

УДК 66.09:537.9

ОДНОШАГОВЫЙ СИНТЕЗ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{GeO}_2$

¹Кабиров Ю.В., ¹Гавриляченко В.Г., ²Пруцакова Н.В., ¹Гуда А.А.,
¹Попов Ю.В., ²Чебанова Е.В.

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, e-mail: shpilevay@mail.ru;

²Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону, e-mail: shpilevay@mail.ru

В данной статье проведено сравнение распространенного способа синтеза магниторезистивных композитов на основе заранее приготовленного $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и диэлектрической матрицы и оригинального, при котором кристаллизация $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ проходит непосредственно в расплаве стеклоподобного диэлектрика GeO_2 при температуре 1100 °С. С помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии исследованы структура и микроструктура приготовленных композитных керамических образцов. На микрофотографиях поверхности образцов первой партии сравнительно со второй наблюдается менее полное и равномерное окружение стеклообразным оксидом германия кристаллитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Показано, что значения отрицательного изотропного магнитосопротивления при комнатной температуре в магнитном поле 15 кОе для образцов, приготовленных по оригинальной технологии, значительно превосходят соответствующие величины для композитов в случае стандартной керамической технологии.

Ключевые слова: синтез, порог перколяции, магниторезистивность, оксид германия

ONE-STEP SYNTHESIS OF MAGNETO-RESISTIVE COMPOSITES $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{GeO}_2$

¹Kabirov Yu.V., ¹Gavrilyachenko V.G., ²Prutsakova N.V., ¹Guda A.A.,
¹Popov Yu.V., ²Chebanova E.V.

¹Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: shpilevay@mail.ru;

²Don State Technical University, Rostov-on-Don, e-mail: shpilevay@mail.ru

In this work a comparison of the widespread synthesis method of magnetoresistive composites on the basis of pre-prepared $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and dielectric matrix, and the original at which crystallization of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ takes place directly in fusion of glass-like GeO_2 dielectric at a temperature of 1100 °C is carried out. The structure and microstructure of the prepared composite ceramic samples are investigated by means of x-ray diffraction and electronic microscopy. It is shown that at the room temperature in a magnetic field of 15 kOe for the samples synthesized by the original technology values of a negative isotropic magnetoresistance significantly exceed the corresponding ones for composites prepared by the standard ceramic technology.

Keywords: synthesis, percolation threshold, magnetoresistance, germanium oxide

Синтезу и исследованиям магниторезистивных свойств материалов на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) уделяется значительное внимание [1–15]. Интерес представляют магнитоэлектрические процессы, происходящие в композитной керамике, а также потенциал практического применения в качестве сенсоров магнитного поля. Использование LSMO обусловлено высокой степенью спиновой поляризации носителей в нем и достаточно высокой температурой Кюри. В керамике на основе LSMO транспорт носителей заряда определяется как процессами туннелирования спин-поляризованных электронов в магнитном поле через тонкие барьеры, так и рассеяния электронов на немагнитных включениях (I), которые могут быть как диэлектриками, так и металлами. Максимум магниторезистивности (MR) обычно наблюдается вблизи порога перколяции, при котором изменяются электрические характеристики, зависящие от соотношения компонентов и свойств интерфейса барьерное вещество-кристал-

лит. Для создания барьерных границ между кристаллитами LSMO применяются самые 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 другие [1, 3–15]. Значение концентрации барьерного вещества I в композите LSMO/I вблизи порога перколяции изменяется от 10% до 30% по массе. Как отмечается в [3, 6], барьерные слои в подобных системах могут играть как пассивную роль квантовомеханического туннельного барьера, так и активную. Наибольшее влияние на величину магниторезистивности (и даже ее знак) оказывает контактная прослойка между немагнитной компонентой и LSMO [6].

Распространенный метод синтеза керамических магниторезистивных композитов является двухшаговым. На первом этапе синтезируется и измельчается LSMO, а затем после гомогенизации с барьерным веществом проводится синтез керамики [8, 9, 10, 11, 13, 15]. При изучении кристаллизации в системах типа LSMO- B_2O_3 (SiO_2), например, [12, 14], не уделяется внимания

магнитосопротивлению вблизи перколяционного перехода.

Цель данной работы заключалась в сравнении традиционной методики синтеза и оригинальной одношаговой методики синтеза керамических магниторезистивных композитов на предмет приготовления керамики с наибольшим значением магнитосопротивления. Во втором случае структурообразование $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ происходит в присутствии расплава стеклообразующей добавки в процессе приготовления композитного материала.

