

04,03

Магниторезистивность стеклокомпозитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре

© Ю.В. Кабиров¹, В.Г. Гавриляченко¹, А.С. Богатин¹, Т.И. Чупахина², Т.В. Гавриляченко¹

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

² Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия
E-mail: salv62@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2014 г.)

Синтезированы керамические композиты $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ с различными массовыми соотношениями компонентов. Исследованы их магниторезистивные свойства в слабых магнитных полях. Значения отрицательной изотропной магниторезистивности при комнатной температуре для композитов 90% $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/10\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ составляют -1.2% при 0.25 кОе и -14% при 20 кОе. Рост магниторезистивности при увеличении поля имеет черты релаксационного процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 14-03-00103.

1. Введение

Кооперативные системы магнитных туннельных контактов (МТК) на основе манганитов интересны тем, что в них возможно усиление магниторезистивности (MR) [1]. К таким системам относятся керамика $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) и композиты на ее основе, в которых в качестве второй фазы используются диэлектрики, заполняющие межкристаллитное пространство [1–6].

Туннельные контакты в керамике создаются между соседними ферромагнитными (FM) кристаллитами, имеющими металлическую проводимость, разделенными тонкими разупорядоченными поверхностными слоями с пониженной проводимостью [1,7,8], в композитах роль барьерных слоев играют диэлектрические прослойки. В отличие от монокристаллического LSMO как в керамике, так и в композитах обнаружено увеличение низкосолевой MR при комнатной температуре [2,5], что представляет интерес для практических приложений. Этот эффект обусловлен тем, что МТК фактически являются фильтрами спин-поляризованных электронов, ток которых через образец зависит от взаимной ориентации намагниченности соседних кристаллитов, вследствие чего управляется внешним магнитным полем. При параллельной ориентации намагниченности соседних кристаллитов он максимален, а сопротивление образца минимально, что и дает отрицательный MR-эффект.

Кроме того, ток спин-поляризованных электронов зависит от качества МТК, которое определяется степенью спиновой поляризации электронов, ее сохранением при переходе носителями МТК, рассеянием их на дефектах кристаллитов и барьерных слоев. Для создания эффективных по MR композитов LSMO является наиболее подходящим материалом, так как в нем обеспечивается практически полная спиновая поляризация электронов [1], остальные факторы, влияющие на качество МТК, такие как размеры кристаллитов, материал и толщина барьерных слоев, их дефектность, можно отнести к

технологическим, в той или иной степени поддающимся управлению. Отметим, что материал барьерных слоев влияет на значения магниторезистивности и ее знак [1,6].

В настоящей работе приведены результаты исследования MR композитов на основе LSMO, приготовленных по оригинальной методике синтеза, в которых в качестве второй фазы использована стеклообразующая добавка Sb_2O_3 .

2. Методика эксперимента

Для синтеза композитов в стехиометрическую смесь La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ вводилась стеклообразующая добавка — оксид сурьмы Sb_2O_3 (5–25%), температура плавления которого составляет 570°C . После измельчения и гомогенизации прессованные таблетки диаметром 8 мм и толщиной 2 мм выдерживались для синтеза при температурах от 800° до 1150°C в течение 4 h с последующим медленным охлаждением. Структурообразование $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ проходило в присутствии расплава стеклообразующей добавки. Был приготовлен ряд образцов с различными концентрациями Sb_2O_3 . Для характеристики образцов использовались автодифрактометр Shimadzu XRD-7000 S (CuK_α -излучение) и растровый микроскоп Zeiss Supra 25. Обработка рентгенограмм осуществлялась методом Ритвельда в программной среде Fullprof 2013. Электроды на развитые поверхности образцов наносились методом вжигания серебряной пасты при 500°C . Измерение сопротивления образцов проводилось по двухэлектродной схеме методом вольтметра-амперметра на постоянном токе в магнитном поле 0–20 кОе при комнатной температуре. MR рассчитывалась по формуле

