

04,03

Положительное магнитосопротивление композитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{C}$ при комнатной температуре

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

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: salv62@mail.ru

(Поступила в редакцию 25 августа 2015 г.)

В окончательной редакции 25 декабря 2015 г.)

Синтезированы двухфазные композиты $x\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(100-x)\text{C}$ ($x = 5-85 \text{ mass}\%$). Изучены их магниторезистивные свойства в магнитных полях от 0 до 15 кОе. При комнатной температуре значения положительного изотропного магнитосопротивления для образцов с $x = 50-60 \text{ mass}\%$ достигают 15%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00103).

1. Введение

Магниторезистивные гранулированные композитные материалы, проявляющие как отрицательное (ОМС), так и положительное магнитосопротивление (ПМС), активно исследуются [1–8]. Гранулированные пленки и керамика, а именно ферромагнитные кристаллиты в немагнитной матрице, могут представлять собой систему магнитных туннельных контактов [1–3]. Туннельные контакты такого рода интересны тем, что в них возможно усиление ОМС [1–3]. Отметим, что как явление ОМС довольно хорошо изучено [2], в то время как данных о практически значимых проявлениях ПМС явно недостаточно. В результате исследований нестехиометрических оксидов Ag_2Se , Ag_2Te [4] авторы пришли к заключению, что ПМС в них обусловлено наряду с лоренцевским изменением траектории носителей зарядов в магнитном поле квантово-интерференционным эффектом. Представляют интерес также данные о ПМС в графите и композитах на его основе [5–8].

При комнатной температуре крупнокристаллический графит при значении постоянного магнитного поля 20 кОе проявляет ПМС до 5–6% в зависимости от размеров частиц (7–59 μm) [5]. В то же время образцы с нанометровыми размерами частиц (30 нм) при тех же условиях имеют небольшое ОМС (прядка 0.2%) [5]. В композитах на основе ферромагнитных металлов (Fe, Co, Ni) и крупнокристаллического графита при содержании металлической фазы от 10 до 20 mass% был обнаружен рост значений положительного магнитосопротивления (до 8%) по сравнению с чистым графитом [6–8]. Как отмечается в работах [5–8], причины проявления ПМС в материалах с графитом не ясны.

Целью настоящей работы являются синтез и исследование магнитосопротивления двухфазных композитных материалов $x\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(100-x)\text{C}$ ($x = 5-85 \text{ mass}\%$), компонентами которых являются манганит лантана стронция $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO), имеющий высокую спиновую поляризацию электронов [2] и синтетический графит.

2. Методика эксперимента

Для синтеза образцов использован синтетический графит чистотой 99.99%. Манганит $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ синтезирован при температуре 1100°C в течение 4 h по стандартной керамической технологии из стехиометрической смеси La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 . Для получения образцов в графит добавлялся приготовленный LSMO (от 5 до 85 mass%). После гомогенизации смеси из нее под давлением 100 МПа прессовались таблетки диаметром 10 mm и толщиной 3 mm, которые затем отжигались при температуре 550°C в течение 3 h. Приготовленная керамика тестировалась на дифрактометре ARL-X'TRA с помощью излучения $\text{Cu } K_\alpha$ (1.5406 Å). Обработка рентгенограмм осуществлялась полнопрофильным методом Ритвелда. Микроструктура поверхности керамики исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss Supra 25. Электроды на развитые поверхности образцов наносились методом вжигания серебряной пасты при 550°C. Измерение сопротивления образцов проводилось по двухэлектродной схеме методом вольтметра-амперметра на постоянном токе в магнитном поле 0–15 кОе при комнатной температуре. Магнитосопротивление (MR) рассчитывалось по формуле

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

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

3. Результаты исследований и их обсуждение

Рентгенодифракционные исследования приготовленных композитов показали, что они состоят из двух компонентов: LSMO (пространственная группа $R\bar{3}c$, № 167) с параметрами ячейки $a = 5.4797 \text{ \AA}$, $c = 13.5608 \text{ \AA}$ и графита ($P63/mmc$) с $a = 2.4582 \text{ \AA}$, $c = 6.7475 \text{ \AA}$.

