

04,03

Влияние магнитного поля на диэлектрическую проницаемость композита 80%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/20%GeO₂

© Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Е.И. Ситало, В.К. Яценко

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: salv62@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 сентября 2016 г.
В окончательной редакции 24 мая 2017 г.)

Изучены диэлектрические свойства магниторезистивного проводящего двухфазного композита состава 80%(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃)/20%GeO₂ (mass.%) вблизи порога перколяции в магнитных полях от 0 до 15 kOe, в диапазоне частот измерительного поля от 5 kHz до 1 MHz. В силу высокой проводимости в указанной области частот образцы имеют индуктивный импеданс, т.е. их диэлектрическую проницаемость можно считать отрицательной. В магнитном поле диэлектрическая проницаемость возрастает по абсолютной величине и при комнатной температуре значения магнитодиэлектрического коэффициента достигают 23%. Причины влияния магнитного поля на диэлектрическую проницаемость образцов обсуждаются.

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45288.346

1. Введение

Существенный магнитодиэлектрический MD-эффект проявляется в керамических и композитных системах сложных твердых растворов ферритов и манганитов, которые интенсивно исследуются в последнее время, [1–5]. Удельные сопротивления подобных систем, представляющих собой диэлектрическую матрицу с помещенными в нее магнитными частицами, в области концентраций компонент вдалеке от порога перколяции, обычно значительно выше $10^2 \Omega \cdot \text{m}$ [1–4]. Например, в типичном композите, где в качестве диэлектрической матрицы использован Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃, а магнитные включения (кристаллиты) — это манганит La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ [3], получены следующие данные: уменьшение диэлектрической проницаемости исследуемого композита на 31% в постоянном магнитном поле 0.6 Т. В сложных, негомогенных ферритах Ni_{0.9-y}Cu_yZn_{0.1}Fe_{1.98}O_{3.97} ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) при $y > 0.2$ наблюдается положительный MD-эффект порядка 7% в постоянном магнитном поле 0.35 Т, обусловленный эффектом Максвелла–Вагнера и наличием собственной магниторезистивности [4]. Согласно [5] внешнее магнитное поле влияет на фазовое разделение в манганите La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃, что приводит к колоссальному MD-эффекту, обусловленному поляризацией Максвелла–Вагнера в диэлектрической антиферромагнитной матрице с проводящими ферромагнитными включениями.

Вопрос о том, проявляется ли магнитодиэлектрический эффект в композитах, в которых есть магниторезистивность, а развитие поляризации Максвелла–Вагнера малосущественно в силу высокой проводимости, остается открытым.

Нами синтезированы керамические композиты на основе La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSMO) и оксида GeO₂, 80%LSMO/20%GeO₂, с концентрацией компонентов

вблизи порога перколяции. Образцы этого композита имеют удельное сопротивление порядка $0.1 \Omega \cdot \text{m}$ [6]. Цель нашей работы — изучение MD-эффекта в данном низкоомном композите.

2. Методика эксперимента и образцы

Технология приготовления исследуемых магниторезистивных композитов 80%LSMO/20%GeO₂ описана в работе [6]. Диаметр образцов составил 8–10 mm при толщине 2 mm. Диэлектрические исследования образцов композита 80%LSMO/20%GeO₂ проведены нами с помощью комплекса Novocontrol ALPHA и измерителя иммитанса E7-20. Расчет диэлектрической проницаемости проводился по значениям емкости плоского конденсатора. Величина коэффициента MD-эффекта рассчитывалась по формуле

$$MD = ((\varepsilon(H) - \varepsilon(0))/\varepsilon(0)) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $\varepsilon(H)$ — диэлектрическая проницаемость во внешнем магнитном поле, $\varepsilon(0)$ — в отсутствии поля.

Синтезированная керамика тестировалась с помощью дифрактометра ARL-X'TRA (излучение CuK α 1.5406 Å). Обработку рентгенограмм осуществляли полнопрофильным методом Ритвельда. Микроструктура поверхности керамики исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа EVO 50 XVP с микроанализом. Характерная микроструктура поверхности образца 80%LSMO/20%GeO₂ показана на рис. 1.

