

05;06;12

Усиление магниторезистивного эффекта в нанокompозитах на основе манганита $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ и магнетита Fe_3O_4

© С.А. Пуд, В.Ф. Коваленко, М.В. Петричук

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
01033 Киев, Украина
e-mail: s.pud@fz-juelich.de

(Поступило в Редакцию 30 октября 2008 г. В окончательной редакции 30 июня 2009 г.)

Исследовано влияние нанопорошка магнетита Fe_3O_4 в нанокompозите с манганитом $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ на магниторезистивный эффект и проводимость. Добавление к исходному материалу нанопорошка магнетита приводит к существенному (в два раза) усилению слабополювого магниторезистивного эффекта. Наблюдаемый в нанопорошках замещенного манганита лантана слабополювой магниторезистивный эффект базируется на спин-зависимом туннелировании электрона сквозь границы зерен. Проведен анализ механизмов транспорта в таких системах, в том числе с применением шумовой спектроскопии.

Введение

Магнитные нанокompозиты привлекают к себе внимание исследователей благодаря синергетическому объединению свойств его отдельных компонентов, а также возможности управления этими свойствами путем изменения компонентного состава. Свойства наночастиц (магнитные, электрические, оптические) определяются не только химическим составом и кристаллической структурой, но и в большой степени — влиянием эффектов малых размеров [1].

Магнетит Fe_3O_4 является полупроводником, обладающим большим значением намагниченности насыщения в широком диапазоне температур [2]. Введение его частиц в нанокompозит приводит к появлению сильных локальных магнитных полей вблизи частиц других составляющих нанокompозита. Степень такого влияния довольно высока, поскольку благодаря малым размерам (10–30 nm) наночастицы магнетита пребывают в монокристаллическом состоянии и, следовательно, обладают большими полями рассеяния [3].

Манганит $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) — вещество из ряда замещенных манганитов $A_{1-x}R_x\text{MnO}_3$ (где $A \equiv \text{La, Pr, Nd}$ — один из редкоземельных элементов, а $R \equiv \text{Sr, Ca, Ba}$ — один из щелочноземельных элементов). Уникальность этих материалов обусловлена специфической кристаллической структурой, а также строением электронной оболочки марганца и проявляется в том, что электрические свойства замещенных манганитов сильно коррелируют с их магнитными свойствами [4]. Такая корреляция приводит к появлению гигантского магниторезистивного (МР) эффекта и колоссального МР-эффекта, которые наблюдаются в объемных образцах и тонких пленках соответственно [4]. Например, для тонких пленок манганита $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, напыленных на подложку LaAlO_3 , величина колоссального магниторезистивного эффекта достигала $\sim 10^5\%$ [5–7].

Однако и гигантский, и колоссальный магниторезистивные эффекты в манганите, основанные на изменении проводимости на границах фазовых переходов, наблюдаются в узких диапазонах температуры и

химического состава. Гигантский МР-эффект наблюдается в точке фазового перехода ферромагнитный металл–антиферромагнитный металл, а колоссальный МР-эффект — в точке фазового перехода ферромагнитный металл–парамагнитный диэлектрик [4–7]. На границе фазового перехода воздействие на образец значительного магнитного поля (порядка 10–100 kOe) переводит манганит из одного фазового состояния в другое и, соответственно, радикально изменяет величину проводимости. Однако удержание материала на границе фазового перехода требует жесткого контроля параметров окружающей среды и состава материала [4,8]. К тому же состояние системы в окрестности точки фазового перехода неустойчиво и поэтому характеризуется наличием значительного электрического шума [9].