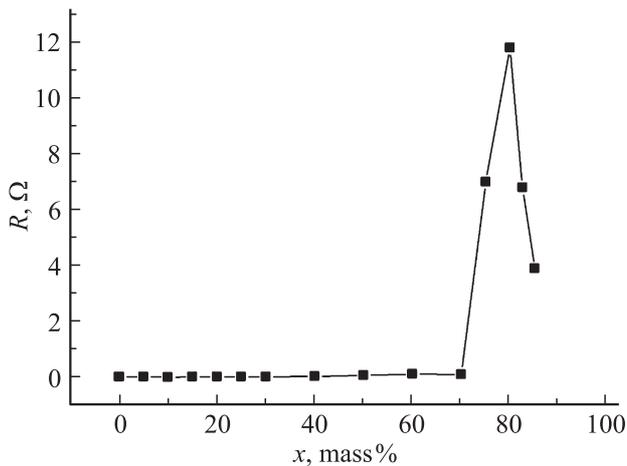


Рис. 1. Зависимость электросопротивления постоянному току образцов LSMO/C от массовой доли LSMO (x) при комнатной температуре.

С помощью эффекта Зеебека определен преобладающий тип проводимости для каждого образца. Образцы чистого синтетического графита представляют собой скомпенсированный полупроводник. Образцы композитов начиная с содержания LSMO 5 mass% имеют n -тип проводимости. Зависимость сопротивления образцов от содержания LSMO показана на рис. 1. Резкий максимум сопротивления расположен в области перколяционного перехода, на что указывает также смена знака температурного коэффициента сопротивления с положительного на отрицательный.

По результатам микроскопических исследований установлено, что средний размер частиц графита равен $40\ \mu\text{m}$, а для кристаллитов LSMO — $1\text{--}2\ \mu\text{m}$. При малой концентрации LSMO в образце частицы манганита расположены неупорядоченно и не контактируют между собой. Проводимость образца определяет графит. С увеличением концентрации LSMO в композите среднее расстояние между частицами манганита уменьшается, и после преодоления перколяционного порога они образуют сплошную сетку, которая определяет проводимость образцов в этом случае.

На рис. 2 представлены результаты измерений сопротивления композита 60 mass% LSMO/40 mass% C от внешнего магнитного поля, указывающие на реализацию ПМС.

Значения магнитосопротивления в поле 15 kOe при комнатной температуре для различных концентраций LSMO в графите показаны на рис. 3.

В области концентраций LSMO 50–60 mass% наблюдаются максимальные значения ПМС, что отвечает приближению к перколяционному порогу.

На рис. 4 приведена зависимость магнитосопротивления от напряженности магнитного поля для образца 60 mass% LSMO/40 mass% C. Следует отметить близкую к линейной зависимость $MR(H)$, а также ее изотропность.

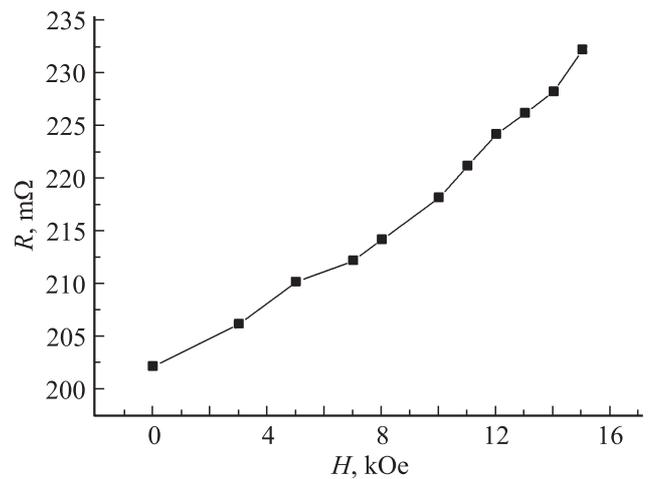


Рис. 2. Зависимость сопротивления образца 60 mass% LSMO/40 mass% C от напряженности магнитного поля.