Видно, что образцы композита 80%LSMO/20%GeO₂ имеют заметную пористость. Плотность образцов составляет около 0.8 от рентгеновской, и имеет значение 3.50 g/cm³. При этом, несмотря на видимые аморфные формы микрокристаллитов, на рентгенограммах таких образцов наблюдаются четкие дифракционные

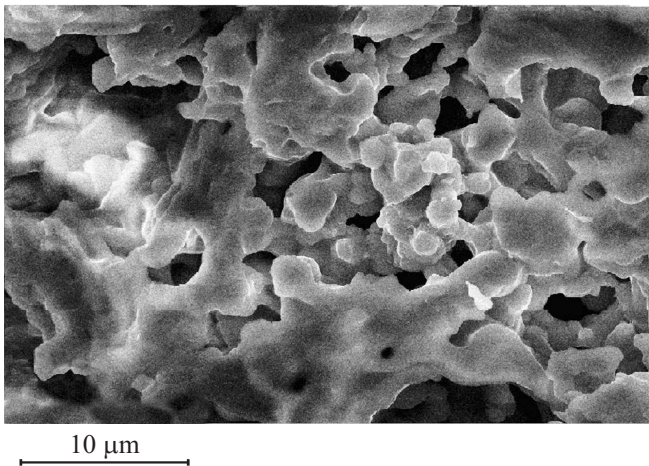


Рис. 1. SEM-снимок микроструктуры образца 80%LSMO/20%GeO₂.

отражения кристаллической фазы LSMO [6]. Согласно данным микроскопических исследований средний размер кристаллитов в композитах составляет 3–4 мкм.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Итак, приготовленная нами по одностадийной технологии композитная керамика отличается высокими (выше 14%) значениями магнитосопротивления в магнитном поле 15 кОе [6], а также имеет полупроводниковую (*p*-тип) проводимость с энергией активации порядка 0.20 эВ. Отметим еще раз, что исследуемый композит имеет двухфазное строение: основной компонент его — высокопроводящая фаза манганита La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, а фüllером (добавкой) является оксид германия, окружающий кристаллиты манганита. В перколяционной системе 80%LSMO/20%GeO₂ соседние кристаллиты, разделенные тонкой прослойкой фüllера, образуют ансамбль магнитно-туннельных контактов (МТК), проводимость которых зависит от взаимной ориентации магнитных моментов соседних кристаллитов, вот почему наличие внешнего магнитного поля отражается на транспортных свойствах образцов [6,7]. Для систем с МТК характерна отрицательная магниторезистивность [7].

Рассмотрим далее диэлектрический отклик наших образцов на внешнее магнитное поле в диапазоне измерительных частот 5 кГц–1 МГц. Экспериментальные и расчетные зависимости $\epsilon'(f)$ в отсутствие магнитного поля и во внешнем поле 15 кОе показаны на рис. 2.

В наших экспериментах рост частоты (f) ведет к снижению ϵ' по модулю, а характер зависимости $\epsilon'(f)$ не меняется при воздействии внешнего магнитного поля. Во всем частотном диапазоне импеданс образцов имеет индуктивный характер. При этом диэлектрическую проницаемость принято считать отрицательной [8–10].

Такую дисперсию обычно считают плазмоподобной, которая описывается с помощью модели Друде [8–10]

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_{\tau}^2}, \quad (2)$$

где ω — угловая частота измерительного электромагнитного поля, ω_p — угловая плазменная частота, ω_{τ} — параметр затухания, $\epsilon'(\omega)$ — частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости, ϵ_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, в первом приближении равная единице. В результате моделирования (согласно модели Друде, (2)), экспериментальной зависимости $\epsilon'(f)$ для образца 80%LSMO/20%GeO₂ получены следующие оценочные значения: $\omega_p = 1.28 \cdot 10^8$ рад/с (без магнитного поля), $\omega_p = 1.41 \cdot 10^8$ рад/с (во внешнем магнитном поле), ω_{τ} находится в интервале от $6.85 \cdot 10^5$ рад/с до $9.3 \cdot 10^5$ рад/с для областей высоких и низких частот соответственно. Моделирование экспериментальных данных показало, что параметр затухания зависит от измерительной частоты, что естественно для плазмоподобных систем [10]. Плазменная частота полупроводников определяется тем же соотношением, что и в случае распространения электромагнитных волн в плазме [10]

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_{\text{eff}} e^2}{m_{\text{eff}} \epsilon_0}}, \quad (3)$$

где n_{eff} — эффективная концентрация электронов проводимости, m_{eff} — эффективная масса электрона, e — заряд электрона, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Если предполагать, что частотная зависимость диэлектрической проницаемости описывается моделью Друде, то в этом случае отношение значений диэлектрической проницаемости $\epsilon(0)$ и $\epsilon(H)$ будет равно отношению