Материалы и методы исследования

Были приготовлены и исследованы две партии образцов. Первая партия готовилась по стандартной технологии – сначала был синтезирован LSMO и измельчен с помощью шаровой мельницы, а затем из него синтезировались композитные материалы с содержанием 5–35% по массе стеклообразующего оксида GeO_2 при температуре 1100 °С. Для синтеза композитов второй партии готовилась стехиометрическая смесь La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ с аналогичным содержанием оксида германия. После измельчения и гомогенизации пресованные таблетки диаметром 8 мм и толщиной 2 мм выдерживались для синтеза при температуре 1100 °С в течение 4 часов с последующим медленным охлаждением.

Вся приготовленная керамика тестировалась на дифрактометре ARL-X'TRA с помощью излучения $\text{Cu-K}\alpha$ с длиной волны 1,5406 Å. Обработку рентгенограмм осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Микроструктура поверхности керамики исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии: VEGA II LMU (Teskan), Zeiss Supra 25. Электроды на развитые поверхности образцов наносились методом вжигания серебряной пасты при 500 °С. Измерение сопротивления образцов проводилось по двухэлектродной схеме методом вольт-

метра-амперметра на постоянном токе в магнитном поле 0–18 kOe при комнатной температуре. Магниторезистивность MR рассчитывалась по формуле

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

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

Результаты исследования и их обсуждение

Пример рентгенограммы одного из композитов LSMO второй партии образцов, приготовленных по оригинальной технологии в один шаг, показан на рис. 1. Дифракционные максимумы манганита лантана стронция отмечены как LSMO, а стрелки без указания соответствуют рефлексам примесных соединений MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 с содержанием около 5%. Следует отметить, что содержание LSMO при таком необычном технологическом приеме синтеза достигает почти 95%. Вероятно, это связано с невысокой химической активностью используемого стеклообразующего оксида GeO_2 .

Для первой партии образцов (приготовленных по стандартной технологии) рентгеновская дифракция предварительно синтезированного и обработанного в шаровой мельнице с целью уменьшения агломератов LSMO, а также синтезированной керамики первой партии, показала следующее. С увеличением длительности обработки LSMO в шаровой мельнице, как и следовало ожидать, средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), составляющих кристаллиты, уменьшаются от 27 нм до 14 нм (рис. 2).

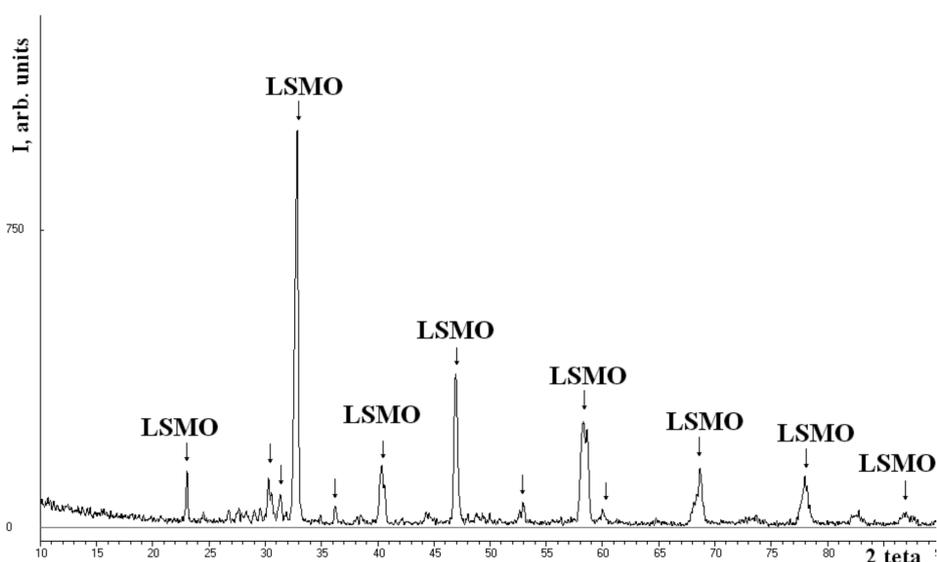


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы для образца композита 80% LSMO/20% GeO_2 второй партии

