

Магниточувствительные керамические композиты

на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

*Е.В. Чебанова¹, Н.В. Пруцакова¹, М.В. Белокобыльский², А.С. Богатин²,
С.П. Кубрин², Ю.В. Кабиров²*

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

Аннотация: Синтезированы двухфазные композитные материалы вблизи порога перколяции на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и второй фазы, представляющей собой неорганическое или органическое соединение - поливинилацетат, парафин, карбоксиметилцеллюлоза, сахароза, а также ультрадисперсные частицы серебра. Для композитов с органической матрицей значения магниторезистивности не превышают 2 %, а для композитов с серебряными частицами – 8%. Значения изотропной отрицательной магниторезистивности для керамических образцов 80%LSMO/20%GeO₂ (массовых процентов) достигают 13% в магнитном поле 15 кЭ с чувствительностью около 1%/кЭ в слабополевой области. Следует отметить высокую химическую и радиационную стабильность этих стеклокомпозитов. Магниторезистивные свойства таких составов незначительно уменьшились после 60 суток нахождения в воде соленостью 35 промилле. Композиты 80%LSMO/20%GeO₂ были подвергнуты воздействию рентгеновского излучения дозой 7 Зв от источника Co⁵⁷. Магниторезистивные свойства и электрическое сопротивление этих композитов после этого не изменились.

Ключевые слова: манганит лантана стронция, керамический двухфазный материал, одношаговый синтез, радиационное воздействие, магниторезистивность, порог перколяции, диэлектрическая проницаемость, барьерный слой, спин-зависимое туннелирование, спиновая поляризация.

Введение

Композитные материалы на основе ферромагнитного полупроводника $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) и второй фазы, как правило, диэлектрика, активно изучаются на протяжении последнего времени [1 – 9]. Выбор соединения $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ связан с почти полной степенью спиновой поляризацией электронов проводимости в магнитном поле и высокой температурой Кюри (360 К). Основной целью синтеза и изучения таких материалов являются высокие значения туннельной магниторезистивности (MR). При этом спин-зависимое туннелирование электронов происходит в области интерфейса

между кристаллитами манганита. Наилучшие результаты по MR имеют композитные двухфазные материалы, находящиеся по соотношению концентраций двух фаз вблизи порога перколяции, на плавной границе разрушения трехмерной связности проводящей сетки, состоящей из гранул LSMO. Согласно квантовомеханическим представлениям толщина барьера (спейсера) между кристаллитами в магнитных туннельных контактах не превышает нескольких нанометров [4]. На больших расстояниях происходит рассеяние электронов на структурных дефектах или фононах с потерей спиновой поляризации. Однако в случае использования органических веществ толщина туннельного барьера, или длина спиновой когерентности, может достигать 1 мкм [8, 9]. Именно поэтому эксперименты по синтезу магниторезистивных композитов с органическими барьерными веществами представляют значительный интерес.

В отличие от работ [8, 9], где исследуются исключительно планарные магниточувствительные конструкции туннельного типа с органическим спейсером, в нашей работе сосредоточено внимание на синтезе керамических, а также псевдокерамических (в случае органических компонентов) материалов. В последнем случае связующей матрицей для кристаллитов LSMO служит органическое вещество. Также отметим, что с развитием современных методов приготовления композитов становится возможным непосредственно осаждать ультрамикроскопические частицы благородных металлов (например, серебра) на поверхность LSMO с помощью реакций восстановления, внешне близких по своей схеме проведения к самоподдерживающемуся синтезу (self-propagating high-temperature, SPHT) [10]. Такая возможность показана в работе [6].

Гранулированные керамические двухфазные материалы вблизи порога протекания можно представить как набор большого числа туннельных переходов ферромагнетик – диэлектрик (металл) – ферромагнетик [5].

Для создания туннельных барьеров можно использовать, по-видимому, любые диэлектрические и металлические вещества. Однако анализа результатов подобных экспериментов, судя по литературным данным, не проводилось.

Методика эксперимента и образцы

Для синтеза двухфазных композитных материалов были применены одно- и двухстадийная технологии синтеза керамических магниторезистивных композитов. Элементный состав после синтеза контролировался с помощью рентгеновской флуоресценции.

