

Стеклокомпозиты на основе магнитного полупроводника

$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ как функциональные материалы

Ю.В. Кабиров¹, В.Г. Гавриляченко¹, А.С. Богатин¹,

Т.И. Чупахина², Е.Б. Русакова³, Е.В. Чебанова³

¹*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

²*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

³*Ростовский государственный строительный университет*

Аннотация: Синтезированы композиты $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (SiO_2 , Sb_2O_3) с различными массовыми соотношениями. Исследованы их магниторезистивные и диэлектрические свойства. В диапазоне частот от 10 до 10^6 Гц для концентрации SiO_2 10% выявлено существование колоссальных величин диэлектрической проницаемости ($\sim 4 \cdot 10^4$). Значения отрицательной изотропной магниторезистивности для образцов с оксидом кремния при комнатных температурах составляют 6-8%, с барьерами из оксида сурьмы достигают 12%, что позволяет считать возможным применение таких материалов в спинтронике.

Ключевые слова: Магниторезистивность, колоссальная диэлектрическая проницаемость, стеклокомпозиты, рентгеновская дифракция, спиновая поляризация, барьерные слои, туннелирование, микроструктура, диэлектрический спектр, эффект Максвелла-Вагнера.

Введение

Магнитный полупроводник LSMO отмечен в [1 – 9] как перспективный материал для средств записи информации, обладающий колоссальной магниторезистивностью (CMR) и гигантским магнитоимпедансом (GMI). Одной из задач технологии магниторезистивных материалов является повышение их чувствительности в слабых полях [1]. Для этого можно использовать манганит $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$, обладающий металлической проводимостью и почти полной спиновой поляризацией, разделяя его туннельными диэлектрическими слоями. Так, в основу конструирования магниторезистивных композитов с высокой полевой чувствительностью в матрице боратно-натриевых стекол в работах [3 – 5] была положена барьерная идея: области LSMO разделены тонкими изолирующими прослойками. При воздействии внешнего магнитного поля вследствие туннелирования электронов между изолирующими слоями,

возникает отрицательный резистивный эффект. Как отмечено в [4], оптимальная концентрация стекла в керамических композитах около 25 %. Достигнутые значения CMR (точнее TMR, туннельной магниторезистивности) в стеклокомпозитах при комнатной температуре невелики и составляют единицы процентов. При этом в работах [3 – 5] использована технология непосредственного синтеза LSMO в матрице при высокотемпературной обработке с последующим закаливанием или помещения в стеклянную матрицу готового манганита лантана стронция. Приготовленные образцы имели максимальный диаметр порядка нескольких миллиметров [3 – 5].

Целью нашей работы было изучение возможности повышения значений CMR при комнатной температуре в стеклокерамических образцах за счет создания искусственных диэлектрических границ между кристаллитами. Также представляют интерес и диэлектрические свойства подобных композитов. В технологическом плане стеклокомпозиты имеют несомненное преимущество по сравнению с монокристаллами и эпитаксиальными пленками LSMO.

Методика эксперимента

Для синтеза композитов в стехиометрическую смесь La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 состава $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ добавлялась окись кремния SiO_2 (или Sb_2O_3) 7 – 13% по массе. После измельчения и гомогенизации прессованные таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 – 3 мм выдерживались при 1100°C в течении 3 – 5 часов с последующим медленным охлаждением.

Для характеристики образцов использовались: рентгендифракционный метод (CuK_α – излучение), комплекс Novocontrol ALPHA для исследования диэлектрических свойств в диапазоне частот 10^{-4} – 10^6 Гц, микроскоп Zeiss Supra 25 для исследования микроструктуры образцов. Серебряные электроды на развитые поверхности образцов наносились методом катодного

распыления. Измерение сопротивления образцов проводилось по двухэлектродной схеме методом вольтметра-амперметра на постоянном токе в магнитном поле 0 – 20 *kOe* при комнатной температуре.

Результаты исследований и их обсуждение

Рентгеноструктурное исследование стеклокерамических образцов $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (SiO_2 , Sb_2O_3) показало наличие в них перовскитовой фазы LSMO, с пространственной группой $R - 3c$ (№167) и параметрами ячейки $a = 5,4855 \text{ \AA}$, $c = 13,3495 \text{ \AA}$. При этом на рентгенограммах не наблюдались дифракционные отражения оксидов кремния или сурьмы, а отражения LSMO оказались уширенными. На снимках микроструктуры поверхности образцов LSMO (SiO_2) видны частицы размером от 1 до 4 мкм (рис.1).