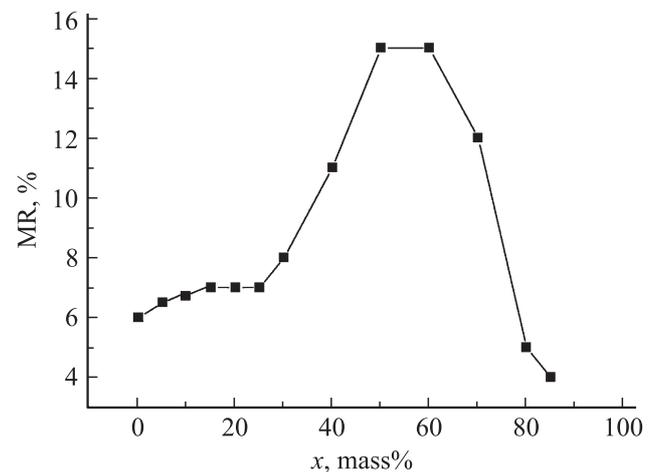


Рис. 3. Зависимость магнитосопротивления образцов LSMO/C от массовой доли LSMO (x).

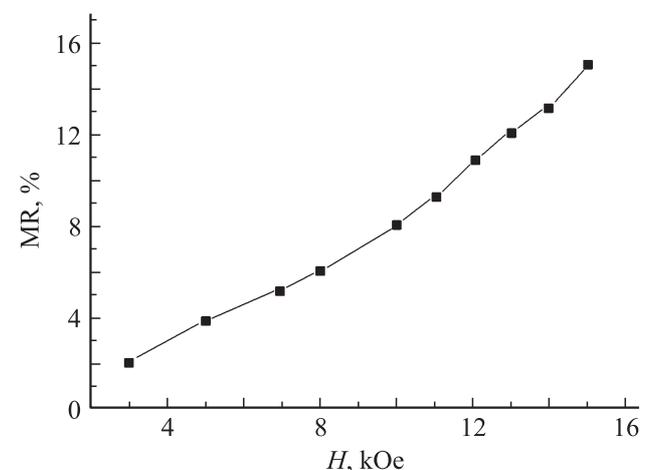


Рис. 4. Зависимость магнитосопротивления композита 60 mass% LSMO/40 mass% C при комнатной температуре от напряженности магнитного поля.

Из полученных нами экспериментальных результатов следует, что при небольших концентрациях LSMO (вдали от порога перколяции) транспорт носителей заряда определяется графитовой матрицей, в которую вкраплены ферромагнитные частицы (FM) частицы, не взаимодействующие между собой. Такие образцы композита имеют удельное сопротивление $1.1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{см}$. Считается, что в ближнем окружении FM-гранул за счет их магнитного момента носители заряда спин-поляризованы. Образно говоря, FM-гранулы одеты в „шубу“ спин-поляризованных носителей. Толщина такой „шубы“ оценивается в 1–10 nm [9]. Эта „шуба“ и есть интерфейс манганит–графит. В исследуемых нами композитах графитовая матрица приобретает электронную проводимость при наличии ферромагнитных кристаллитов LSMO. Вблизи перколяционного перехода отмечается резкий рост сопротивления (в 300 раз), максимум которого достигается при $x = 80 \text{ mass\%}$. При $x = 50\text{--}60 \text{ mass\%}$ ПМС имеет максимальное значение (15%). Повышенное сопротивление образцов композита с концентрацией компонентов, соответствующей приближению к порогу перколяции, а также высокие значения магнитосопротивления позволяют сделать предположение о возросшей роли интерфейсов между гранулами LSMO и прослойкой графита вблизи порога перколяции. Через интерфейс LSMO–C должны были бы проходить только электроны с ориентацией спин „вверх“ (majority spin). Положительное магнитосопротивление указывает на снижение концентрации носителей по мере роста напряженности магнитного поля. Подавление транспорта электронов с ориентацией спин „вверх“ в нашем случае возможно при преобладании в интерфейсе электронных состояний с антипараллельным направлением спина по отношению к намагниченности FM-частиц. Подобный эффект наблюдается в гетероструктуре $Fe_3O_4/SrTiO_3/LSMO$ [10]. Следует отметить также существенную роль размеров частиц графита: они должны быть достаточно велики для проявления ПМС как в чистом графите, так и в двухфазных композитах LSMO/C. В наших экспериментах ПМС не наблюдается в образцах, изготовленных при использовании ультрадисперсного углерода с размером частиц 30 nm, а проявляется лишь в композитах с размерами кристаллитов графита 30–40 μm . В случае использования спин-поляризованных электронов локальные диамагнитные поля атомов графита [9], ориентированные против внешнего магнитного поля, оказывают рассеивающее воздействие на носители со спином „вверх“, источником которых являются FM-кристаллиты. Важно отметить, что при этом вклад локальных диамагнитных полей прямо пропорционален напряженности внешнего поля, что, вероятно, отражается на характере зависимости магнитосопротивления от напряженности магнитного поля. Вследствие этого с увеличением напряженности магнитного поля проводимость композита линейно уменьшается. Поскольку в гранулах LSMO ниже температуры Кюри преобладают носители с ориентацией спин „вверх“, композит LSMO/C работает как эффективный