$$\text{MR} = \{(R(H) - R(0)) / R(0)\} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $R(0)$ — сопротивление образца без поля, $R(H)$ — сопротивление образца в магнитном поле.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Использованная нами технология позволяет получить образцы композита в „один шаг“, так как стадия синтеза LSMO в присутствии стеклообразующей добавки Sb_2O_3 объединена со спеканием керамики. Было установлено, что плотные керамические образцы, пригодные для исследований, формируются при температуре синтеза не менее $900^\circ C$. Температурный режим был выбран нами по результатам исследований MR образцов, содержащих различную концентрацию диэлектрической добавки. На рис. 1 приведена зависимость MR от температуры синтеза, из которой следует, что оптимальной температурой можно считать $1100^\circ C$, при этом наилучший эффект получен в образцах композита с 10 mass% стеклообразующей добавки.

Сопrotивление образцов, изготовленных при $1100^\circ C$, заметно зависит от процентного содержания этой до-

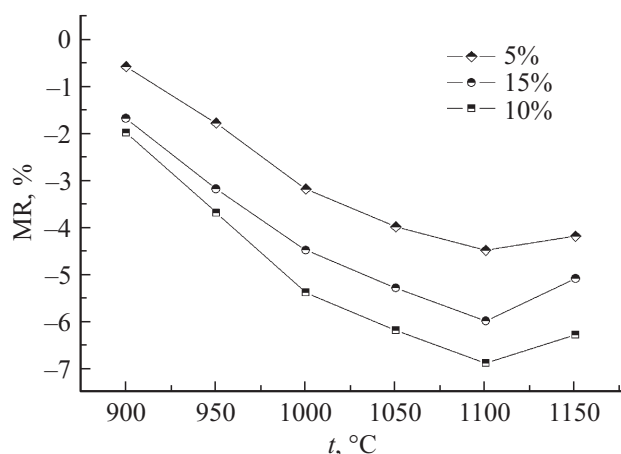


Рис. 1. Зависимость магниторезистивности образцов от температуры синтеза для различных концентраций Sb_2O_3 при напряженности поля 10 кОе.

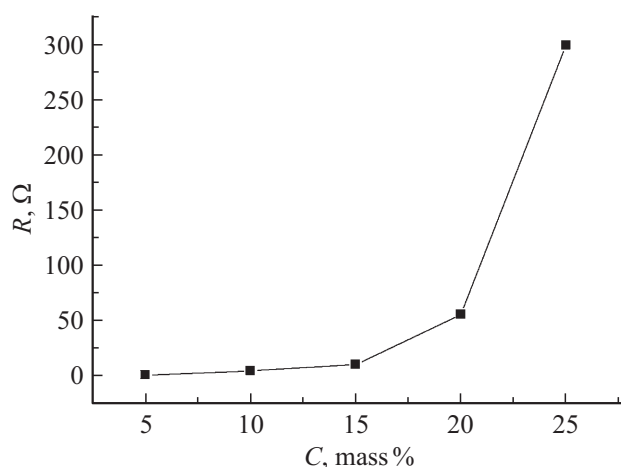


Рис. 2. Зависимость электросопротивления постоянному току образцов композитов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Sb_2O_3$ от концентрации Sb_2O_3 .

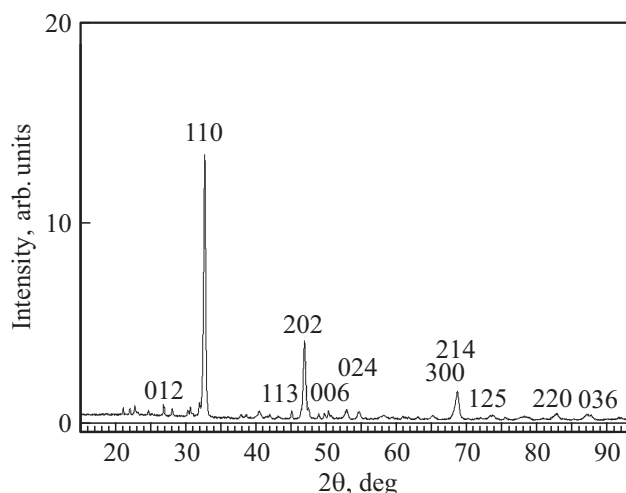


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы композита $90\%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/10\% Sb_2O_3$.

