

Электрические свойства магниторезистивных композитов

на основе манганитов

Ю.В. Кабиров¹, В.Г. Гавриляченко¹, А.С. Богатин¹, М.В. Белокобыльский¹,
Е.В. Чебанова², Н.В. Пруцакова², Е.Б. Русакова², Т.В. Гавриляченко¹

¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
² Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: Проведено изучение электрических свойств композитов на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO), синтезированных на пороге перколяции: LSMO/ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, LSMO/ Sb_2O_3 , LSMO/ GeO_2 . Определены энергии активации этих составов. Синтезированы новые керамические материалы с серебряными прослойками между кристаллитами манганита LSMO. Приведены вольт-амперные характеристики для составов серии LSMO/ GeO_2 . Нелинейность характеристик наиболее ярко проявляется для составов вблизи порога протекания, 85%LSMO/15 GeO_2 .

Ключевые слова: манганит лантана стронция, композитный материал, керамика, одношаговый синтез, магниторезистивность, порог перколяции, диэлектрическая проницаемость, барьерный слой, туннелирование, спиновая поляризация.

Введение

Физическими явлениями, обуславливающими существование эффекта туннельной магниторезистивности (TMR), является наличие высокой спиновой поляризации электронов в ферромагнитных металлах, магнитных полупроводниках, например, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, (LSMO), и спин-зависимое туннелирование электронов в магнитном поле между кристаллитами ферромагнетика [1-8].

Выбор манганита LSMO в нашей работе обусловлен высокой по сравнению с ферромагнитными металлами Fe, Ni, Co спиновой поляризацией носителей заряда при комнатной температуре, обусловленной атомным строением соединения, а также высокой температурой Кюри (360 K). Интерес представляют магнитоэлектрические процессы, происходящие в композитной керамике LSMO/*I*, где *I* – обычно изолятор, а также потенциал

практического их применения в качестве чувствительных сенсоров магнитного поля [3]. В керамике на основе LSMO транспорт носителей заряда определяется как процессами туннелирования спин-поляризованных электронов в магнитном поле через тонкие барьеры, так и рассеяния электронов на немагнитных включениях (I), которые могут быть как диэлектриками, так и металлами. Максимум магниторезистивности (MR) наблюдается вблизи порога перколяции, при котором изменяются электрические характеристики, зависящие от соотношения компонентов и свойств интерфейса барьерное вещество-кристаллит [1-8]. Следует отметить высокую химическую стабильность приготовленных стеклокомпозитов составов LSMO/GeO₂.

Целью нашей работы являлось исследование электрических свойств приготовленных магниторезистивных композитов с диэлектрической фазой, особенно вблизи порога перколяции. Одной из целей являлся также синтез композитов на основе LSMO с металлической фазой. Изучение магниторезистивных свойств такой керамической системы как LSMO/ M , где M – металл, согласно литературным данным, проводится впервые.

Методика эксперимента и образцы

Для синтеза была применена одношаговая методика синтеза керамических магниторезистивных композитов для приготовления керамики с металлическими прослойками (помимо диэлектрических) между кристаллитами манганита.

Элементный состав после синтеза контролировался с помощью рентгеновской флуоресценции. Для примера на рис. 1 показан элементный состав одного из образцов LSMO/GeO₂.

Помимо керамических образцов с диэлектрической фазой и манганитом, были синтезированы составы манганит-металл (серебро), с

различным соотношением компонентов связностью 0-0 с использованием метода самоподдерживающегося высокотемпературного синтеза [9, 10].

