

06

Отрицательная магниторезистивность композитной керамики

$(1 - x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x(\text{GeO}_2, \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$

© Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин,
Н.В. Лянгузов, Т.В. Гавриляченко, Б.С. Медведев

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
E-mail: salv62@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 сентября 2015 г.

Синтезированы керамические композиты $(1 - x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x(\text{GeO}_2)$ и $(1 - x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x(\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$, где $x = 0.1 - 0.3$, отличающиеся высокими значениями отрицательной изотропной магниторезистивности (MR) при комнатной температуре. В композите, где в качестве барьерной компоненты с массовой долей 20% использован GeO_2 , $MR = 15\%$ в магнитном поле 18 кОе, а в композите с $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при тех же условиях $MR = 16\%$.

Синтезу композитов, обладающих слабополевой изотропной отрицательной магниторезистивностью (LFMR) при комнатной температуре на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) уделяется особое внимание [1–9]. Практический интерес к ним обусловлен возможностью применения чувствительной керамики в качестве сенсоров магнитного поля. С научной точки зрения интерес представляют магнитоэлектрические процессы, происходящие в такой композитной керамике. Считается, что в керамических композитах транспорт носителей заряда определяется процессами туннелирования спин-поляризованных электронов в магнитном поле через тонкие барьеры и рассеяния электронов на немагнитных включениях, которые могут быть как диэлектриками, так

и металлами [1–10]. Максимум LFMR обычно наблюдается вблизи порога перколяции, который связан с определенным соотношением компонентов. При этом в случае керамических композитов для создания барьерных границ (I) между кристаллитами (LSMO) применяются различные соединения: Ta_2O_5 , La_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CuO , ZnO , NiO , CeO_2 , Sb_2O_3 , $SrTiO_3$, $SrZrO_3$ и др. [1–9]. Значение концентрации изолятора I в композите LSMO/ I в области порога перколяции изменяется от 10 до 30 mass%. Использование LSMO обусловлено высокой степенью спиновой поляризации носителей в нем и достаточно высокой температурой Кюри. Как отмечается в [9], барьерные слои играют не только пассивную роль туннельного барьера, но и активную. Наибольшее влияние на величину магниторезистивности (и даже ее знак) оказывает контактная прослойка между немагнитной компонентой и LSMO.

Целью нашей работы является синтез магниторезистивной керамики с высокими значениями отрицательной MR на основе LSMO и стеклообразующих соединений GeO_2 (композит № 1) и $Li_4P_2O_7$ (композит № 2) в качестве изолирующих барьеров. Соединения GeO_2 и $Li_4P_2O_7$ имеют низкую электронную проводимость, высокие адгезивные качества, необходимые для „окутывания“ кристаллитов LSMO, температуры их плавления (1100 и 1000°C) близки к температуре синтеза LSMO.

В нашей работе использована методика приготовления керамики, отличающаяся от стандартной [6]. Обычно применяется технология смешивания двух фаз (LSMO и изолирующего соединения), а затем дальнейшего спекания [1–9]. Для синтеза композитов в стехиометрическую смесь La_2O_3 , $SrCO_3$, Mn_2O_3 состава $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ мы вводили добавки оксида германия GeO_2 (или пирофосфата лития $Li_4P_2O_7$) (5–35 mass%). После измельчения и гомогенизации прессованные таблетки диаметром 8 mm и толщиной 2 mm выдерживались для синтеза при температуре 1100°C в течение 4 h с последующим медленным охлаждением. Приготовленная керамика тестировалась на дифрактометре AR-X'TRA с помощью излучения $CuK_{\alpha}1.5406 \text{ \AA}$. Обработку рентгенограмм осуществляли полнопрофильным методом Ритвельда. Микроструктура поверхности керамики исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss Supra 25. Электроды на развитые поверхности образцов наносились методом вжигания серебряной пасты при 500°C. Измерение сопротивления образцов проводилось по двух-электродной схеме методом вольтметра–амперметра на постоянном

токе в магнитном поле 0–18 кОе при комнатной температуре. Магниторезистивность MR рассчитывалось по формуле

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

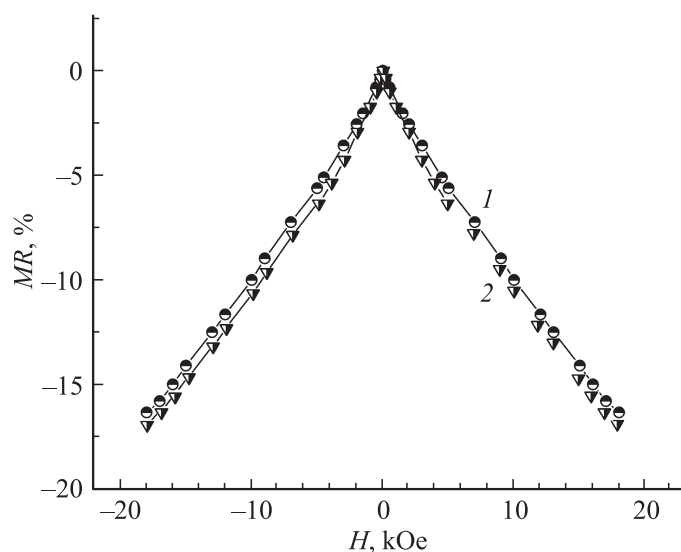
где $R(0)$ — сопротивление образца без поля, $R(H)$ — сопротивление образца в магнитном поле.