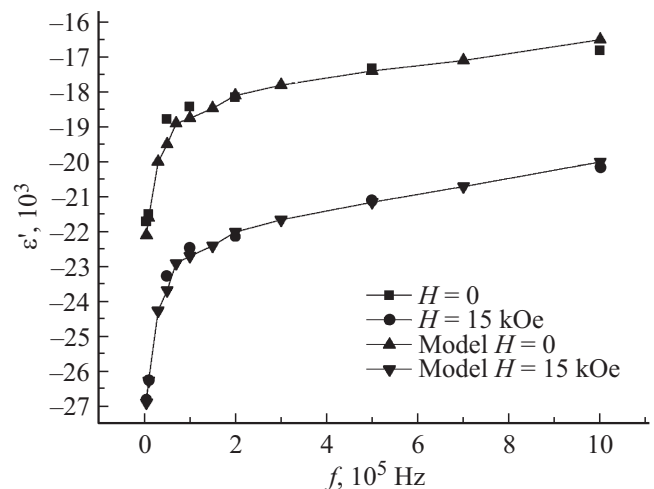


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' композита 80%LSMO/20%GeO₂ от частоты измерительного поля при $H = 0$ и при его наличии $H = 15$ кОе.

квадратов плазменных частот при фиксированной измерительной частоте, что следует из (2). С другой стороны, отношение квадратов частот $\omega_p(0)$ и $\omega_p(H)$ согласно формуле (3), равно отношению эффективной концентрации носителей $n_{\text{eff}}(0)$ и $n_{\text{eff}}(H)$, которое, в свою очередь, может быть определено отношением омических сопротивлений образцов $R(H)/R(0)$. Отношение характерных значений активного сопротивления образца (обусловленного плотностью носителей заряда) при постоянном токе в магнитном поле $R(H = 15 \text{ kOe}) = 4.46 \Omega$ к значениям сопротивления образца без поля $R(0) = 5.17 \Omega$, в пределах экспериментальных ошибок показывает близкие значения к значениям отношений диэлектрической проницаемости, взятых, например, при частоте 1 MHz в постоянном магнитном поле и без него, $R(H)/R(0) \sim \varepsilon(0)/\varepsilon(H) \sim 0.83-0.86$. Таким образом, отношение значений диэлектрической проницаемости, полученных из соотношения Друде, с одной стороны, приблизительно равно отношению значений омических сопротивлений (которые обратно пропорциональны n_{eff}), измеренных в магнитном поле и в его отсутствии. Этот факт показывает возможность использования модели Друде для описания диэлектрической проницаемости в композитах 80%LSMO/20%GeO₂. Оценки выполнены при условии неизменных подвижности и эффективной массы носителей заряда.

Зависимость $\varepsilon'(H)$ показана на рис. 3.

Отметим, что зависимости $\varepsilon'(H)$ имеют линейный характер, что согласуется с данными работы [6], в которой отмечается, что проводимость образцов 80%LSMO/20%GeO₂ растет линейно в пределах значений напряженности магнитного поля до 18 kOe. Поэтому, для наших магниторезистивных композитов, свойства которых обусловлены межгранульным спин-зависимым туннелированием электронов в магнитном поле, можно предположить, что с увеличением напряженно-

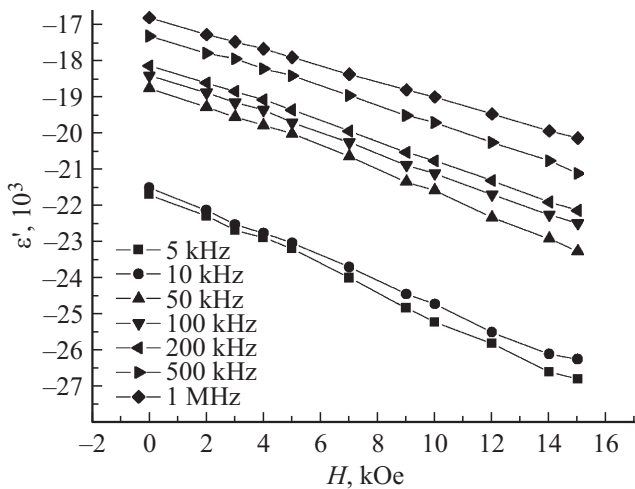


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности магнитного поля при различных частотах измерительного поля.