Помимо керамических образцов с диэлектрической фазой и манганитом, были синтезированы составы манганит-металл (серебро) с различной массовой концентрацией серебра. Для синтеза ультрадисперсных частиц серебра, осажденных на LSMO, была использована самоподдерживающаяся реакция восстановления нитрата серебра, проходящая в смеси 50%LSMO/50%AgNO₃. При этом на микрокристаллитах манганита удалось осадить ультрамикроскопические частицы серебра. Для этого на разогретую до 800°C подложку из алунда укладывалась прессованная таблетка смеси 50%LSMO/50%AgNO₃. Фрагменты реакции показаны на рис. 1.



Рис. 1. – Фрагменты самораспространяющейся реакции восстановления серебра для состава 50%LSMO/50%AgNO₃.

Рентгенофлуоресцентный элементный анализ продуктов реакции смеси 50%LSMO/50%AgNO₃ показал следующие массовые соотношения манганита

и частиц серебра: 37 масс. % LSMO и 63 масс. % Ag. После этого из приготовленной смеси 46%LSMO/63%Ag путем добавления заранее синтезированного LSMO были приготовлены образцы с различной массовой концентрацией серебра. После отжига смеси 92%LSMO/8%Ag был проведен ее элементный анализ, а также рентгendifракционные и магниторезистивные исследования по методике, описанной в работе [7]. Данные рентгеновской дифракции образца 92%LSMO/8%Ag и величины его магниторезистивности (5,5 % в поле 15 кЭ) приведены в нашей работе [6].

В качестве второй, диэлектрической фазы были использованы некоторые органические соединения – карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), поливинилацетат, парафин, полиэтилен, сахароза. Образцы приготовлены по двухстадийной технологии. Electroдами служила алюминиевая фольга. В качестве примера на рис. 2 приведена микрофотография поверхности скола образца LSMO/КМЦ.

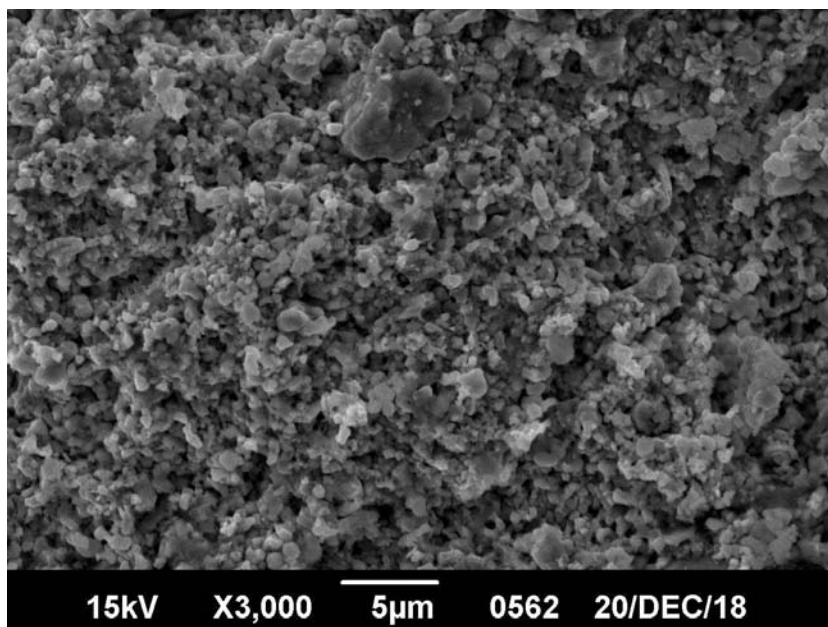


Рис. 2. – SEM снимок поверхности скола образца 95%LSMO/5%КМЦ.

Результаты исследований и их обсуждение

В таблице № 1 представлены магниторезистивность и предварительные данные по устойчивости керамики для некоторых составов, синтезированных в нашей работе по описанной методике [7], с высокими значениями *MR*.