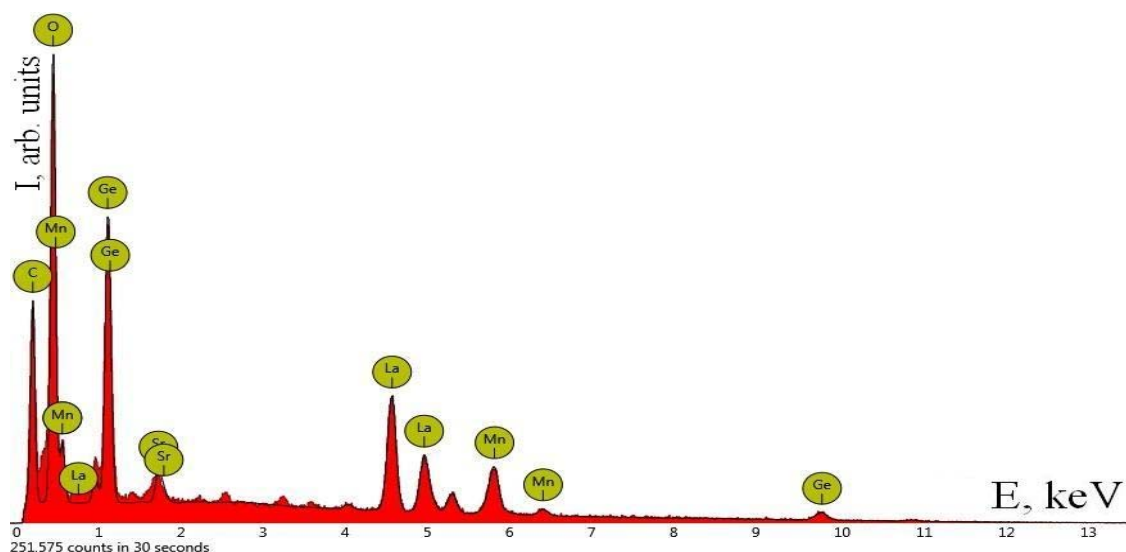


Рис. 1. – Рентгеновский спектр образца 80%LSMO/20%GeO₂

Наиболее удачным с точки зрения магниторезистивности оказался состав 92%LSMO/8%Ag.

Результаты исследований и их обсуждение

Рентгеновский спектр образца с серебряными ультрадисперсными частицами приведен на рис. 2.

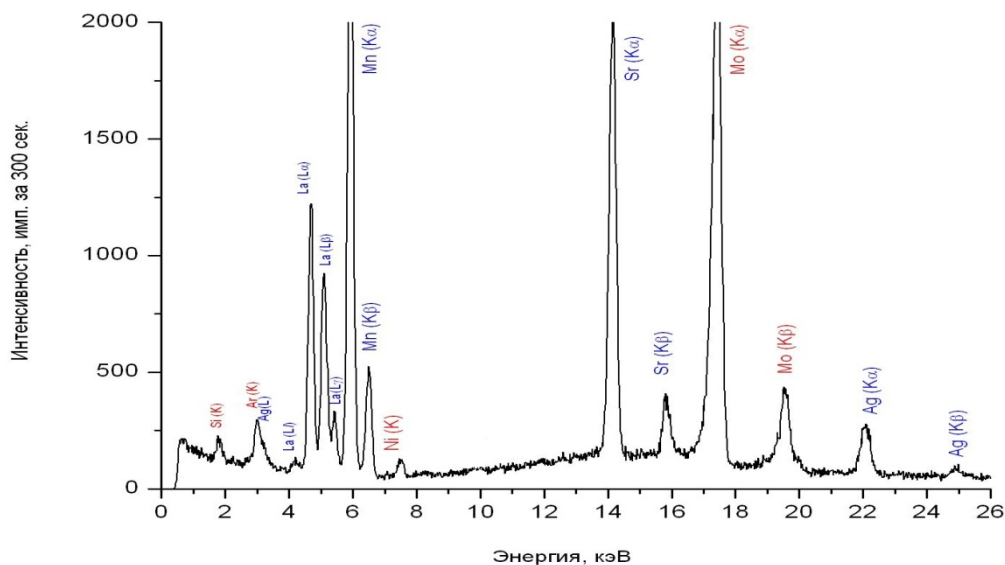


Рис. 2. – Рентгеновский характеристический спектр образца 92%LSMO/8%Ag

Проведенные рентгенодифракционные измерения подтвердили наличие двух фаз композита 92%LSMO/8%Ag (рис. 3).