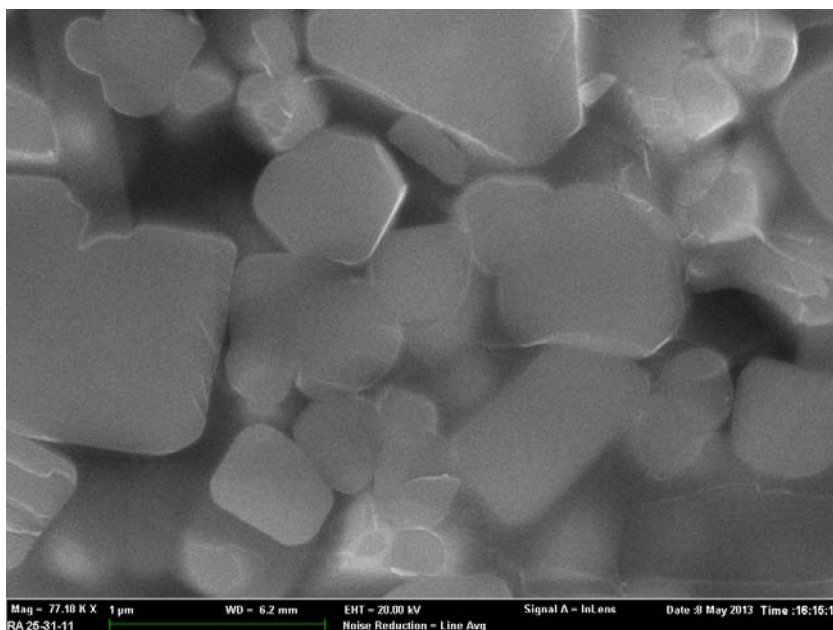


Рис. 1. – Морфология поверхности стеклокомпозита 10% SiO_2 (90% LSMO)

Магниторезистивность MR рассчитывалась по формуле:

$$MR = \frac{R(0) - R(H)}{R(0)} \cdot 100\% ,$$

где $R(0)$ – сопротивление образца без поля, $R(H)$ – сопротивление образца в магнитном поле. Полевая чувствительность образца $d(MR)/dH$ составляет $0,3\%/kOe$. На рис.2 приведена зависимость MR от напряженности магнитного поля в интервале $0 - 20 kOe$. Отметим изотропность магниторезистивного эффекта в наших образцах, а также высокие значения MR по сравнению с литературными данными.