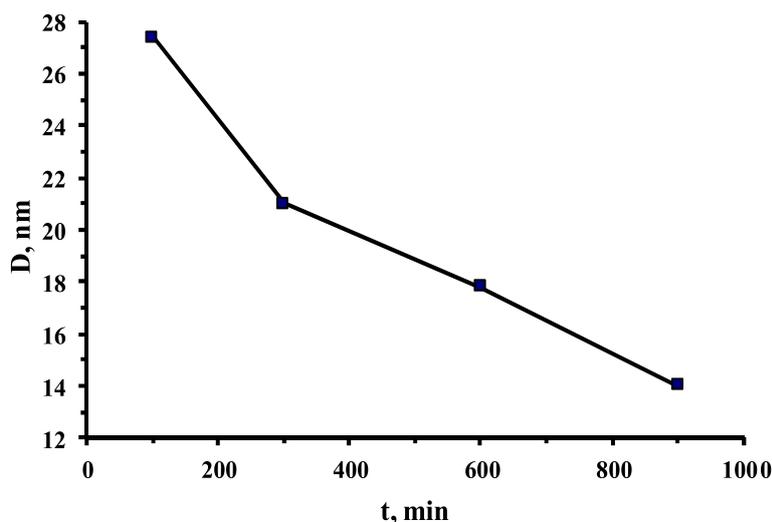


Рис. 2. Зависимость среднего размера областей когерентного рассеяния от времени измельчения в шаровой мельнице для LSMO

Оценка размеров ОКР проводилась по формуле Шеррера. На первый взгляд, уменьшение средних размеров ОКР могло бы способствовать увеличению значений магнитосопротивления образцов, вследствие увеличения числа дополнительных туннельных барьеров. Однако величина магнитосопротивления керамики, приготовленной по стандартной технологии, не превышает 10% в поле напряженностью 15 кОе. При этом для образцов, синтезированных оригинальным способом в расплаве GeO_2 , достигаются значения магнитосопротивления 14,3% (рис. 3).

В первом случае, по-видимому, высокая температура синтеза композитов приводит к рекристаллизации LSMO, на что указывает возрастание размеров ОКР при этом, с 14 нм до 34 нм. Увеличенный объем ячейки LSMO (35 \AA^3) в этом случае связан с повышенной дефектностью кристаллической структуры, сравнительно со второй партией (объем ячейки 31 \AA^3), что, вероятно, сказывается на уменьшении возможностей для существования высокой спиновой поляризации электронов в LSMO. Также можно отметить, что «окутывание» барьерной стекловидной прослойкой GeO_2 частиц LSMO затруднено из-за низкой диффузии расплава GeO_2 между измельченными кристаллитами манганита.

Во втором случае, согласно данным рентгеновской дифракции, LSMO имеет почти неизменные параметры ячейки: $a = 5,498 \text{ \AA}$, $c = 13,408 \text{ \AA}$, вне зависимости от содержания оксида германия в исследуемых пределах. На рентгенограммах кера-

мики второй партии, в отличие от образцов первой серии, присутствуют дифракционные отражения магнитных оксидов MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 с содержанием до 5% (рис. 1). Однако, судя по высоким значениям магнитосопротивления, их наличие не препятствует проявлению магниторезистивности.

На микрофотографиях поверхности образцов первой партии (рис. 4) сравнительно со второй (рис. 5), наблюдается менее полное и равномерное окружение стекловидным оксидом германия кристаллитов LSMO, чем на снимках поверхности керамики второй партии.

Интересно отметить, что, несмотря на видимые аморфные формы микрокристаллитов, на рентгенограммах всех образцов наблюдаются четкие дифракционные отражения кристаллической фазы LSMO. Согласно данным микроскопических исследований, средний размер кристаллитов в композитах первой партии образцов составляет 1–2 мкм, в отличие от средних размеров кристаллитов второй партии, которые равны 3–4 мкм. Следует отметить высокую пористость керамики обеих партий, порядка 10%. Плотность керамических образцов зависит не только от способа приготовления (традиционный или одношаговый), но также и от давления прессования образца до синтеза, и содержания барьерного вещества – оксида германия. Оптимальное значение плотности керамики LSMO в области перколяции, синтезированной по оригинальной одношаговой технологии, находится в пределах от $3,1 \text{ г/см}^3$ до $3,3 \text{ г/см}^3$.

