

Влияние барьерных веществ на магниторезистивные свойства композитов на основе манганита лантана стронция

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

¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

² Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: На основе собственных, а также литературных экспериментальных данных, проводится анализ влияния барьерного материала, используемого для создания гетерогенных композитов на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, на их магниторезистивные свойства. Такие композиты отличаются наличием изотропной отрицательной магниторезистивности (MR), связанной со спин-зависимым туннелированием носителей в магнитном поле. Наибольшие величины MR, до 15 % в поле 15 *kOe*, проявляются при использовании стеклоподобного оксида GeO_2 при перколяционном соотношении компонент.

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

Магниторезистивные керамические композиты на основе манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) в силу своего микроструктурного строения (ферромагнитные кристаллиты и барьерная прослойка) представляют собой новый интересный класс активных материалов. В определенной области соотношения компонентов LSMO и барьерной прослойки, обычно изолятора, (I), возможно проявление значительного отрицательного изотропного магниторезистивного эффекта (MR) [1 – 19]. В относительно слабых магнитных полях (до 15 *kOe*) сопротивление образцов уменьшается на 10 – 15%. Обычно, такое явление наблюдается в области так называемого порога перколяции, при нарушении связности проводящей фазы кристаллитов LSMO для некоторой концентрации изолятора. Именно вблизи перколяционного порога наблюдаются высокие значения отрицательной магниторезистивности. Это может быть следствием разориентации магнитных моментов кристаллитов манганита, а также большого числа

туннельных барьеров между ними. Зависимость сопротивления материала в этом случае описывается моделью Слончевски [16], физический смысл которой состоит в ориентации кристаллитов в магнитном поле и облегченном (спин-зависимом) туннелировании носителей при этом. Судя по доступной литературе, в настоящее время синтез магниторезистивных композитов проводится на уровне искусства. Следует также отметить, что в большинстве работ авторы исследуют магниторезистивность композитов с малым или значительным содержанием барьерного вещества, но не вблизи порога перколяции, что обедняет физический смысл исследований [2 – 8]. Однако, согласно данным экспериментов [17] межкристаллитная прослойка может играть роль не только туннельного барьера. Величина и даже знак магнитосопротивления меняются в зависимости от вида барьерного вещества [17, 18]. Авторы [17] проводили эксперименты на планарных конструкциях Co/LSMO/I, и возникновение положительной магниторезистивности (PMR) объяснили обращением ориентации спина электронов в приконтактном слое LSMO/Co при наличии магнитного поля.

Цель нашей работы – выявление факторов, оказывающих основное влияние на величины MR в керамических композитах LSMO/I. Для этого мы провели анализ собственных и литературных данных по магниторезистивности при комнатной температуре в керамических гетерогенных композитах на основе LSMO. При этом внимание уделялось как технологии синтеза, так и функциональности приготовленных материалов - высоким значениям MR в относительно слабых полях, химической стабильности в атмосфере, нетоксичности, плотности керамики. Наилучшее сочетание таких свойств позволяет надеяться на практическое применение композитов в качестве датчиков магнитного поля или в устройствах хранения информации. В таблице 1 представлены характерные данные по магниторезистивности гетерогенных композитов на основе LSMO.

Если не указана температура, то величины MR относятся к комнатной температуре. Отмечена причина использования того или иного барьерного вещества при синтезе композита.

Таблица № 1

Данные величин отрицательной магниторезистивности для LSMO и различных барьерных веществ и температур

LSMO, источник	Массовый процент барьерного вещества, информация о нем	Напряженность магнитного поля при комнатной температуре	Максимальная MR при комнатной температуре
[2]	4%, Ta ₂ O ₅ , высокое значение диэлектрической проницаемости барьера	3 kOe	3,7%
[3]	10%, La ₂ O ₃ , совместимость с LSMO	0,5 kOe	2,22 %
[4]	20%, SrFe ₁₂ O ₁₉ , увеличивает спиновое рассеяние	1 kOe (10 K)	8,8% (10 K)
[5]	20%, CeO ₂ , слабо взаимодействует с оксидами	0,5 kOe	1,8 %
[6]	8%, Sb ₂ O ₅ , очень склонен к коллоидизации	0,3 kOe	2,5 %
[7]	25 %, SiO ₂ , хорошо окружает гранулы	0,2 kOe	1,8 %
[8]	20%, NiO, не взаимодействует с LSMO	10 kOe 0,5 kOe	13 % 1,2 %
[9]	10%, Sb ₂ O ₃ , хорошо окутывает гранулы в процессе синтеза	1 kOe 10 kOe	1,5 % 9 %

Таблица № 2 (продолжение)