Таблица № 1

Магниторезистивные характеристики лучших композитных составов вблизи порога перколяции при комнатной температуре в постоянном магнитном поле 15 кЭ

№ п/п	Состав	Примечания	
		<i>MR</i> , %	
1	90%LSMO/10%Sb ₂ O ₃	13	Растрескивание
2	85%LSMO/15%Li ₄ P ₂ O ₇	14	Растрескивание
3	85%LSMO/15%GeO ₂	9	Химически устойчив
4	80%LSMO/20%GeO ₂	13	Химически устойчив
5	85%LSMO/15%SnO ₂ *	11,1	Растрескивание
6	20%B ₂ O ₃	9	Растрескивание
7	85%LSMO/15%WO ₃	9	Химически устойчив
8	20%SiO ₂	8	Растрескивание
9	85%LSMO/15%ZnO*	7,1	
10	80%LSMO/20%SrTiO ₃	7	
11	85%LSMO/15%LiMn ₂ O ₄	6,9	
12	85%LSMO/15%V ₂ O ₅ *	6,9	
13	90%LSMO/10%Se ₂ O ₃	6,4	
14	85%LSMO/15%ZrO ₂ *	5,9	
15	85%LSMO/15%PbO*	5,8	
16	85%LSMO/15%HfO ₂ *	5,7	
17	94%LSMO/6%Ag*	5,5	
18	85%LSMO/15%SiO ₂ (силикагель)*	5,2	

*Составы, синтезированные по двухстадийной технологии с целью уменьшения образования примесных твердых растворов. Соотношения компонентов даны в массовых процентах.

Расчет магниторезистивности проведен 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.

Помимо отмеченных в таблице № 1 композитных составов были синтезированы следующие составы: 85%LSMO/15%LiCoO₂*, 90%LSMO/10%MgO*, 90%LSMO/10%CaCu₃Ti₄O₁₂, 95%LSMO/5%SrFe₁₂O₁₉, 85%LSMO/15%Ga₂O₃, 85%LSMO/15%PbO*, 80%LSMO/20%CuO*, 85%LSMO/15%Al₂O₃*, 85%LSMO/15%Fe₂O₃*, 85%LSMO/15%ZrO₂*, 85%LSMO/15%Cr₂O₃*, 85%LSMO/15%ZnO*, 85%LSMO/15%SnO₂, 85%LSMO/15%Bi₂O₃, 85%LSMO/15%CdO*, 85%LSMO/15%TiO₂*, 85%LSMO/15%NaCl, 85%LSMO/15%LiF. Однако магниторезистивность этих композитов не превышала 6% в поле 15 кЭ.

В рамках работы были исследованы вольтамперные характеристики композитов на основе LSMO с концентрацией 5, 10, 15, 17, 20, 22 и 25 массовых процентов GeO₂ в магнитных полях 0 – 15 кЭ. На рис. 3 показаны некоторые вольтамперные характеристики композитов LSMO/GeO₂ с соотношением компонентов 5, 10, 15 и 20 массовых процентов GeO₂. Следует отметить параболичность характеристики состава 85%LSMO/15%GeO₂, отражающую наличие туннельных барьеров [11]. На рис. 4 показана концентрационная зависимость относительной плотности тока, который обусловлен исключительно спин-зависимым туннелированием в магнитном поле напряженностью 15 кЭ. Расчет спин-зависимой относительной плотности тока δ проведен по формуле:

$$\delta = \left| \frac{J(0) - J(15)}{J(0)} \right|,$$

где $J(0)$ – плотность тока на образце при отсутствии магнитного поля, $J(15)$ – плотность тока в магнитном поле 15 кЭ.

Следует отметить, что величина δ соответствует плотности туннельного, иначе говоря, плотности спин-зависимого тока в образце во внешнем

магнитном поле. Относительная плотность тока имеет максимальное значение вблизи концентрационного порога перколяции для исследуемой системы LSMO/GeO₂.

