства керамических материалов могут зависеть также и от того, насколько полно прошли процессы спекания, достигнута ли необходимая плотность, равномерность фазового состава зерен и т. д. При изготовлении керамических элементов очень важно обеспечить воспроизводимость их свойств, заранее предусмотреть усадку, предотвратить растрескивание, выбрать оптимальный режим спекания. К сожалению, несмотря на большое количество публикаций, посвященных рассматриваемым в данной работе материалам, подобные исследования в них в большинстве случаев крайне недостаточны или вообще отсутствуют. Между тем, микроструктура полученной керамики может существенно влиять на важные для её применения магнитные характеристики и удельное электросопротивление.

Цель данной работы — изучение особенностей спекания нанокристаллических манганитов и поиск способов интенсификации этого процесса.

Изготовление образцов и методика эксперимента

Нанокристаллические порошки составов $(La_{0.65}Sr_{0.35})_{0.8}Mn_{1.2}O_{3\pm\Delta}$ (LSMO) (30 нм) и $La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3\pm\Delta}$ (LMO) (5 нм) получены методом совместного

© С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, В. В. Бурховецкий, А. В. Котко,
А. В. Жебель, 2010

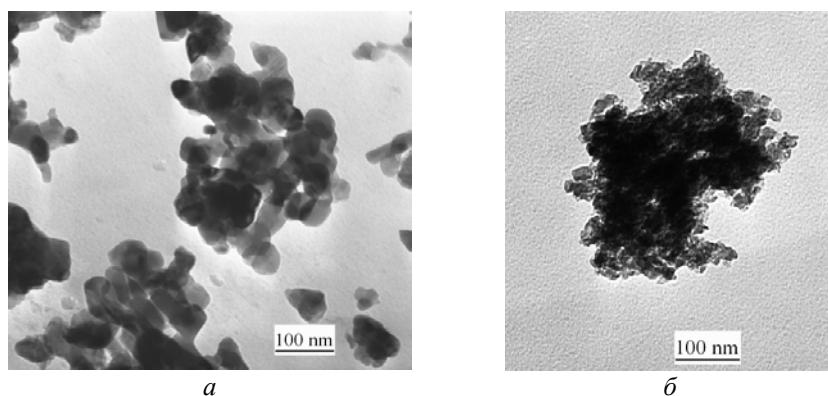


Рис. 1. Микрофотографии порошков манганитов составов $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (а) и $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (б).

осаждения из растворов нитратов. Температура синтеза составляла 600 и 450 °С соответственно. Ввиду значительных трудностей, связанных с проведением синтеза манганитов при столь низких температурах, для ускорения процессов, происходящих при твердофазном синтезе, применяли методику многократного холодного изостатического прессования [12] давлением 1 ГПа с последующей термообработкой и диспергированием. Полноту синтеза контролировали при помощи рентгенофазового анализа. Размеры частиц определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-100CX. Результаты рентгенофазового анализа и электронной микроскопии (рис. 1) показали, что полученный однофазный материал имеет структуру перовскита. Размер кристаллитов — 30 нм. Порошок LMO, синтезированный при температуре 450 °С в течение 30 ч, был однофазным и имел размер частиц 5 нм.

Далее порошки были разделены на несколько партий и подвергались термообработке при разных температурах с целью выращивания кристаллитов до требуемых размеров. В результате для порошков LSMO получены размеры кристаллитов 30 (600 °С), 70 (700 °С) и 200 (1000 °С), для порошка LMO — 5 (450 °С), 25 (550 °С), 70 (700 °С) и 200 нм (1000 °С). Перечисленные размеры в целом согласуются с литературными данными [13], полученными из уширения рентгеновских линий для образцов с размерами кристаллитов более 30 нм.

Компактирование порошков осуществляли при помощи холодного изостатического прессования давлением 1 ГПа. После этого образцы спекали при трех режимах: 1000 (3 ч), 1000 (15 ч) и 1200 °С (3 ч). На каждой стадии получали фотографии сколов образцов на электронном микроскопе JSM-6490LV. Это позволило оценить влияние продолжительности спекания и повышения его температуры на структуру и свойства полученной керамики. Из-за небольшого размера образцов и высокой пористости их плотность определяли по геометрическим размерам и массе. Погрешность измерения составляла около 0,05 г/см². Электросопротивление измеряли стандартным четырехзондовым методом.