В манганитах существует еще один вид магниторезистивного эффекта, наблюдаемый в широком диапазоне значений температуры при сравнительно невысоких полях (0–10 kOe) [8]. Это так называемый слабополювой МР-эффект, имеющий место в гранулированных материалах — поликристаллах и нанопорошках. Он основан на спин-зависимом туннелировании заряда через границы зерен [10] и достигает значений порядка единиц процентов. Так, в порошке $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ в поле $H = 10$ kOe при комнатной температуре получен МР-эффект от 2 до 4% — в зависимости от размера наночастиц [11]. Малые значения слабополювого МР-эффекта объясняются влиянием температурных колебаний кристаллической решетки на степень когерентности спин-поляризованных состояний в гранулах манганита при комнатной температуре.

Увеличить значение слабополювого МР-эффекта можно несколькими способами. Первый заключается в выборе рабочей точки на вольт-амперной характеристике (ВАХ) таким образом, чтобы спин-зависимое туннелирование являлось преобладающим механизмом проводимости. Второй способ связан с увеличением степени спиновой поляризации электронных состояний в гранулах. Поскольку манганит не относится к материалам с сильной намагниченностью [4], то, увеличив напряжен-

ность магнитного поля в гранулах порошка, можно увеличить степень спиновой поляризации и тем самым увеличить чувствительность проводимости к магнитному полю. Одним из способов увеличения локального поля может быть добавка нанопорошка сильномагнитного вещества, например, магнетита Fe_3O_4 . Эта идея положена в основу настоящей работы, посвященной исследованию электрических и МР-характеристик нанокмозитов на основе смеси нанопорошков манганита и магнетита.

1. Образцы и материалы

Исследованные нанокмозиты были изготовлены прессованием в виде параллелепипедов размером $0.5 \times 0.2 \times 5 \text{ mm}$ из порошка Fe_3O_4 (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., сферические наночастицы диаметром от 20 до 30 nm) и порошка $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, который представлял собой частицы размером от 10 до 180 nm, изготовленные в Донецком ФТИ им. О.О. Галкина. На грани $0.2 \times 5 \text{ mm}$ были нанесены контакты из серебряной пасты. Прессование проходило в присутствии магнитного поля, направленного перпендикулярно грани $0.2 \times 5 \text{ mm}$.

Проведенный с помощью просвечивающего электронного микроскопа анализ нанопорошка Fe_3O_4 показал, что последний состоит из частиц с указанными выше размерами, имеющих близкую к сферической форму (рис. 1).

Анализ образцов нанопорошка LSMO с помощью того же микроскопа показал, что эти наночастицы имеют форму кубических кристаллов (рис. 2). Кристаллическая структура также подтверждается картиной дифракции медленных электронов (рис. 3).

На рис. 2 видно, что несколько наночастиц выстроились в цепочку. Если приготовление образцов происходит в присутствии магнитного поля, то наблюдается увеличение количества таких кластеров в образце. Очевидно, вдоль этого направления наиболее вероятен спин-зависимый транспорт. Соответственно в этом случае

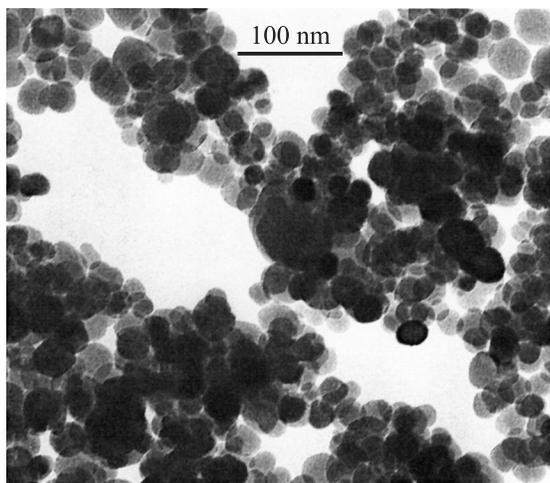


Рис. 1. Микрофотография нанопорошка Fe_3O_4 .