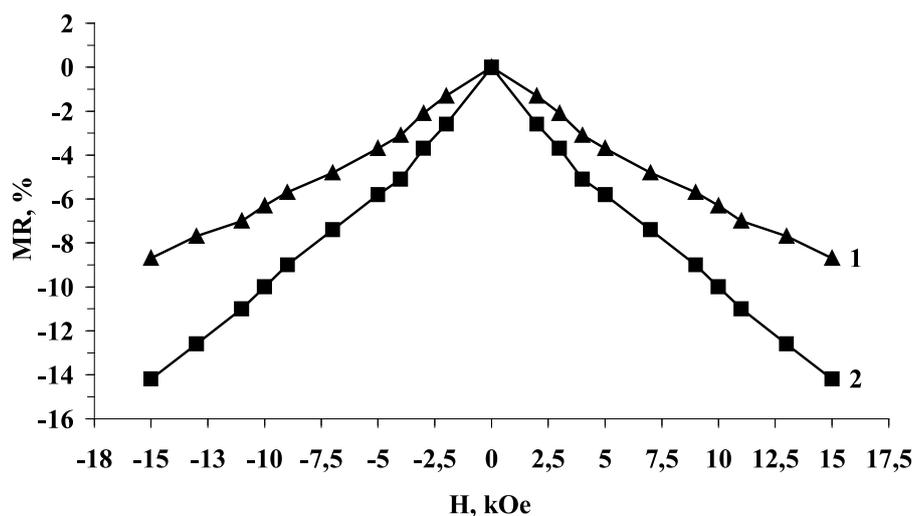


Рис. 3. Зависимость магнитосопротивления от напряженности магнитного поля для двух наилучших образцов LSMO из первой (1) и второй (2) партии

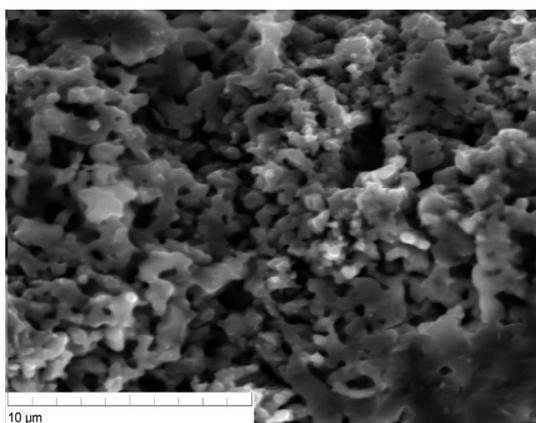


Рис. 4. Микроструктура поверхности образца 80%LSMO/20%GeO₂ первой партии

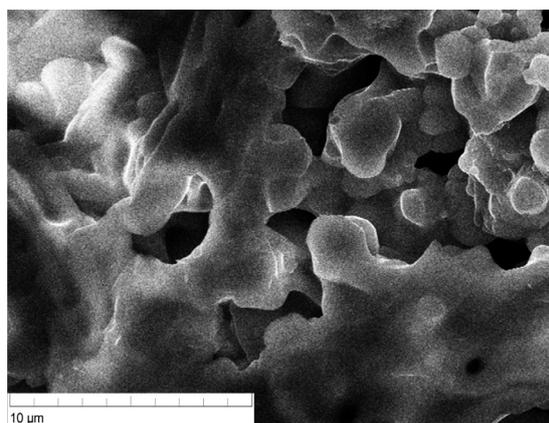


Рис. 5. Микроструктура образца 80%LSMO/20%GeO₂ второй партии

Заключение

В нашей работе показано преимущество оригинальной методики синтеза магнито-резистивной керамики La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/GeO₂ в области перколяции при массовой доле оксида германия 15–20%. Кристаллизация манганита при этом происходит в расплаве GeO₂. Приготовленная по одностадийной технологии керамика отличается высокими (выше 14%) значениями отрицательного изотропного магнитосопротивления в магнитном поле 15 кОе.

Список литературы

1. Волков Н.В. Спинтроника: магнитные туннельные структуры на основе манганитов // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 183, № 3. – С. 263–285.

2. Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. – М.: Бинном, 2012. – 352 с.

3. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Чупахина Т.И., Гавриляченко Т.В. // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 16–18.

4. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Лянгузов Н.В., Гавриляченко Т.В., Кленушкин А.А. // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, № 7. – С. 1263–1265.

5. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Лянгузов Н.В., Гавриляченко Т.В., Медведев Б.С. // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42, № 6. – С. 1–5.

6. De Teresa J.M., Barthélémy A., Fert A. et al. // Physical Review Letters. – 1999. – Vol. 82, № 21. – P. 4288–4291.

7. Gerber A., Milner A., Groisman B., Karpovsky M., Gladkikh A. // Physical Review B. – 1997. – Vol. 55, № 10. – P. 6446–6452.

8. Gupta S., Ranjit R., Mitra C., Raychaudhuri P., Pinto R. // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 78, № 3. – P. 362–364.

9. Yang X.S., Yang Y., He W., Cheng C.H., Zhao Y. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – Vol. 41, № 11. – P. 115009–115014.
10. Kim H.-J., Yoo S.-I. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 521. – P. 30–34.
11. Miao J.-H., Yuan S.-L., Ren G.-M., Xiao X., Yu G.-Q., Wang Y.-Q., Yin Sh.-Y. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2006. – Vol. 39. – P. 2897–2901.
12. Muller R., Eick T., Steinmetz H., Steinbeb E. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 21. – P. 1941–1944.
13. Seo Y.J., Kim G.W., Sung C.H., Lee C.G., Koo B.H. // *Korean Journal of Materials Research*. – 2010. – Vol. 20, № 3. – P. 137–141.
14. Staneva A., Gattef E., Dimitriev D., Mikhov M., Geshev J. // *Solid State Science*. – 2006. – Vol. 6. – P. 47–51.
15. Zi Z., Fu Y., Liu Q., Dai J., Sun Y. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – Vol. 324. – P. 1117–1121.
4. Kabirov Ju.V., Gavriljachenko V.G., Bogatin A.S., Ljanzuzov N.V., Gavriljachenko T.V., Klenushkin A.A. // *Fizika tverdogo tela*. 2016. T. 58, no. 7. pp. 1263–1265.
5. Kabirov Ju.V., Gavriljachenko V.G., Bogatin A.S., Ljanzuzov N.V., Gavriljachenko T.V., Medvedev B.S. // *Pisma v ZhTF*. 2016. T. 42, no. 6. pp. 1–5.
6. De Teresa J.M., Barthélémy A., Fert A. et al. // *Physical Review Letters*. 1999. Vol. 82, no. 21. pp. 4288–4291.
7. Gerber A., Milner A., Groisman B., Karpovsky M., Gladkikh A. // *Physical Review B*. 1997. Vol. 55, no. 10. pp. 6446–6452.
8. Gupta S., Ranjit R., Mitra C., Raychaudhuri P., Pinto R. // *Applied Physics Letters* 2001. Vol. 78. no. 3. pp. 362–364.
9. Yang X.S., Yang Y., He W., Cheng C.H., Zhao Y. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008. Vol. 41, no. 11. pp. 115009–115014.
10. Kim H.-J., Yoo S.-I. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 521. pp. 30–34.
11. Miao J.-H., Yuan S.-L., Ren G.-M., Xiao X., Yu G.-Q., Wang Y.-Q., Yin Sh.-Y. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006. Vol. 39. pp. 2897–2901.
12. Muller R., Eick T., Steinmetz H., Steinbeb E. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2001. Vol. 21. pp. 1941–1944.
13. Seo Y.J., Kim G.W., Sung C.H., Lee C.G., Koo B.H. // *Korean Journal of Materials Research*. – 2010. Vol. 20, no. 3. pp. 137–141.
14. Staneva A., Gattef E., Dimitriev D., Mikhov M., Geshev J. // *Solid State Science*. 2006. Vol. 6. pp. 47–51.
15. Zi Z., Fu Y., Liu Q., Dai J., Sun Y. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012. Vol. 324. pp. 1117–1121.

References

1. Volkov N.V. Spintronika: magnitnye tunnelnye struktury na osnove manganitov // *Uspehi fizicheskikh nauk*. 2012. T. 183, no. 3. pp. 263–285.
2. Gridnev S.A., Kalinin Ju.E., Sitnikov A.V., Stognej O.V. *Nelinejnye javlenija v nano- i mikroheterogennyh sistemah*. M.: Binom, 2012. 352 p.
3. Kabirov Ju.V., Gavriljachenko V.G., Bogatin A.S., Chupahina T.I., Gavriljachenko T.V. // *Fizika tverdogo tela*. 2015. T. 57, no. 1. pp. 16–18.