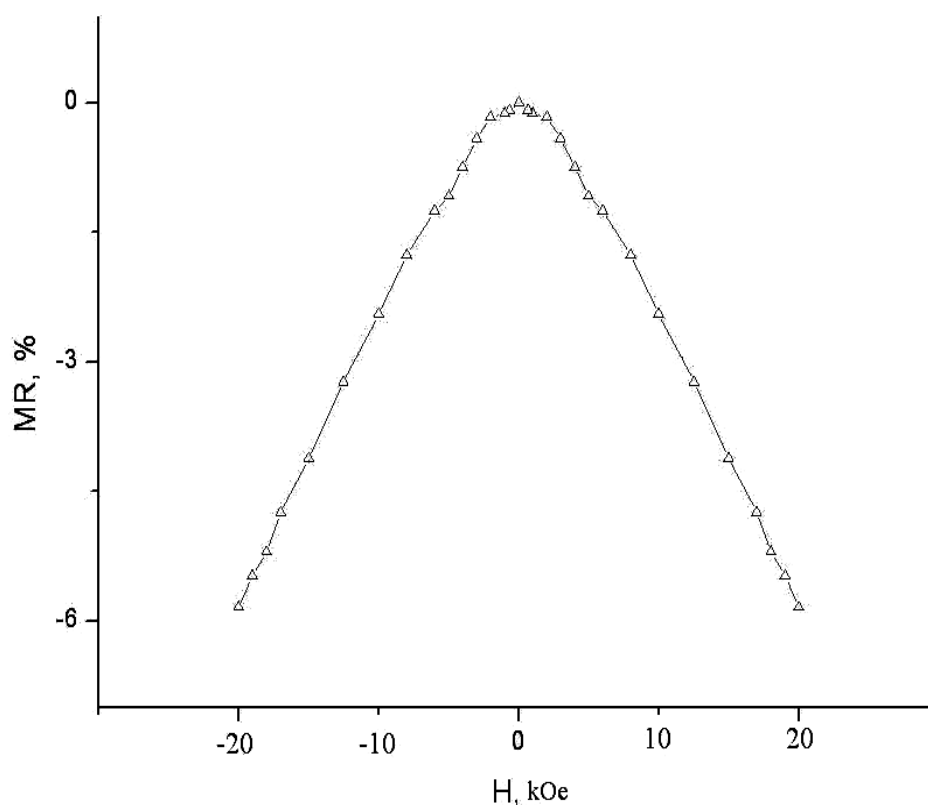


Рис. 2. – Зависимость магниторезистивности образца $10\% SiO_2$ ($90\% LSMO$) от напряженности магнитного поля

В силу особенности конструкции стеклокомпозитов $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ (SiO_2), а именно – существования проводящих и изолирующих областей в композите, то есть искусственного разделения фаз, для наших образцов можно было ожидать существования в них значительных величин диэлектрической проницаемости [7]. Это предположение подтверждается диэлектрическими исследованиями.

На рис. 3 приведен диэлектрический спектр образца 10% SiO₂ (90% LSMO). В диэлектрическом спектре образцов (рис.3) можно отметить ряд особенностей. В высокочастотной части спектра выше 10⁵ Гц диэлектрическая проницаемость ϵ' спадает, что характерно для размытой дисперсии дебаевского типа, в интервале 10 – 10⁵ ϵ' практически не зависит от частоты и достигает значения 4·10⁴, при этом фактор потерь велик. При частоте ниже 4 Гц характер импеданса образца меняется с емкостного на индуктивный, что характерно для неупорядоченных систем с высокой проводимостью [10, 11].

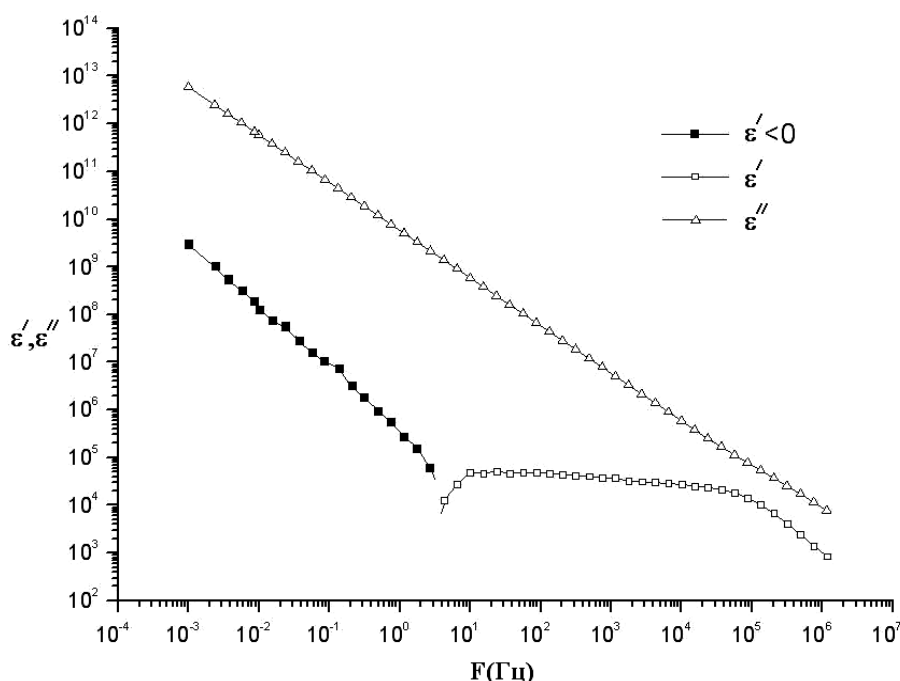


Рис. 3. – Диэлектрический спектр образца 10% SiO₂ (90% LSMO)

Таким образом, приготовленные стеклокерамические образцы La_{0,67}Sr_{0,33}MnO₃ (SiO₂) проявляют эффект MR (~6%) в слабых полях, обладая при этом колоссальной диэлектрической проницаемостью в практически значимом диапазоне частот 10 – 10⁵ Гц. Отметим, что для композитов с использованием в качестве барьерного материала окиси сурьмы нами получены результаты MR порядка 12 % [12].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-00103А.