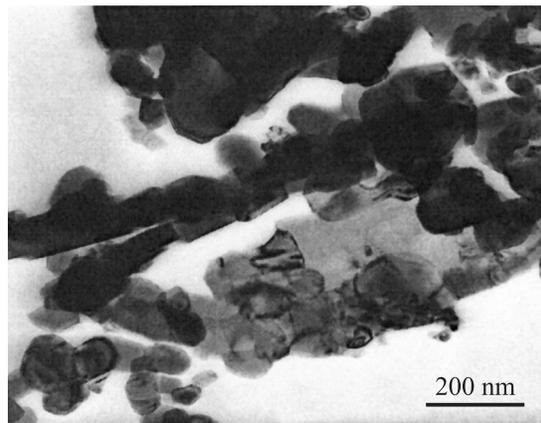


Рис. 2. Микрофотография нанопорошка LSMO.



Рис. 3. Картина дифракции медленных электронов в наночастицах LSMO.

можно предположить усиление роли спин-зависимого туннелирования по отношению к другим механизмам проводимости.

Для количественной оценки зависимости МР-эффекта от концентрации введенного в смесь магнетита в работе исследовались образцы из смеси нанопорошком LSMO и Fe_3O_4 в соотношениях: 1:0.36; 1:1.04; 1:1.4; 1:2, а также образец из чистого порошка LSMO в качестве контрольного.

2. Эксперимент и обсуждение результатов

Снятые при комнатной температуре ВАХ для образцов LSMO с разным содержанием Fe_3O_4 приведены на рис. 4. Проводимость образцов из чистого нанопорошка LSMO существенно выше, чем образцов на основе композита. Причиной этому является малая по сравнению с LSMO проводимость Fe_3O_4 при комнатной температуре.

С целью определения механизма проводимости проанализируем форму полученных кривых, исходя из следующих представлений.

Известно [12], что в гранулированных системах, состоящих из металлических или полупроводниковых гра-

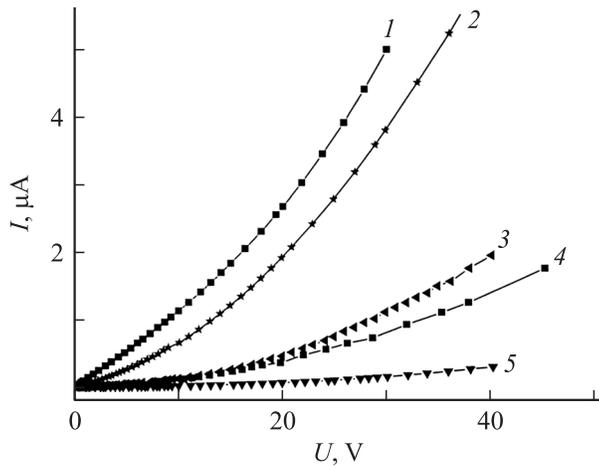


Рис. 4. ВАХ LSMO (кривая 1, значения тока уменьшены в 100 раз) и образцов LSMO + Fe₃O₄ с массовыми соотношениями LSMO и Fe₃O₄: 1:0.36 (кривая 2); 1:1 (3); 1:1.4 (4) и 1:2 (5).

нул, преобладают туннельный и прыжковый механизмы проводимости. Прыжковый механизм проводимости реализуется за счет термостимулированных перескоков электронов между гранулами порошка. На его интенсивность влияет локальное электрическое поле (эффект Пула–Френкеля), которое уменьшает работу выхода электронов из гранулы, а также эффект кулоновской блокады, который состоит в том, что, теряя или приобретая электрон, гранула изменяет свой заряд. При этом также изменяется высота потенциального барьера на границе зерна.

Как было показано в [12], плотность тока в таких системах зависит от приложенного поля следующим образом:

$$J = J_0 e^{-\frac{A}{U} + \frac{B\sqrt{U}}{kT}}, \quad (1)$$

где J_0 — константа размерности тока; A, B — константы, рассчитываемые на основе теории перколяции; k — константа Больцмана; T — температура; U — внешнее электрическое поле, которое в нашем случае пропорционально приложенному напряжению.