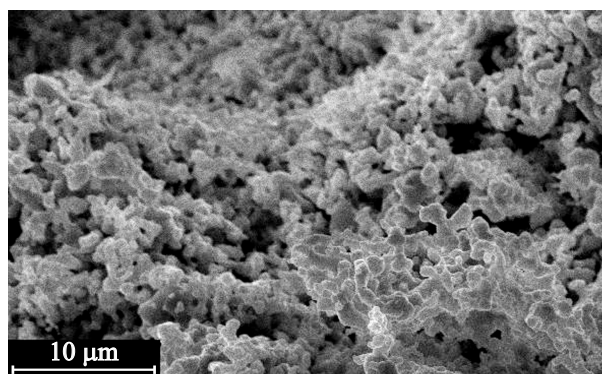


Рис. 4. Микрофотография поверхности скола композита $90\%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/10\% Sb_2O_3$.

бавки, что демонстрирует рис. 2. Можно полагать, что оптимальный по MR композит находится у порога проводимости по кристаллитам [1,2].

Рентгеноструктурное исследование образцов такого композита показало, что в них сформировалась перовскитовая фаза LSMO пространственной группы $R\bar{3}c$ (№ 167) с параметрами ячейки $a = 5.4855 \text{ \AA}$, $c = 13.3495 \text{ \AA}$. Рентгенограмма образца приведена на рис. 3.

Микрофотография скола образца показана на рис. 4. На ней можно выделить изображение кристаллитов FM-фазы, имеющих темный фон, окруженных светлыми тонкими прослойками стеклофазы. Эти две фазы композита, вероятно, не растворились друг в друге. Разброс размеров кристаллитов укладывается в интервал от 0.2 до $3 \mu m$, а толщина диэлектрической прослойки не превышает $0.15 \mu m$. FM-кристаллиты, окруженные диэлектрической прослойкой, представляют собой систему МТК.

На рис. 5 приведена зависимость MR от магнитного поля H в интервале от 0 до 20 кОе. В зависимости

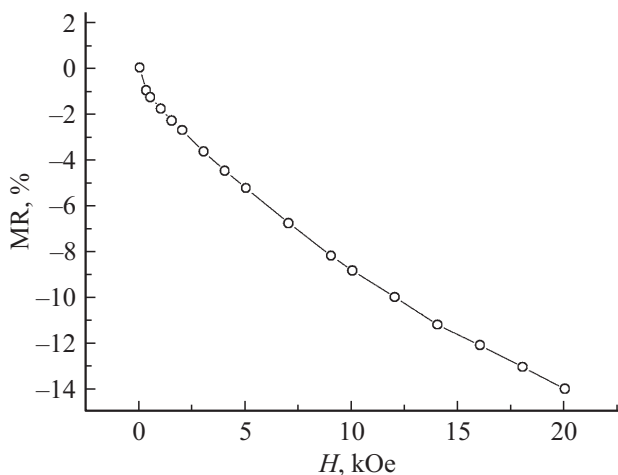


Рис. 5. Зависимость магниторезистивности композита 90% $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/10\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ от напряженности магнитного поля.

$MR(H)$ можно выделить две области значений поля, в которых темпы роста MR при увеличении поля различаются.