Литература

1. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 833-858.
2. Криворучко В.Н. Кроссовер поляронной проводимости и неоднородное состояние манганитов лантана в области магнитного фазового перехода // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 4. С. 678-682.
3. Кушнир С.Е., Васильев А.В., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Синтез магнеторезистивных стеклокерамических композитов в системе SrO-MnO_x-SiO₂-La₂O₃// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 1. С. 38-41.
4. Gupta S., Ranjit R., Mitra C., Raychaudhuri P., Pinto R. Enhanced room-temperature magnetoresistance in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-glass composites // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. №3. P. 362-364.
5. Marysko M., Pollert E., Kaman O., Veverka P., Jirak Z. Manganese Perovskite and the Downturn of Inverse Susceptibility above the Curie Temperature // Acta Physica Polonica A. 2010. V. 118. №5. P. 792-793.
6. Hu J., Qin H., Chen J., Wang Z. High Frequency Behavior of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ with Giant Magnetoimpedance Effect // Materials Transactions. 2002. V. 43. №3. P. 523-526.
7. Кабиров Ю.В., Чупахина Т.И., Гавриляченко В.Г., Гавриляченко Т.В., Ситало Е.И., Чебанова Е.В. Несегнетоэлектрическая керамика La_{2-x}Sr_xNiO₄ с колоссальной диэлектрической проницаемостью. // Инженерный вестник Дона», 2014, № 1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2219/.
8. Фиговский О. Новейшие нанотехнологии // Инженерный вестник Дона, 2012, №1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/725/.
9. Gupta K, Jana P.C., Meikap A.K. High Magnetoresistance of the Composite of Polyaniline Nanotubes with La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃. Determination of

Stiffness Constant and Range of Interaction of this composite // International Journal of Soft Computing and Engineering (IJSCE). 2012. V. 1. I. 6. P. 10-14.

10. Гавриляченко В.Г., Кабиров Ю.В., Панченко Е.М., Ситало Е.И., Гавриляченко Т.В., Милов Е.В., Лянгузов Н.В. Особенности диэлектрического спектра $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в низкочастотном диапазоне // ФТТ. 2013. V. 55. В. 8. P. 1540-1543.

11. Болтаев А.П., Пудонин Ф.А. Эффективная диэлектрическая проницаемость системы металлических наностровов в сильных электрических полях // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2011. №7. С. 3-13.

12. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Чупахина Т.И., Гавриляченко Т.В. Магниторезистивность стеклокомпозитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре // ФТТ. 2015. Т. 57. В. 1. С. 16-18.

References

1. Nagaev E.L. UFN. 1996. T. 166. № 8. pp. 833-858.
2. Krivoruchko V.N. FTT. 2001. T. 43. V. 4. pp. 678-682.
3. Kushnir S.E., Vasil'ev A.V., Zaytsev D.D., Kazin P.E., Tret'yakov Yu.D. Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya. 2008. № 1. pp. 38-41.
4. Gupta S., Ranjit R., Mitra C., Raychaudhuri P., Pinto R. Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. №3. pp. 362-364.
5. Marysko M., Pollert E., Kaman O., Veverka P., Jirak Z. Acta Physica Polonica A. 2010. V. 118. №5. pp. 792-793.
6. Hu J., Qin H., Chen J., Wang Z. Materials Transactions. 2002. V. 43. №3. pp. 523-526.
7. Kabirov Yu.V., Chupakhina T.I., Gavriyachenko V.G., Gavriyachenko T.V., Sitalo E.I., Chebanova E.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014, № 1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2219/.



8. Figovskiy O. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/725/.
9. Gupta K, Jana P.C., Meikap A.K. International Journal of Soft Computing and Engineering (IJSCE). 2012. V. 1. I. 6. pp. 10-14.
10. Gavrilyachenko V.G., Kabirov Yu.V., Panchenko E.M., Sitalo E.I., Gavrilyachenko T.V., Milov E.V., Lyanguzov N.V. FTT. 2013. V. 55. V. 8. pp. 1540-1543.
11. Boltaev A.P., Pudonin F.A. Kratkie soobshcheniya po fizike FIAN. 2011. №7. pp. 3-13.
12. Kabirov Yu.V., Gavrilyachenko V.G., Bogatin A.S., Chupakhina T.I., Gavrilyachenko T.V. FTT. 2015. T. 57. V. 1. pp. 16-18.