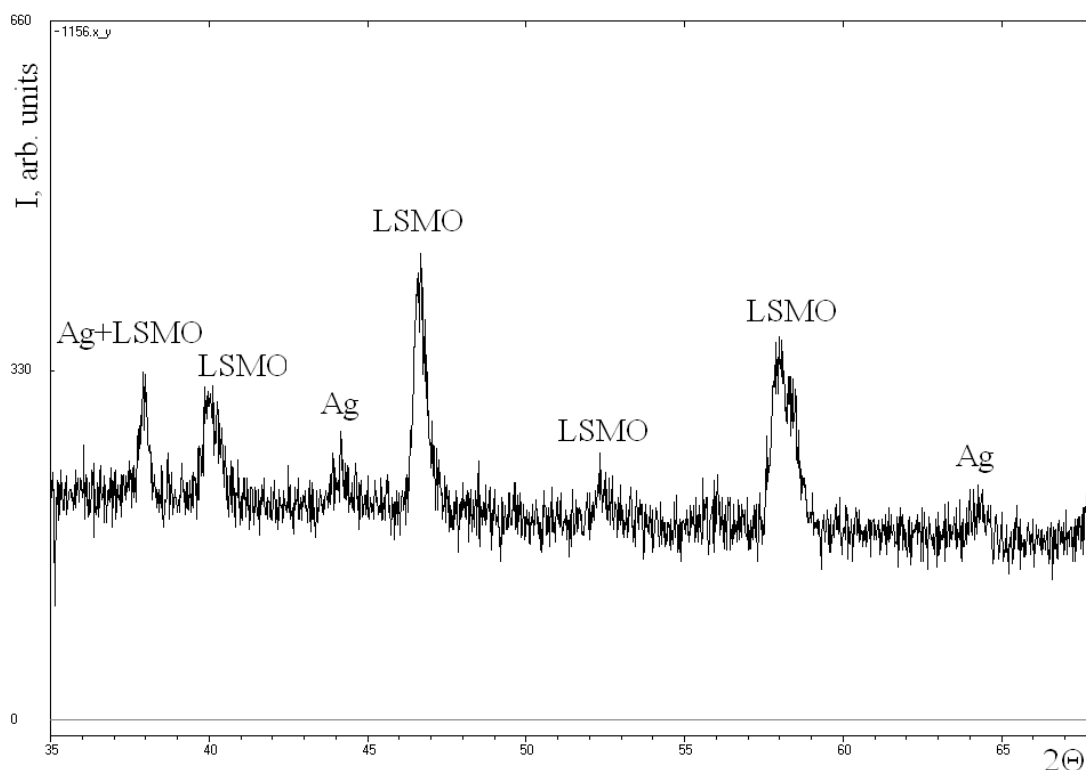


Рис. 3. – Фрагмент рентгенограммы образца 92%LSMO/8%Ag

Как следует из анализа рентгенодифракционных данных, состав 92%LSMO/8%Ag является двухфазным, манганит LSMO и серебро, без дополнительных фаз значительных концентраций. Параметры LSMO: $a = 5.5203 \text{ \AA}$, $c = 13.3627 \text{ \AA}$, для Ag: $a = 4.0975 \text{ \AA}$. Оценка средних размеров D частиц серебра по формуле Селякова-Шеррера в случае малых размеров ОКР (5-1000 \AA):

$$D = \lambda / \beta \cos \theta \quad (1),$$

где λ – длина волны падающего излучения, β – полуширина рентгеновского дифракционного отражения, θ – угол дифракции. Расчет показал, что области совершенства серебра имеют размеры порядка 30 нм. Такой композит показал отрицательную MR на уровне 5,5 % в поле 15 kOe . Вероятно, диамагнитные свойства серебра оказывают неблагоприятное воздействие на спиновую поляризацию электронов при спин-зависимом туннелировании.

Следует отметить и возможность дополнительного барьера из-за контактной разности потенциалов LSMO-Ag. Эти факторы, по-видимому, приводят к перевороту спина носителей заряда и уменьшают значения магниторезистивности.

Измерения температурных зависимостей электрического сопротивления керамики LSMO/Li₄P₂O₇, LSMO/Sb₂O₃, LSMO/GeO₂ вблизи порогов протекания показало наличие активационного типа проводимости с энергиями активации: 0.10 эВ для 85% LSMO/15%Li₄P₂O₇), 0.30 эВ для 90%LSMO/10%Sb₂O₃ , и 0.35 эВ для 80%LSMO/20%GeO₂. Для примера на рис. 4 показана температурная зависимость сопротивления состава вблизи порога перколяции 80%LSMO/20%GeO₂.