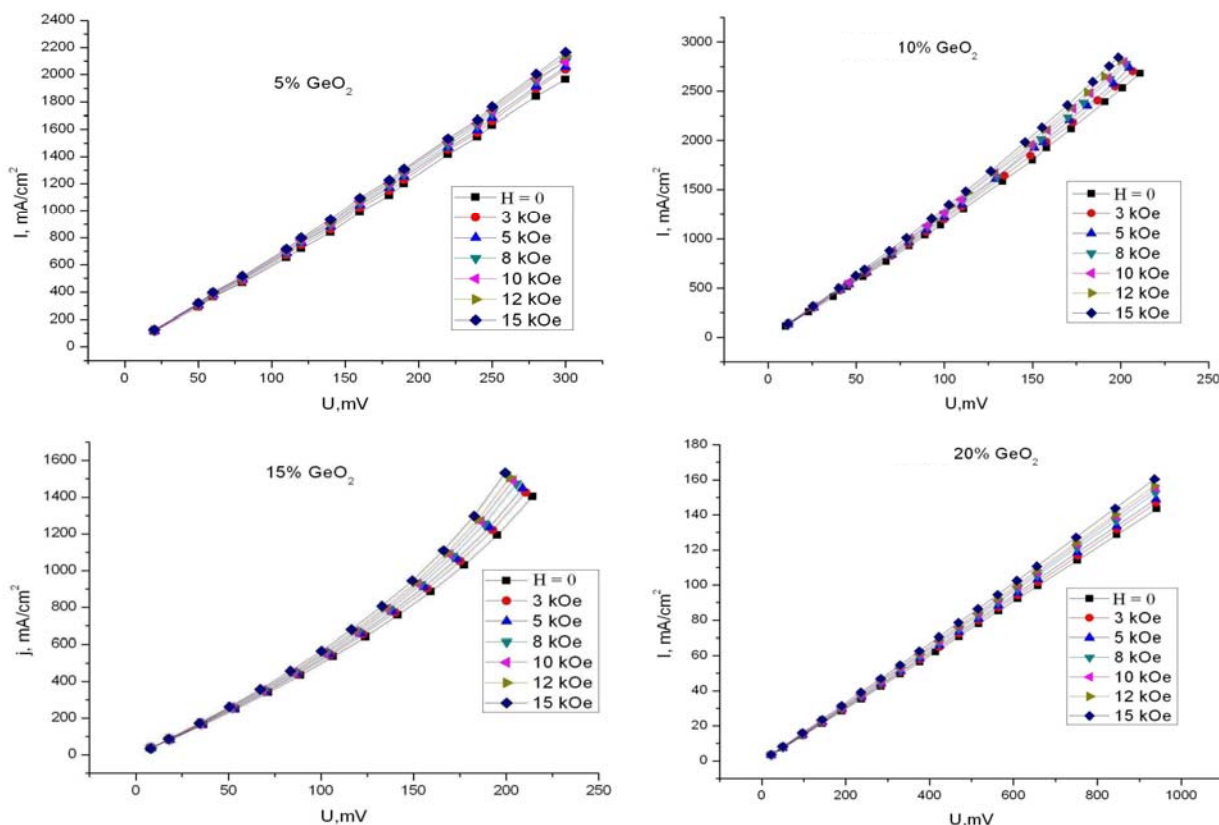


Рис. 3. – Вольтамперные характеристики композитов LSMO/GeO₂ с различным соотношением компонентов в магнитных полях 0 – 15 кЭ.

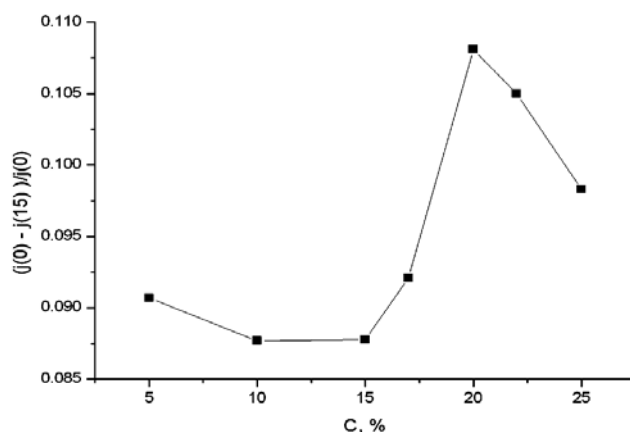


Рис. 4. – Зависимость относительной плотности тока для образцов LSMO/GeO₂ от массовой концентрации оксида германия GeO₂ в композите при напряженности поля 15 кЭ и электрическом напряжении 200 мВ.

Проведены исследования значений магниторезистивности от толщины композитов 80%LSMO/20%GeO₂. Оптимальной толщиной образца данного состава можно считать толщину 2 – 3 мм. При меньших толщинах значительно возрастают токи, не связанные с туннельным эффектом, а отвечающие предпробойным эффектам. При толщинах более 3 мм магниторезистивность образцов снижается. Причины этого явления пока не ясны.

Длительные испытания магниторезистивных свойств на протяжении 60 суток в агрессивной среде (воде соленостью 35 промилле) стеклокомпозитов на основе оксида германия с электрическим сопротивлением 3 – 5 Ом показали высокую химическую стабильность этих образцов. Измерения магниторезистивности проводилось непосредственно в воде (рис. 5).