Формула (1) состоит из двух сомножителей:

$$J_1 \sim e^{-\frac{A}{U}} \quad (2)$$

и

$$J_2 \sim e^{\frac{B\sqrt{U}}{kT}}. \quad (3)$$

Множитель (2) соответствует туннельному типу проводимости, а (3) — прыжковому механизму с учетом эффекта Пула–Френкеля и кулоновской блокады.

Для примера рассмотрим образец с массовым соотношением 1:0.36. Проведем интерполяцию кривой 2 (рис. 4) по формулам (1)–(3). Результат интерполяции приведен на рис. 5.

Как видно, лучше всего экспериментальные точки ложатся на кривую, построенную в соответствии с

выражением (1). Кривая на рис. 5, соответствующая туннельному току (штриховая кривая), превалирует над кривой, соответствующей току прыжковой проводимости (пунктир), в диапазоне напряжений $U = 20–38$ В. Поскольку спин-зависимый транспорт связан только с туннельной компонентой тока, то для получения максимальной чувствительности образцов важно, чтобы ее вклад в проводимость был максимальным. Поэтому для измерения МР-эффекта была выбрана рабочая точка $U = 30$ В внутри указанного выше диапазона.

Особенности поведения ВАХ на начальном участке (в области слабых электрических полей) хорошо различимы на рис. 6 с зависимостью $U(I)$, приведенной в двойном логарифмическом масштабе. Видно, что в области малых напряжений кривые, рассчитанные по

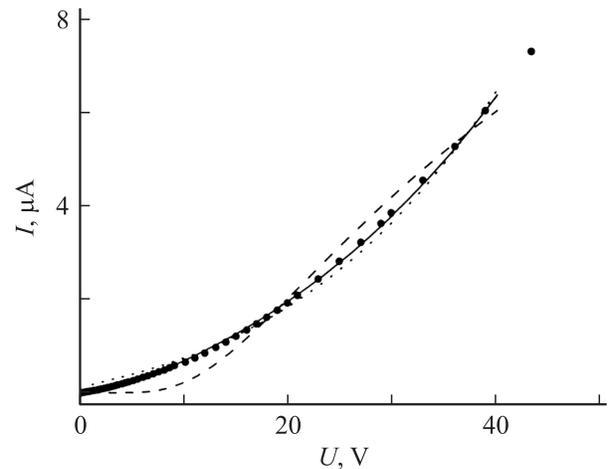


Рис. 5. Интерполяция ВАХ образца LSMO:Fe₃O₄ (1:0.36) по формуле (1) (сплошная кривая), по формуле (2) (штриховая кривая) и по формуле (3) (пунктир). Экспериментальные данные изображены значками (●).

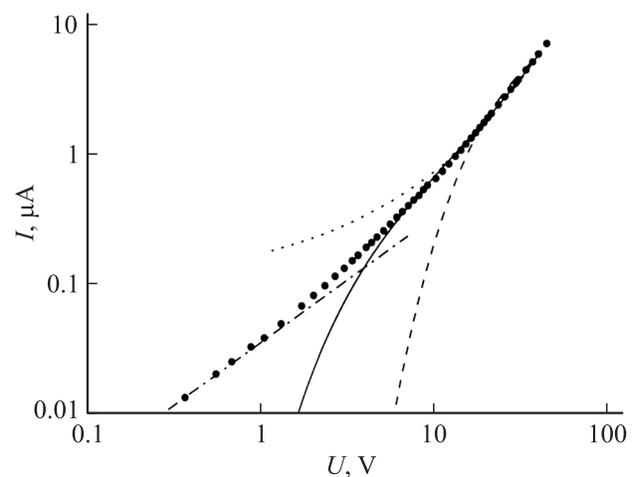


Рис. 6. Интерполяция ВАХ образца LSMO:Fe₃O₄ (1:0.36) по формуле (1) — сплошная кривая, по формуле (2) — штриховая, по формуле (3) — пунктир. Экспериментальные данные изображены значками (●). Штрих-пунктир соответствует единичному наклону.