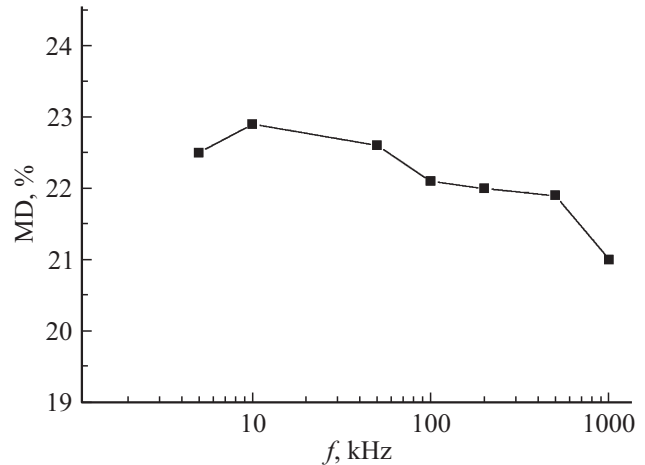


Рис. 4. Значения величины коэффициента MD в магнитном поле 15 kOe.

сти магнитного поля линейно возрастает эффективная концентрация носителей. Это соответствует экспериментально наблюдаемому увеличению проводимости.

В наших образцах, по соотношению компонентов, близкому к порогу перколяции, наблюдается существенная зависимость отрицательной диэлектрической проницаемости от напряженности магнитного поля, что, следуя традиции, можно назвать магнитодиэлектрическим эффектом (MD). Зависимость коэффициента MD от частоты измерительного поля в магнитном поле напряженностью 15 kOe показана на рис. 4. Существенной частотной зависимости коэффициента MD в исследуемом диапазоне частот не наблюдается.

4. Заключение

Нами установлено, что синтезированные образцы 80%LSMO/20%GeO₂, отвечающие порогу перколяции, в диапазоне частот измерительного поля от 5 kHz до 1 MHz имеют отрицательный импеданс индуктивного типа, т.е. диэлектрическую проницаемость можно считать отрицательной. Ее дисперсия является плазмоподобной и описывается в рамках модели Друде. Количественные оценки влияния магнитного поля на диэлектрическую проницаемость с отрицательным знаком показывают возможность использования модели Друде для описания зависимостей $\varepsilon(f)$ во внешнем магнитном поле в композитах 80%LSMO/20%GeO₂. В магнитном поле напряженностью 15 kOe в керамических образцах проявляется MD-эффект с коэффициентом, достигающим 23%. По-видимому, MD-свойства обусловлены изменением концентрации спин-поляризованных носителей заряда, преодолевающих МТК при возрастании магнитного поля, т.е. отрицательным магниторезистивным эффектом. Это приводит к росту плазменной частоты при увеличении напряженности магнитного поля и к изменению диэлектрического отклика образцов

80%LSMO/20%GeO₂. Подобные композиты могут быть новым классом твердотельных материалов, образцы которых обладают управляемым с помощью постоянного магнитного поля импедансом индуктивного типа, связанного с диэлектрической проницаемостью.

Список литературы

- [1] G. Lawes, R. Tackett, B. Adhikary, R. Naik, O. Masala, R. Seshadri. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 242903 (2006).
- [2] Ch. Thirimal, Ch. Nayek, P. Murugavel, V. Subramanian. *AIP Adv.* **3**, 112109 (2013).
- [3] S.D. Chavan, S.G. Chavan, S.S. Mane, P.B. Joshi, D.J. Salunkhe. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **27**, 1254 (2016).
- [4] R.A. Mondal, B.S. Murty, V.R.K. Murthy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2432 (2015).
- [5] Р.Ф. Мамин, Т. Игами, Ж. Мартон, С.А. Мигачев, М.Ф. Садыков. *Письма в ЖЭТФ* **86**, 10, 731 (2007).
- [6] Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Н.В. Лянгузов, Т.В. Гавриляченко, Б.С. Медведев. *Письма в ЖТФ* **42**, 6, 1 (2016).
- [7] Н.В. Волков. *УФН* **183**, 263 (2012).
- [8] Дж. Займан. *Принципы теории твердого тела*. Мир, М. (1974). 472 с.
- [9] В.В. Новиков, K.W. Wojciechowski. *ФТТ* **44**, 11, 1963 (2002).
- [10] В.Л. Гинзбург. *Распространение электромагнитных волн в плазме*. Наука, М. (1967). 684 с.