спиновый фильтр, не пропуская (в идеале) ни носители со спином „вниз“, подавляемые в LSMO, ни носители с ориентацией спин „вверх“, рассеиваемые крупнокристаллическом графите. Вероятно, эффективность диамагнитного рассеяния электронов в графите оказывается значительной в крупных (30–40 μm) микрокристаллитах, где они дрейфуют на большее расстояние. Из нашего эксперимента следует, что эффект ПМС проявляется сильнее вблизи порога перколяции в композите LSMO/C (рис. 3).

Интересно отметить, что композиты, состоящие из LSMO и сверхпроводящей матрицы $YBa_2Cu_3O_7$, проявляют существенное ПМС [11] при низких температурах. Авторы [11] связывают это явление с разрывом куперовских пар электронов, отмечая мощный диамагнетизм сверхпроводников.

Таким образом, можно отметить по крайней мере два обстоятельства, ведущих к усилению ПМС в композитах LSMO/C: 1) близость к порогу перколяции LSMO/C; 2) необходимость увеличенных размеров частиц графита до десятков микрометров.

4. Заключение

В работе показана возможность получения высоких значений положительного магнитосопротивления до 15% при комнатной температуре в образцах композитов LSMO/C в магнитных полях напряженностью до 15 kOe. Сделано предположение, что важной причиной проявления ПМС может служить рассеяние спин-поляризованных электронов в аномальном диамагнетике, каким является графит [9].

Список литературы

- [1] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. Бином, М. (2012). 352 с.
- [2] Н.В. Волков. УФН **183**, 263 (2012).
- [3] Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Т.И. Чупахина, Т.В. Гавриляченко. ФТТ **57**, 1, 16 (2015).
- [4] M. Lee, T.F. Rosenbaum, M.L. Saboungi, H.S. Schnyders. Phys. Rev. Lett. **88**, 066 602 (2002).
- [5] X. Zhang, Q.Z. Xue, D.D. Zhu. Phys. Lett. A **320**, 471 (2004).
- [6] P. Tian, X. Zhang, Q.Z. Xue. Carbon **45**, 1764 (2007).
- [7] Q.Z. Xue, X. Zhang, D.D. Zhu. Physica B **334**, 216 (2003).
- [8] Q.Z. Xue, X. Zhang. Phys. Lett. A **313**, 461 (2003).
- [9] Т.Л. Макарова. ФТП **38**, 6, 641 (2004).
- [10] K. Ghosh, S.B. Ogale, S.P. Pai, M. Robson, Eric Li, I. Jin, Z.-W. Dong, R.L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan. Appl. Phys. Lett. **73**, 689 (1998).
- [11] Y.B. Lin, Z.G. Huang, Y.M. Yang, S.Wang, S.D. Li, F.M. Zhang, Y.W. Du. Appl. Phys. A **104**, 143 (2011).