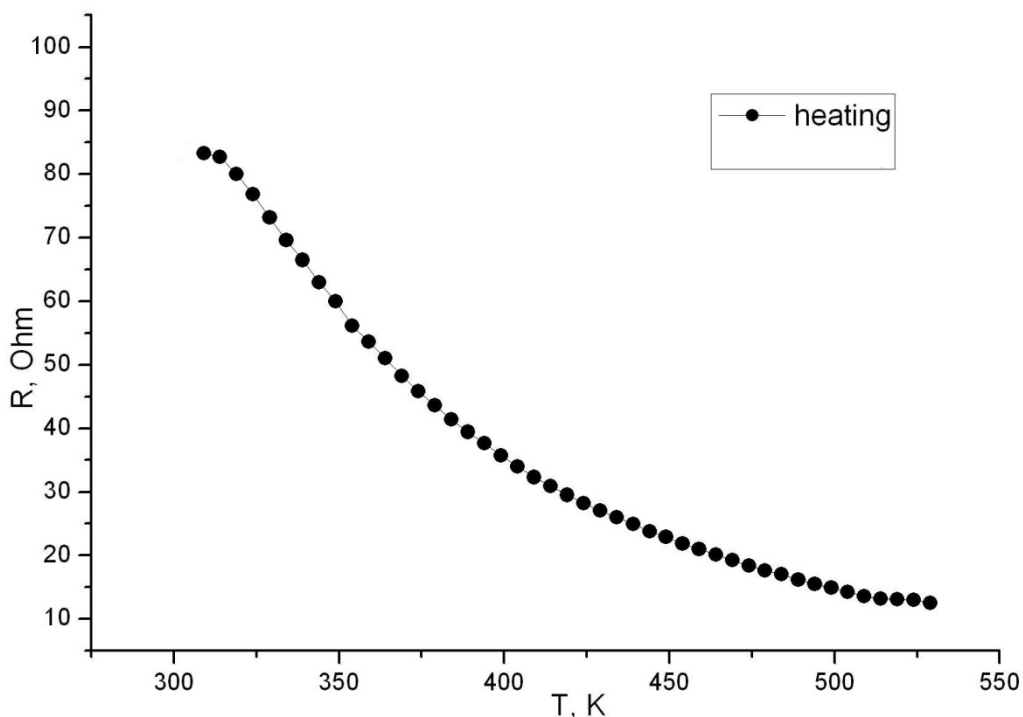


Рис. 4. – Температурная зависимость электросопротивления состава 80%LSMO/20%GeO₂ в режиме нагрева

Для композитов наиболее устойчивой стеклокерамики LSMO/GeO₂ исследованы вольт-амперные характеристики при постоянной температуре в магнитных полях напряженностью до 15 kOe. Синтезированные составы с

концентрациями компонентов вблизи порога перколяции, например, 85%LSMO/15%GeO₂, имеют выраженные нелинейные вольт-амперные характеристики, что согласно [4, 5] свидетельствует о наличии многочисленных туннельных барьеров (рис. 5).

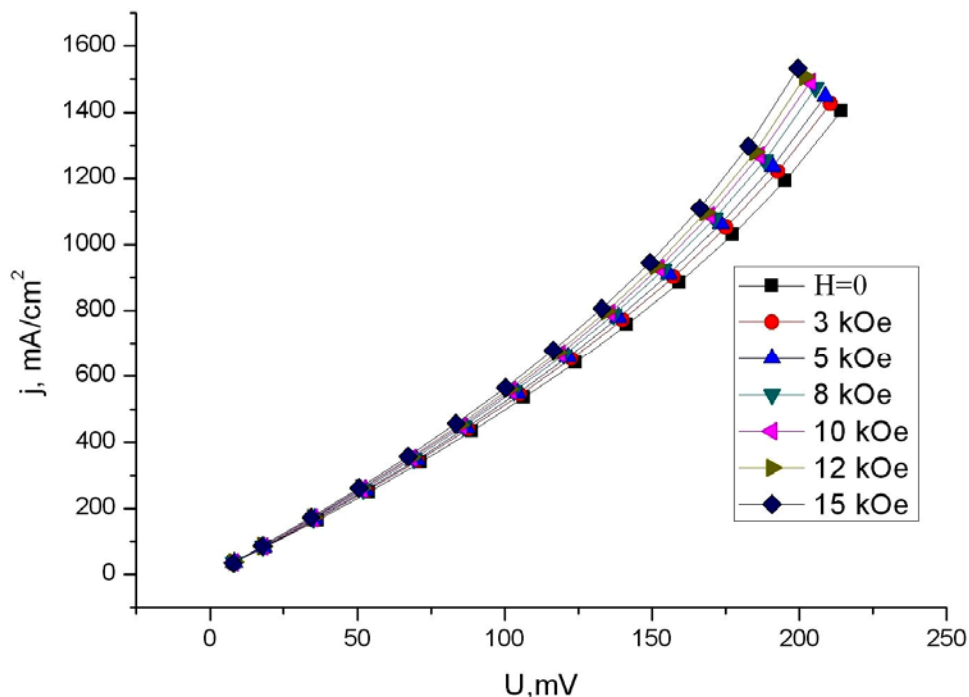


Рис. 5. – Зависимость плотности тока в композите 85%LSMO/15GeO₂ при различных напряженностях внешнего магнитного поля