Результаты и их обсуждение

К одной из важных характеристик манганитов, способных влиять, к примеру, на электросопротивление и коэрцитивную силу [14], относится

Плотность образцов γ и удельное сопротивление ρ (при 77 К) после различных этапов спекания

Тип порошка	$t_{(обж)},$ °С	$d,$ нм	Компакт (1 МПа)		1000 °С (3 ч)		1000 °С (15 ч)		1200 °С (3 ч)	
			$\gamma,$ г/см ³	$\rho,$ Ом·см	$\gamma,$ г/см ³	$\rho,$ Ом·см	$\gamma,$ г/см ³	$\rho,$ Ом·см	$\gamma,$ г/см ³	$\rho,$ Ом·см
LMO	450	5 ± 1	3,28	*	3,83	1,09	4,01	1,13	–	–
	550	25 ± 5	3,34	*	4,25	1,47	4,28	1,45	–	–
	700	70 ± 5	3,55	40220	4,14	1,48	4,35	1,33	–	–
	1000	200 ± 10	4,10	16400	4,16	2,44	4,19	2,55	–	–
LSMO	600	30 ± 5	3,22	8533	5,01	0,012	5,01	0,018	4,94	0,0067
	700	70 ± 5	3,24	2820	4,89	0,013	4,69	0,022	4,96	0,0064
	1000	200 ± 10	3,40	40	4,60	0,060	4,68	0,030	4,93	0,0871

*Не измерено.

плотность материала. В таблице представлены значения плотности полученных образцов и их удельное сопротивление после использования различных режимов спекания. Меньшая плотность нанокристаллических компактов наряду с повышенным вкладом слабопроводящей поверхностной фазы приводят к резкому увеличению их сопротивления. По этой причине оказалось невозможным измерить сопротивление образцов LMO с размерами частиц менее 70 нм.

Уменьшение плотности компактов с меньшими размерами кристаллитов объясняется тем, что высокая поверхностная энергия наночастиц приводит к образованию большего количества прочных гранул (рис. 1, б), которые не разрушаются под действием давления прессования. В то же время прессование порошков с кристаллитами большего размера и, как следствие, менее прочными гранулами (рис. 1, а) позволяет достичь большей плотности компактов.

Однако после спекания зависимости плотностей образцов от исходного размера частиц кардинально меняются. Так, уже после спекания при 1000 °С (3 ч) максимальная плотность керамики для обоих составов наблюдалась у образцов, полученных из компактов с размером кристаллитов 30 нм. Следует отметить, что даже дополнительное 12-часовое спекание не смогло сгладить различия в плотности образцов одного состава. И только повышение температуры до 1200 °С позволило достичь одинаковых значений плотности для порошка LSMO. При этом для образцов, полученных из порошка с размерами кристаллитов 30 нм, такая плотность была достигнута уже при 3-часовом спекании при 1000 °С.

Спекание компактов с размерами кристаллитов меньшими, чем 30 нм, приводило к снижению плотности керамики. Это можно объяснить тем, что усадка материала происходила в тот момент, когда частицы материала уже успели вырасти и повышенная поверхностная энергия наночастиц, по-видимому, не могла компенсировать изначально низкую плотность компакта.

На рис. 2 показаны различия в структуре образцов одного состава в зависимости от того, из порошка какой дисперсности была получена керамика. Видно, что стремление снизить высокую поверхностную энергию