формулам (1)–(3), не согласуются с ходом экспериментальной вольт-амперной характеристики. При малых напряжениях ($U < 2$ V) наблюдается линейный отклик системы. Только при $U > 5$ –8 V кривая, которая соответствует выражению (1), совпадает с экспериментальной зависимостью. Линейный участок, наблюдаемый при малых напряжениях, может быть обусловлен имеющимися термически равновесными свободными электронами и паразитными токами утечки.

Для определения природы протекаемого тока на линейном и переходном участке ВАХ образца чистого LSMO были измерены спектры низкочастотного шума (рис. 7). Спектры нормированы на частоту для того, чтобы их отклонение от спектра фликкер-шума (шума $1/f$) было более заметным. Таким образом, спектр типа $1/f$ представляется горизонтальной линией (например, участок на кривой 1 в диапазоне от 1 до 100 Hz).

Как видно из рис. 7, спектр шума, измеренный при напряжении 8.8 V и частично при 5 V, отличается от $1/f$ -шума. На спектре появляется максимум, что свидетельствует о наличии компонента лорентцевского типа. Последняя характерна для генерационно-рекомбинационного шума [13], сопровождающего термоактивационные процессы. Постоянная времени генерационно-рекомбинационного процесса, определенная по спектру шума, составляет $\tau = 0.1$ s. Эти данные коррелируют с данными рис. 6, где при напряжении $U = 5$ –20 V ВАХ становится суперлинейной вследствие возрастания вклада преимущественно активационного компонента тока. При меньших напряжениях, когда преобладает линейный ток, наблюдается чистый $1/f$ -шум.

Вольт-амперные характеристики образцов (рис. 4) сходны по форме. Поэтому выводы, сделанные из шумовых измерений для чистого LSMO, можно применить также к композитным образцам.

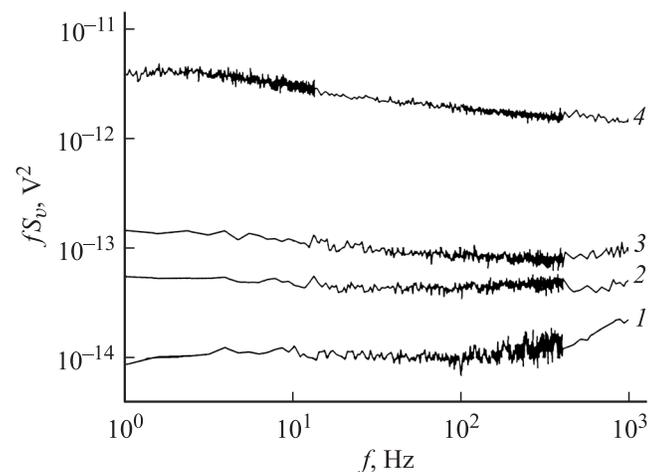


Рис. 7. Спектральная плотность мощности шума напряжения образца LSMO, нормированная на частоту, при напряжении U (V): 1.25 (кривая 1); 2.5 (2); 5.0 (3) и 8.8 (4).

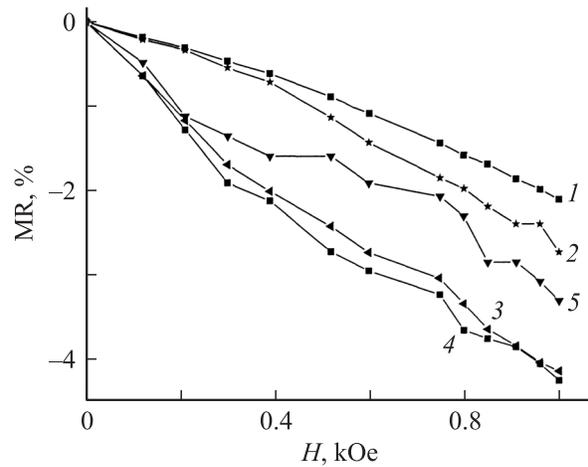


Рис. 8. Эффект MR для нанопорошка LSMO (кривая 1) и для образцов LSMO + Fe₃O₄ с массовыми соотношениями LSMO и Fe₃O₄: 1:0.36 (кривая 2); 1:1 (3); 1:1.4 (4) и 1:2 (5).