Зависимости плотности тока от напряжения описываются соотношениями без поля: $j_0 = 2.7 \cdot U^{1.15}$, и при воздействии внешнего магнитного поля 15 kOe: $j_H = 1.5 \cdot U^{1.30}$. Таким образом, во внешнем поле наблюдается увеличение степени нелинейности вольт-амперной характеристики, что связано с появлением межгранульного спин-зависимого туннелирования во внешнем поле [4, 5]. Композитные составы с соотношением концентраций вдалеке от порога протекания в пределах изученных напряжений имеют вольт-амперные характеристики близкие к линейным. Следует отметить, что разность плотности токов в образце без поля и в магнитном поле имеет линейную зависимость от напряженности

внешнего магнитного поля, что согласуется с результатами зависимости MR от напряженности в работах [6-8].

Заключение

Таким образом, синтезированные керамические композитные составы вблизи порога протекания обладают активационным типом проводимости с энергией активации 0.10 эВ для 85% LSMO/15%Li₄P₂O₇), 0.30 эВ для 90%LSMO/10%Sb₂O₃, и 0.35 эВ для 80%LSMO/20%GeO₂. Нелинейность вольт-амперных характеристик магниторезистивных составов вблизи порога перколяции можно объяснить наличием туннельных барьеров между кристаллитами LSMO.

Литература

1. Mitani S., Fujimori H., Ohnuma S. Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 165. pp. 141-148.
2. Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В, Стогней О.В. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. М.: Бином, 2012. 352 с.
3. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Ситало Е.И., Яценко В.К. Влияние магнитного поля на диэлектрическую проницаемость композита 80%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/20%GeO₂// Физика твердого тела. 2018. Т. 60 (1). Сс. 61-64.
4. Hofener C., Philipp J.B., Klein J., Alff L., Marx A., Buchner B. and Gross R. Voltage and temperature dependence of the grain boundary tunneling magnetoresistance in manganites // Europhys. Lett. 2000. V. 50. pp. 681-687.
5. Ghosh B., Kar S. and Brar L.K. Raychaudhuri A.K. Electronic transport in nanostructured films of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. pp. 094302-1-094302-6.
6. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Чупахина Т.И., Русакова Е.Б., Чебанова Е.В. Стеклокомпозиты на основе магнитного

полупроводника $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ как функциональные материалы // Инженерный вестник Дона, 2014, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2605.

7. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Чупахина Т.И., Чебанова Е.В., Русакова Е.Б. Композитные керамические материалы с отрицательной и положительной магноторезистивностью на основе $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ // Инженерный вестник Дона, 2015, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3345.

8. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Лянгузов Н.В., Гавриляченко Т.В., Медведев Б.С. Отрицательная магноторезистивность композитной керамики $(1-x)\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/x(\text{GeO}_2, \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$ // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 6. С. 1-5.

9. Newnham N.E., Skinner D.P. and Cross L.E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites // Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. pp. 525-536.

10. Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. pp. 1779-1786.

References

1. Mitani S., Fujimori H., Ohnuma S. J. Magn. Mater. 1997. V. 165. pp. 141-148.
2. Gridnev S.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Stogney O.V. [Nelineynye yavleniya v nano- i mikroheterogennykh sistemakh]. M.: Binom, 2012. 352 p.
3. Kabirov Yu.V., Gavrilyachenko V.G., Bogatin A.S., Sitalo E.I., Yatsenko V.K. Fizika tverdogo tela. 2018. V. 60 (1). pp. 61-64.
4. Hofener C., Philipp J.B., Klein J., Alff L., Marx A., Buchner B. and Gross R. Europhys. Lett. 2000. V. 50. pp. 681-687.
5. Ghosh B., Kar S. and Brar L.K. J. Appl. Phys. 2005. V. 98. pp. 094302-1-094302-6.



6. Kabirov Yu.V., Gavrilyachenko V.G., Bogatin A.S., Chupakhina T.I., Rusakova E.B., Chebanova E.V. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2605.

7. Kabirov Yu.V., Gavrilyachenko V.G., Bogatin A.S., Chupakhina T.I., Chebanova E.V., Rusakova E.B. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3345.

8. Kabirov Ju.V., Gavriljachenko V.G., Bogatin A.S., Ljanguzov N.V., Gavriljachenko T.V., Medvedev B.S. Pis'ma v ZhTF. 2016. V. 42. V. 6. pp. 1-5.

9. Newnham N.E., Skinner D.P. and Cross L.E. Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. pp. 525-536.

10. Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. pp. 1779-1786.