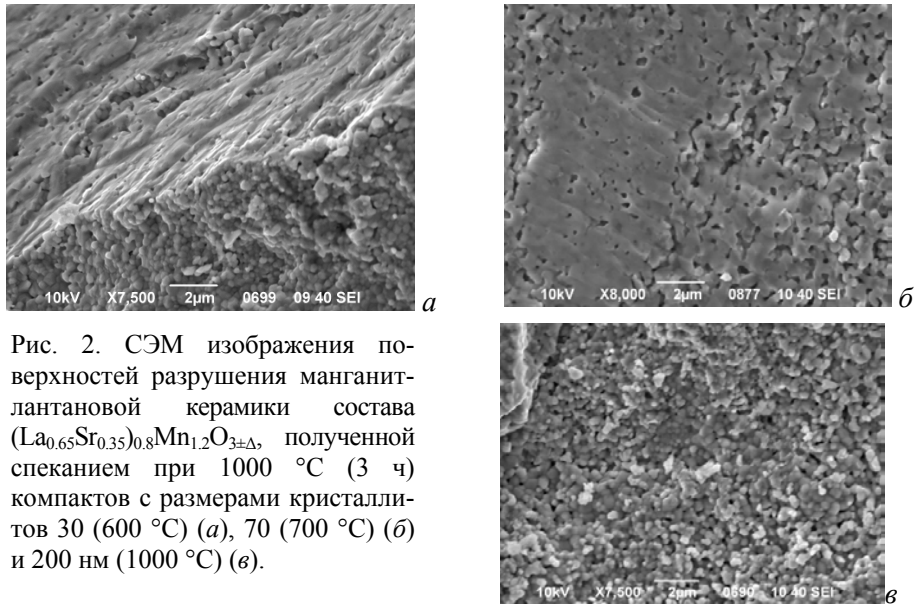


Рис. 2. СЭМ изображения поверхностей разрушения манганит-лантановой керамики состава $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$, полученной спеканием при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (3 ч) компактов с размерами кристаллитов 30 ($600\text{ }^\circ\text{C}$) (а), 70 ($700\text{ }^\circ\text{C}$) (б) и 200 нм ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) (в).

и, как следствие, повышенную диффузионную активность в образцах с меньшими размерами частиц приводит к значительной активации процессов спекания. Однако частицы размером 200 нм при аналогичном примесном составе образовали хотя и более однородную, но в то же время и более пористую структуру. Это хорошо согласуется с данными таблицы, из которой следует, что увеличение исходного размера кристаллитов привело к повышению сопротивления керамики.

Следует обратить внимание на довольно однородный дисперсный состав образцов (таблица). Средний размер зерен также одинаков для различных образцов.

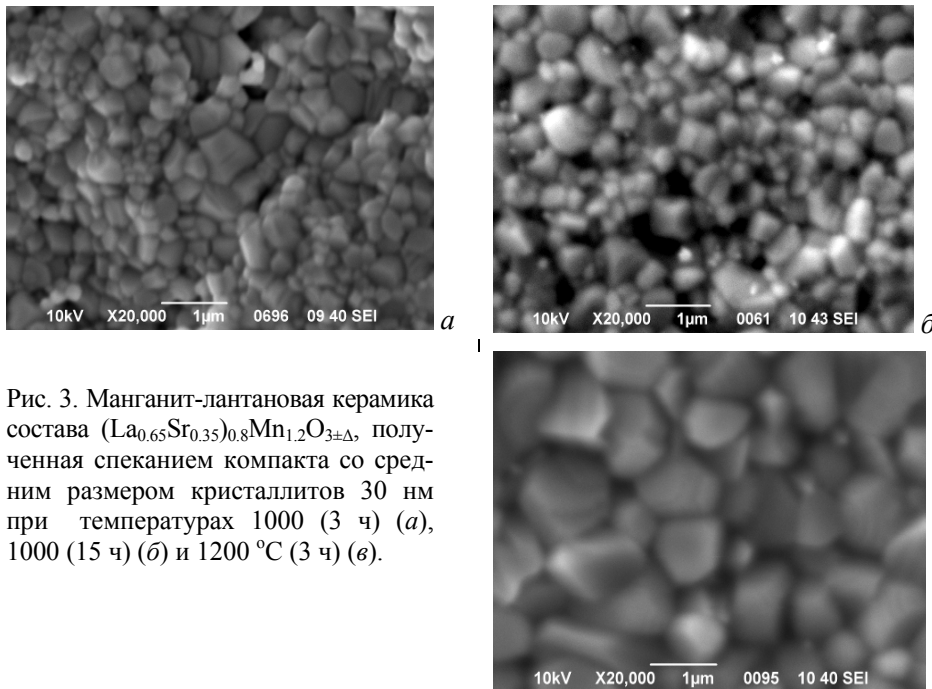


Рис. 3. Манганит-лантановая керамика состава $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$, полученная спеканием компакта со средним размером кристаллитов 30 нм при температурах $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (3 ч) (а), $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (15 ч) (б) и $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (3 ч) (в).

Изучая эволюцию структуры образцов при увеличении времени и температуры спекания (рис. 3), можно заметить, что увеличение времени спекания, хотя и повысило плотность большинства образцов, тем не менее, не привело к серьезному росту размеров зерен. Следует отметить, что увеличение продолжительности спекания приводит к повышению сопротивления некоторых образцов, полученных из наиболее мелкозернистых порошков. Возможным объяснением этому может быть изменение структуры межзеренной границы вследствие диффузии в нее нерастворимых примесей.