LSMO, источник	Массовый процент барьерного вещества, информация о нем	Напряженность магнитного поля при комнатной температуре	Максимальная MR при комнатной температуре
[10]	30 %, SrTiO ₃ , химическая стабильность	100 Oe	1,35 %
[11]	1,5 %, TiO ₂ , увеличивает сопротивление и смещает T_C	100 Oe	16 %, 70 K
[11]	10 %, TiO ₂ , хороший изолятор	250 Oe	6,5%, 77 K
[12]	33 %, CuO, изучение влияния ширины запрещенной зоны и потенциального барьера, $E_g = 1,1 eV$	20 kOe	5 %
[12]	33 %, ZnO, $E_g = 3,3 eV$	20 kOe	6 %
[12]	33 %, Al ₂ O ₃ , $E_g = 6,2 eV$	20 kOe	8 %
[13]	1-3 %, CuFe ₂ O ₄ , хороший изолятор	5 kOe	5 %
[14]	3%, ZnFe ₂ O ₄ , не изучен в качестве барьера	10 kOe	3,5 %
[15]	20 %, CoFe ₂ O ₄ , химическая стабильность	3 kOe	2 %

Как видно из этих данных, в качестве второй фазы магниторезистивного материала использованы различные соединения, из самых различных соображений. Результаты при этом сильно различаются. На значения MR оказывает явное положительное влияние большая ширина запрещенной зоны барьерного вещества [12]. Отрицательное влияние оказывает рассеивающая способность ферритов для спин-поляризованных электронов, при этом, естественно, не достигаются высокие значения MR [4, 13-15].

Отметим благотворное влияние аморфных стеклоподобных соединений GeO_2 , SiO_2 , Sb_2O_3 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при окружении гранул LSMO при синтезе композитов, и, вероятно, связанные с этим фактом значительные величины MR в этих случаях. Правда, химической стабильностью и отсутствием даже частичного разрушения после синтеза отличаются лишь образцы LSMO/ GeO_2 [19]. В настоящей работе изучено влияние гидростатического давления при прессовании наиболее перспективных составов перед синтезом в один шаг LSMO/ GeO_2 на достижимые значения MR. Величины давлений варьировались от 10 МПа до 500 МПа. Наилучшие показатели MR оказались у образцов, прессованных при давлениях 50-100 МПа. Понижение или повышение давления прессования приводит к значительному (20-40 %) уменьшению MR. При этом изменялась плотность керамики после синтеза: от $2,7 \text{ г/см}^3$ до $5,3 \text{ г/см}^3$ в зависимости от приложенного давления к составам. Оптимальное значение плотности керамики в области перколяции, синтезированной по нашей технологии в один шаг, находится в пределах от $3,1 \text{ г/см}^3$ до $3,3 \text{ г/см}^3$.

Таким образом, можно заключить, что существует ряд факторов, оказывающих существенное влияние на значения магниторезистивности в керамических композитах на основе LSMO:

1. Невысокая химическая активность барьерного вещества.
-

2. Как правило, барьерное соединение должно обладать широкой запрещенной зоной.
3. Возможность окутывания кристаллитов LSMO расплавом или ультрадисперсной фракцией.
4. Наибольший эффект MR проявляется в области перколяции при разрушении связности проводящей фазы (LSMO).

Существует интервал значений плотности керамики, в котором проявляются наибольшие значения MR, 14 % в магнитном поле 15 *kOe*.

Литература

1. 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.
2. Yang X.S., Yang Y., He W., heng C.H. and Zhao Y. Low-field magnetoresistance in $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ composites // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. pp. 115009 – 115014.
3. Kim H.-J., Yoo S.-I. Enhanced low field magnetoresistance in $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ composites // J. of Alloys and Comp. 2012. V. 521. pp. 30 – 34.
4. Zi Zh., Fu Y., Liu Q., Dai J., Sun Y. Enhanced low-field magnetoresistance in LSMO/SFO composite system // J. Magn. Mater. 2012. V. 324. pp. 1117 – 1121.
5. Balcells L., Carrillo A.E., Martinez B., and Fontcuberta J. Enhanced field sensitivity close to percolation in magnetoresistive $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{CeO}_2$ composites // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. № 26. pp. 4014 – 4016.
6. Miao J.-H., Yuan S.-L., Ren G.-M., Xiao X., Yu G.-Q., Wang Y.-Q. and Yin Sh.-Y. Enhancement of room temperature magnetoresistance in

$(1 - x)\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/x\text{Sb}_2\text{O}_5$ composites // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. pp. 2897 – 2901.

7. Gupta S., Ranjit R., Mitra C., Raychaudhuri P., Pinto R. Enhanced roomtemperature magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -glass composites // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. №3. pp. 362 – 364.

8. Gaur A., Varma G.D. Magnetoresistance behaviour of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NiO}$ composites // Solid State Communications. 2006. V. 139. pp. 310 – 314.

9. 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.