Использованная технология позволяет получить образцы композита в „один шаг“, так как стадия синтеза LSMO в присутствии стеклообразующих добавок GeO_2 и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ объединена со спеканием керамики. Рентгенодифракционные исследования приготовленных образцов композита № 1 показали наличие в них оксида германия, помимо основного компонента LSMO, пространственная группа $R-3c$, № 167 с параметрами ячейки $a = 5.4855 \text{ \AA}$, $c = 13.3495 \text{ \AA}$. В образцах композита № 2 кроме LSMO присутствуют: LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и фосфат лантана LaPO_4 .

В зависимости электрического сопротивления образцов композита № 1 от концентрации стеклообразующего компонента по массе (N) наблюдается резкий рост сопротивления при $N > 25\%$. Этот факт свидетельствует о существовании перколяционной границы вблизи указанной концентрации GeO_2 . Отметим также, что при увеличении концентрации GeO_2 меняется тип проводимости с p -типа на n -тип при $N = 25\%$. В образцах композита № 2 не наблюдается признака перколяционного перехода, что, вероятно, связано с высокой ионной проводимостью пирофосфата лития [11].

Согласно результатам исследования микроструктуры приготовленных образцов, для композита № 1 характерно существование стеклообразных, морфологически аморфных барьеров между кристаллитами LSMO. Средний размер частиц LSMO при этом составляет $6 \mu\text{m}$. В случае композита № 2 пространство между кристаллитами LSMO заполнено субмикронными частицами состава LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и фосфата лантана LaPO_4 . При этом средние размеры кристаллитов LSMO порядка $2\text{--}3 \mu\text{m}$.

На рисунке показаны зависимости отрицательной магниторезистивности при комнатной температуре для двух образцов композитов № 1 и 2. Отметим, что зависимости MR от напряженности поля для композитов № 1 и 2 близки между собой и отличаются линейным характером, а также не имеют насыщения в области слабых полей



Зависимости магниторезистивности от напряженности магнитного поля для образцов композитов № 1 — 80%LSMO/20%GeO₂ (1), композитов № 2 — 85%LSMO/15% Li₄P₂O₇ (2).

до 18 kOe. Очевидно, что зависимости $MR(H)$ определяются свойствами компонента LSMO в композите.

Таким образом, в работе показано, что в керамических композитах 80%LSMO/20%GeO₂ и 85% LSMO/15%Li₄P₂O₇ при комнатной температуре реализуются перспективные для практического применения отрицательной изотропной MR значения 15 и 16% в магнитном поле 18 kOe, что можно связать с удачным выбором барьерных веществ и технологией приготовления образцов в „один шаг“. Такая технология, по сравнению со стандартной, вероятно, обеспечивает более высокое качество контакта между магнитным и немагнитным компонентами композита. Отметим, что полученные значения MR превышают достигнутые в работах [1–9] результаты, где использованы иные немагнитные барьерные соединения и стандартная технология приготовления образцов.

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

Список литературы

- [1] *Yang X. S., Yang Y., He W., Cheng C.H., Zhao Y.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 115 009 (5p).
- [2] *Kim Hyo-Jin, Yoo Sang-Im* // J. Alloys Comp. 2012. V. 521. P. 30–34.
- [3] *Gupta S., Ranjit R., Mitra C., Raychaudhuri P., Pinto R.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 78. P. 362–364.
- [4] *Zhou Zheng-You, Wu Xiao-Shan, Luo Guang-Sheng, Jiang Feng-Yi* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2008. V. 18. P. 890–896.
- [5] *Balcells L.L., Carrillo A.E., Martinez B., Fontcuberta J.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. N 26. P. 4014–4016.
- [6] *Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Чупахина Т.И., Гавриляченко Т.В.* // ФТТ. 2015. Т. 57. В. 1. С. 16–18.
- [7] *Shlyakhtin O.A., Shin K.H., Oh Young-Jei* // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. N 10. P. 7403–7405.
- [8] *Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В.* Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. М.: Бином, 2012. 352 с.
- [9] *De Teresa J.M., Barthélemy A., Fert A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 4288–4291.
- [10] *Gerber A., Milner A., Groisman B., Karpovsky M., Gladkikh A.* // Phys. Rev. 1997. V. 55. N 10. P. 6446–6452.
- [11] *Xun S., Chong J., Song X. et al.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 15 775–15 781.