Выводы

Обнаружено существенное влияние исходного размера частиц на процессы спекания и, как следствие, на плотность и структуру манганит-лантановой керамики. Установлено, что наибольшая плотность керамики достигается при спекании порошков с размерами кристаллитов около 30 нм. Электросопротивление керамических образцов тем ниже, чем меньше были размеры кристаллитов исходного порошка.

Показано, что использование нанопорошков позволяет получать высококачественную керамику, не прибегая к высокотемпературному спеканию.

1. *Нагаев Э. Л.* Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // *Успехи физ. наук.* — 1996. — **166**, № 8. — С. 833—858.
2. *Дунаевский С. М.* Магнитные фазовые диаграммы в области их электронного легирования // *Физика тв. тела.* — 2004. — **46**, вып. 2. — С. 193—211.
3. *Phong P. T., Dai N. V., Manh D. H. et al.* Electrical and magnetic behaviour of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ composites // *J. of Magnetism and Magnetic Mater.* — 2010. — **322**. — P. 2737—2741.
4. *Труханов С. В., Труханов Ф. В., Степин С. Г. и др.* Влияние размерного фактора на свойства манганита $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ // *Физика тв. тела.* — 2008. — **50**, вып. 5. — С. 849—856.
5. *Прилипко С. Ю., Акимов Г. Я., Ревенко Ю. Ф. и др.* Коэрцитивная сила нанокристаллических манганитов // *Физика низких температур.* — 2010. — **36**, № 4. — С. 452—455.
6. *Прилипко С. Ю., Акимов Г. Я., Ревенко Ю. Ф., Варюхин В. Н.* Размер кристаллитов и магнитные свойства $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ // *Журн. техн. физики.* — 2010. — **80**, вып. 7. — С. 141—142.
7. *Акимов Г. Я., Прилипко С. Ю., Ревенко Ю. Ф., Тимченко В. М.* Особенности физических свойств нанокристаллических образцов $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ // *Физика тв. тела.* — 2009. — **51**, вып. 4. — С. 727—728.
8. *Poulsen, F. W.* Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_{3\pm\Delta}$ // *Solid State Ionics.* — 2000. — **129**. — P. 145—162.
9. *Mizusaki J., Mori N., Takai H. et al.* Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ // *Ibid.* — 2000. — **129**. — P. 163—177.
10. *Пат. 45153 UA.* Високочутливий магніторезистор / В. П. Пашенко, М. І. Носанов, О. А. Шемяков. — 2005. — Бюл. № 9.
11. *Nagaev E. L.* Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors // *Phys. Reports.* — 2001. — **346**, No. 6. — P. 387—531.

12. Прилипко С. Ю., Тимченко В. М., Акимов Г. Я., Ткач В. И. Влияние холодного изостатического прессования на синтез и размер частиц манганата лантана // Порошковая металлургия. — 2008. — № 5/6. — С. 26—30.
13. Ning Zhang, Weiping Ding, Wei Zhong et al. Tunnel-type giant magnetoresistance in the granular perovskite $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. — 1997. — **56**. — P. 8138—8142.
14. Пащенко В. П., Ревенко Ю. Ф., Пащенко А. В. и др. Влияние высоких гидростатических давлений на свойства магниторезистивных нанопорошковых прессовок $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ // Физика и техника высоких давлений. — Донецк: ФТИ. — 2007. — **17**, № 7. — С. 42—51.

Спінання нанокристалічних манганітів

С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, В. В. Бурховецький, А. В. Котко,
А. В. Жебель

Досліджено вплив температури і часу спікання на мікроструктуру, щільність і питомий електроопір манганіт-лантанової кераміки складів $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ і $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$. Спікання нанокристалевих компактів із середніми розмірами кристалітів від 5 до 200 нм показало, що розмір кристалітів 30 нм є оптимальним для отримання високощільної кераміки. Встановлено, що тривалість термообробки сприяє більшою мірою процесам спікання, ніж росту зерен.

Ключові слова: манганіт лантану, спікання, кераміка, структура, щільність.

Sintering of nanocrystalline manganites

S. Yu. Prylypko, G. Ya. Akimov, V. V. Burhovetsky, A. V. Kotko,
A. V. Zhebel

The effect of temperature and time of sintering on microstructure, density and resistivity of manganite-lanthanum ceramics of $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ and $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ composition was studied. Sintering of nanocrystalline manganite compacts of average crystallite size from 5 to 200 nm has shown that the crystallite size of 30 nm is optimal for high-density ceramics. It was found that the duration of treatment is more conducive to the sintering process than grain growth.

Keywords: lanthanum manganite, sintering, ceramics, structure, density.