10. Shlyakhtin O.A., Shin K.H., and Oh Y.-J. Enhancement of low field magnetoresistance by chemical interaction in bulk composites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrMeO}_3$ (Me = Ti, Zr) // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. №10. pp. 7403 – 7405.

11. Gaur A. and Varma G.D. Electrical and magnetotransport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ composites // Cryst. Res. Technol. 2007. V. 42. №2. pp. 164 – 168.

12. Zhou Zh.-Yu., Wu X.-Sh., Luo G.-Sh., Jiang F.-Y. Effect of second introduced phase on magnetotransport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/0.33(\text{CuO}, \text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ composites // Trans. nonferrous met. Soc. China. 2008. V. 18. pp. 890 – 896.

13. Seo Y.J., Kim G.W., Sung C.H., Lee C.G. and Koo B.H. Magnetic and electrical transport properties on $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_{1-x}/(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_x$ composites // J. Phys.: Conference Series. 2011. V. 266. pp. 1 – 6.

14. Seo Y.J., Kim G.W., Sung C.H., Lee C.G. and Koo B.H. Electrical transport properties and magnetoresistance of $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ Composites // Kor. J. Mater. Res. 2010. V. 20. № 3. pp. 137 – 141.

15. Yan Ch.-H., Xu Zh.-G., Zhu T., Wang Zh.-M., Cheng F.-X., Huang Yu.-H., and Liao Ch.-Sh. A large low field colossal magnetoresistance in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and CoFe_2O_4 combined system // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. №9. pp. 5588 – 5590.
16. Slonczewski J.C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. №10. pp. 6995 – 7002.
17. De Teresa J.M., Barthélémy A., Fert A., Contour J.P., Lyonnet R., Montaigne F., Seneor P., and Vaurès A. Inverse tunnel magnetoresistance in $\text{Co/SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: new ideas on spin-polarized tunneling // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. pp. 4288 – 4291.
18. Gerber A., Milner A., Groisman B., Karpovsky M., and Gladkikh A. Magnetoresistance of granular ferromagnets // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. №10. pp. 6446 – 6452.
19. 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.

References

1. 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.
2. Yang X.S., Yang Y., He W., Heng C.H. and Zhao Y. J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. pp. 115009 – 115014.
3. Kim H.-J., Yoo S.-I. J. of Alloys and Comp. 2012. V. 521. pp. 30 – 34.
4. Zi Zh., Fu Y., Liu Q., Dai J., Sun Y. J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. pp. 1117 – 1121.
-



5. Balcells L., Carrillo A.E., Martinez B., and Fontcuberta J. Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. №26. pp. 4014 – 4016.
 6. Miao J.-H., Yuan S.-L., Ren G.-M., Xiao X., Yu G.-Q., Wang Y.-Q. and Yin Sh.-Y. J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. pp. 2897 – 2901.
 7. Gupta S., Ranjit R., Mitra C., Raychaudhuri P., Pinto R. Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. №3. pp. 362 – 364.
 8. Gaur A., Varma G.D. Solid State Communications. 2006. V. 139. pp. 310 – 314.
 9. Kabirov Yu.V., Gavriyachenko V.G., Bogatin A.S., Chupakhina T.I., Gavriyachenko T.V. FTT. 2015. V. 57(1). pp. 16 – 18.
 10. Shlyakhtin O.A., Shin K.H., and Oh Y.-J. J. Appl. Phys. 2002. V. 91. №10. pp. 7403 – 7405.
 11. Gaur A. and Varma G.D. Cryst. Res. Technol. 2007. V. 42. №2. pp. 164 – 168.
 12. Zhou Zh.-Yu., Wu X.-Sh., Luo G.-Sh., Jiang F.-Y. Trans. nonferrous met. Soc. China. 2008. V. 18. pp. 890 – 896.
 13. Seo Y.J., Kim G.W., Sung C.H., Lee C.G. and Koo B.H. J. Phys.: Conference Series. 2011. V. 266. pp. 1 – 6.
 14. Seo Y.J., Kim G.W., Sung C.H., Lee C.G. and Koo B.H. Kor. J. Mater. Res. 2010. V. 20. №3. pp. 137 – 141.
 15. Yan C.-H., Xu Z.-G., Zhu T., Wang Z.-M., Cheng F.-X., Y.-H. Huang and Liao C.-S. J. Appl. Phys. 2000. V. 87. №9. pp. 5588 – 5590.
 16. Slonczewski J.C. Phys. Rev. B. 1989. V. 39. №10. pp. 6995 – 7002.
 17. De Teresa J.M., Barthélémy A., Fert A., Contour J.P., Lyonnet R., Moutagne F., Seneor P., and Vaurès A. Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. pp. 4288 – 4291.
 18. Gerber A., Milner A., Groisman B., Karpovsky M., and Gladkikh A. Phys. Rev. B. 1997. V. 55. №10. pp. 6446 – 6452.
-



19. Kabirov Yu.V., Gavriyachenko 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.