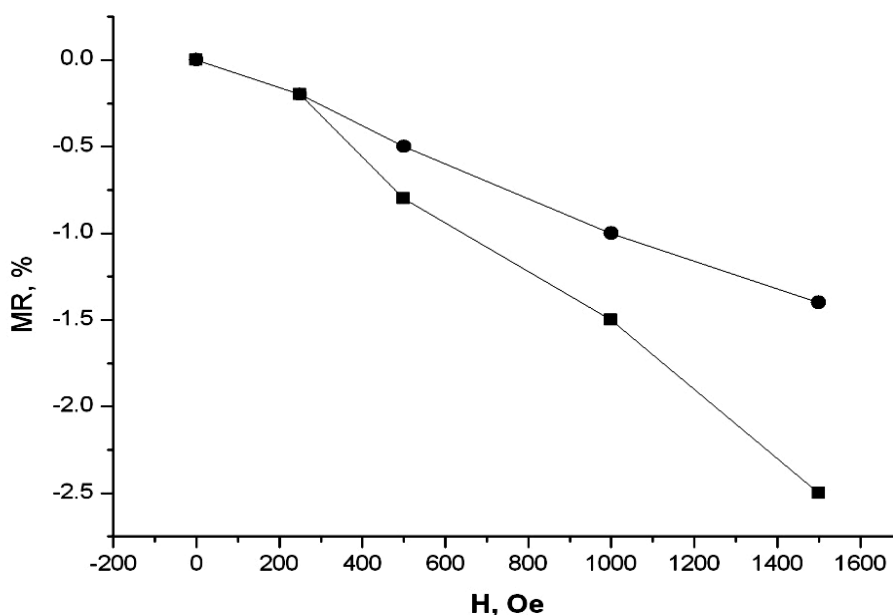


Рис. 5. – Зависимость магниторезистивности образца 80%LSMO/20%GeO₂, находящегося в воде соленостью 35 промилле до 60 суток, от напряженности магнитного поля: ● – MR после 60 суток, ■ – в начале эксперимента.

Отметим некоторую деградацию магниторезистивных свойств, отличающуюся нелинейным характером. Поведение MR с течением времени показано на рис. 6.

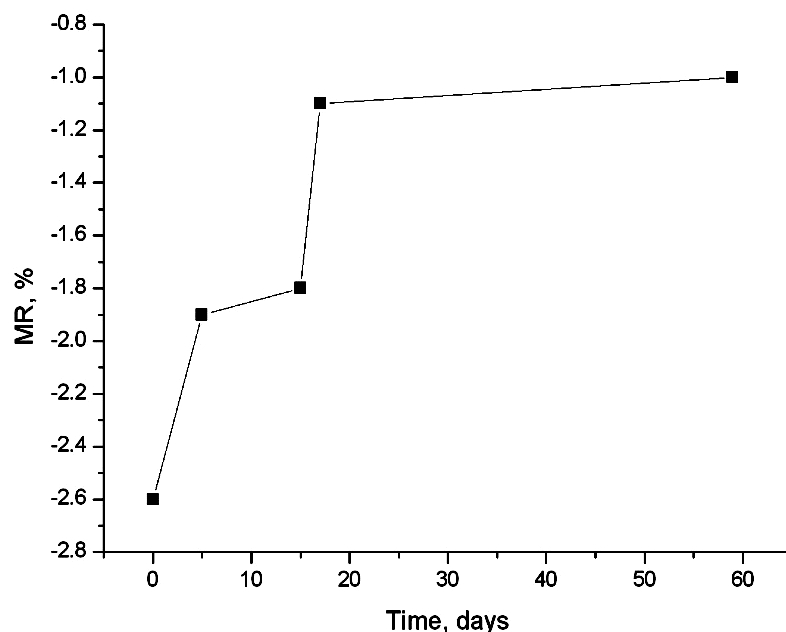


Рис. 6. – Зависимость магниторезистивности образца 80%LSMO/20%GeO₂ от времени пребывания в воде.

С целью изучения влияния радиационных дефектов на магниторезистивность керамического композита 80%LSMO/20%GeO₂, он был подвергнут воздействию рентгеновского излучения с энергией 120 кэВ от источника Co⁵⁷. Суммарная доза составила 7 Зв. Сопротивление и магниторезистивность композита не изменилась в пределах точности измерения (0,01 Ом).