В слабых полях MR практически линейно изменяется с ростом поля и при 0.25 kOe достигает значения -1.2% . В интервале H от 0.25 до 20 kOe зависимость $MR(H)$ меняется, ее можно аппроксимировать функцией вида

$$Y = Y_0 + A_1 \exp(-x/t), \quad (2)$$

где $Y_0 = 1$, $A_1 = 2$, $t = 1$. Таким образом, зависимость $MR(H)$ имеет экспоненциальный характер. При $H = 20$ kOe в наших образцах MR составляет -14% . Следует отметить, что гистерезис зависимости $MR(H)$ практически отсутствует.

Ориентация вектора намагниченности \mathbf{M} кристаллитов LSMO в композите по отношению к напряженности \mathbf{H} внешнего поля носит случайный характер. Очевидно, что в слабых полях в процесс намагничивания включаются те кристаллиты, в которых отклонение \mathbf{M} от \mathbf{H} минимально, что является необходимым условием легкого намагничивания. В результате этого процесса появляются оптимально ориентированные МТК, проводящие ток спин-поляризованных электронов, что приводит к MR . При $H > 0.25$ kOe легкое намагничивание исчерпано, и дальнейший рост концентрации оптимальных МТК осуществляется за счет поворота вектора \mathbf{M} в тех кристаллитах, где отклонение \mathbf{M} от \mathbf{H} велико. Очевидно, что процесс накопления оптимальных МТК по мере роста \mathbf{H} имеет черты релаксационного процесса, на что указывает экспоненциальный характер зависимости $MR(H)$.

Слабое проявление гистерезиса в $MR(H)$ обусловлено малыми значениями коэрцитивной силы в LSMO (например, по данным работы [9] $H_c = 25$ Oe), что не способствует закреплению ориентации \mathbf{M} после изменения внешнего поля.

4. Заключение

Таким образом, в работе установлено, что в композите 90% $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/10\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре реализуются вполне пригодные для практического применения значения отрицательной магниторезистивности туннельного типа. В области слабых полей от 0 до 0.25 kOe MR составляет -1.2% , при возрастании поля до 20 kOe MR достигает -14% . Этот результат, по-видимому, определяется формированием сетки МТК, элементами которой являются FM-кристаллиты и диэлектрические прослойки. В интервале магнитных полей от 0 до 0.25 kOe, при которых реализуется легкое намагничивание FM-кристаллитов LSMO в исследуемом нами композите, MR изменяется более плавно и несколько ниже по значению, чем в композитах, в которых в качестве второй фазы использован SiO_2 [2], в то же время в интервале от 2 до 20 kOe значение MR в наших образцах выше примерно в 2 раза. В заключение отметим, что возрастание MR при увеличении магнитного поля в композите 90% $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/10\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ имеет черты релаксационного процесса.

Список литературы

- [1] Н.В. Волков. УФН **183**, 263 (2012).
- [2] S. Gupta, R. Ranjit, C. Mitra, P. Raychaudhuri, R. Pintoet. Appl. Phys. Lett. **78**, 362 (2001).
- [3] Ll. Balcells, A.E. Carrillo, B. Martinez, J. Fontcuberta. Appl. Phys. Lett. **74**, 4014 (1999).
- [4] D.K. Petrov, L. Krusin-Elbaum, J.Z. Sun, C. Field, P.R. Duncombe. Appl. Phys. Lett. **75**, 995 (1999).
- [5] С.Е. Кушнир, А.В. Васильев, Д.Д. Зайцев, П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **1**, 38 (2001).
- [6] J.M. De Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J.P. Contour, F. Montaigne, P. Seneor. Science **286**, 507 (1999).
- [7] H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, N.P. Ong, B. Batlogg. Phys. Rev. Lett. **77**, 2041 (1996).
- [8] J.S. Helman, V. Abeles. Phys. Rev. Lett. **37**, 1429 (1976).
- [9] А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокopenko, А.С. Мазур, В.А. Турченко, В.В. Бурховецкий, А.Г. Сильчева, П.П. Константинов, Ю.М. Гуфан. ФТТ **55**, 2, 284 (2013).