Магниторезистивность составов LSMO, в которых в качестве второй диэлектрической фазы были использованы органические соединения – карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), поливинилацетат, парафин, полиэтилен, не превышала 2.5 %. Вероятно, эти соединения, в отличие от использованных органических соединений в работах [8, 9], при предложенной технологии не образуют многочисленные туннельные слои. Поэтому эффективное

спин-зависимое туннелирование поляризованных электронов между кристаллитами LSMO затруднено.

Заключение

Таким образом, в нашей работе изучены магниторезистивные свойства композитов, приготовленных вблизи порога перколяции на основе LSMO и оксидных соединений. Показана высокая химическая стабильность композита 80%LSMO/20%GeO₂ при длительном воздействии агрессивной среды до 60 суток и радиации с дозой 7 Зв. В качестве второй фазы также могут быть использованы ультрадисперсные частицы серебра. Совершенствование технологии создания полимерных магниторезистивных композитов, вероятно, позволит создать еще более чувствительные к магнитному полю, а возможно и к внешнему давлению, материалы. Возможно, данные нашей работы могут быть полезны при разработке новых композитов с использованием органических полимеров и ультрадисперсных частиц благородных металлов в качестве спейсеров с целью создания магниточувствительных материалов.

Литература

1. Hwang H.Y., Cheong S-W., Radaelli P.G., Marezio M. and Batlogg B. Lattice Effects on the magnetoresistance in doped LaMnO₃ // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. №5. pp. 914-917.
2. 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. pp. 362-364.
3. Balcells Ll., Fontcuberta J., Martinez B., and Obradors X. High-field magnetoresistance at interfaces in manganese perovskites // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. №22. pp. R14697-R14700.

4. Волков Н.В. Спинтроника: магнитные туннельные структуры на основе манганитов // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. №3. С. 263-285.

5. Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. М.: Бином, 2012. 352 с.

6. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Белокобыльский М.В., Чебанова Е.В., Пруцакова Н.В., Русакова Е.Б., Гавриляченко Т.В. Электрические свойства магниторезистивных композитов на основе манганитов // Инженерный вестник Дона, 2018, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5244/.

7. 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, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2605/.

8. Dediu V., Murgia M, Maticotta F.C., Taliani C., Barbanera S. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor // Solid State Communication. 2002. V. 122. pp. 181-184.

9. Jiang Sheng Wei, Yue Feng Juan, Wang Shen & Wu Di. Recent advances in spin transport in organic semiconductors // Science China Physics, Mechanics & Astronomy. 2013. V. 56. №1. pp. 142-150.

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

11. 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.

References

1. Hwang H.Y., Cheong S-W., Radaelli P.G., Marezio M. and Batlogg B. Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. №5. pp. 914-917.
2. Gupta S., Ranjit R., Mitra C., Raychaudhuri P., Pinto R. Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. №3. pp. 362-364.
3. Balcells Ll., Fontcuberta J., Martinez B., and Obradors X. Phys. Rev. B. 1998. V. 58. №22. pp. R14697-R14700.
4. Volkov N.V. Uspekhi fizicheskikh nauk. 2012. T. 182. №3. С. 263-285.
5. Gridnev S.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V, Stogney O.V. [Nelineynye yavleniya v nano- i mikroheterogennykh sistemakh]. M.: Binom, 2012. 352 p.
6. Kabirov Yu.V., Gavriyachenko V.G., Bogatin A.S., Belokobyl'skiy M.V., Chebanova E.V., Prutsakova N.V., Rusakova E.B., Gavriyachenko T.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2018, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5244/.
7. Kabirov Yu.V., Gavriyachenko V.G., Bogatin A.S., Chupakhina T.I., Rusakova E.B., Chebanova E.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2605/.
8. Dediu V., Murgia M, Maticotta F.C., Taliani C., Barbanera S. Solid State Communication. 2002. V. 122. pp. 181-184.
9. Jiang Sheng Wei, Yue Feng Juan, Wang Shen & Wu Di. Science China Physics, Mechanics & Astronomy. 2013. V. 56. №1. pp. 142-150.
10. Merzhanov A.G. J. Mater. Chem. 2004. V. 14. pp. 1779-1786.
11. Hofener C., Philipp J.B., Klein J., Alff L., Marx A., Buchner B. and Gross R. Europhys. Lett. 2000. V. 50. pp. 681-687.