MR-эффект определяется следующим образом:

$$MR = \frac{\Delta R}{R_H} = \frac{R(T, H) - R(T, 0)}{R(T, H)}, \quad (4)$$

где $R(T, H)$ — сопротивление образца во внешнем магнитном поле H и при температуре T , а $R(T, 0)$ — сопротивление образца без поля.

MR-эффект в чистом LSMO достигает 2% в поле $H = 10^3$ kOe (рис. 8). Этот результат согласуется с результатами работы [14].

Как видно на рис. 8, добавление Fe₃O₄ к LSMO увеличивает значение MR. Это подтверждает предположения авторов относительно влияния Fe₃O₄ на MR-эффекте в нанопорошке замещенного манганита. Максимальное значение MR, достигнутое в поле $H = 10$ kOe в композите LSMO + Fe₃O₄ (1:1.4), превысило MR в чистом LSMO более чем вдвое. При дальнейшем повышении концентрации Fe₃O₄ MR уменьшается.

Такое поведение системы можно объяснить тем, что Fe₃O₄ влияет на величину MR в двух направлениях. С одной стороны, наночастицы Fe₃O₄ своими локальными полями увеличивают степень спиновой поляризации частиц LSMO, и это является благоприятным фактором для спин-зависимого туннелирования через границы зерен порошка. Следовательно, это должно увеличивать чувствительность образца к внешнему магнитному полю и увеличивать MR. С другой стороны, добавление Fe₃O₄ увеличивает расстояние между проводящими частицами LSMO, снижая проводимость системы. В предельном случае будем иметь порошок Fe₃O₄, в котором не наблюдается слабополевой MR-эффект. Наличие указанных двух конкурирующих механизмов предполагает существование максимума в зависимости MR от концентрации Fe₃O₄ в композите. Такой максимум обнаружен нами экспериментально и соответствует составу LSMO + Fe₃O₄ между 1:1 и 1:1.4 (см. рис. 8).

Выводы

1. Показано, что добавление наночастиц магнетита Fe_3O_4 к нанопорошку LSMO вызывает существенное увеличение слабополюевого МР-эффекта: получено увеличение MR более чем в 2 раза в поле 10 kOe при соотношении концентраций Fe_3O_4 и LSMO в нанокompозите 1:1 и 1:1.4.

2. Обнаружено, что на зависимости величины МР-эффекта от концентрации порошка Fe_3O_4 существует максимум, соответствующий оптимальному составу композита.

3. Установлено, что при напряжении 5–20 V преобладающим механизмом проводимости является прыжковая проводимость, что подтверждается шумовыми измерениями. Туннельная проводимость, ответственная за слабополюевой МР-эффект и зависящая от намагниченности образца, преобладает на участке ВАХ при 20–38 V и имеет слабовыраженный максимум при 30 V.

Список литературы

- [1] Duan Y.W., Kou X.L., Li J.G. // *Physica B*. 2005. Vol. 355. P. 250–254.
- [2] Толочко О.В., Ли Д.-В., Чой Ч. Дж., Ким Д., Мохаммад Ариф // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 35. Вып. 18. С. 30–36.
- [3] Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu. // *Usp. Khim.* 2005. Vol. 74. N 4. P. 539–546.
- [4] Gor'kov L.P., Lresin V.Z. // *Phys. Rep.* 2004. Vol. 400. P. 149–208.
- [5] Sun J.Z., Krusin-Elbaum L., Gupta A., Xiao Gang, Duncombe P.R., Parkin S.S.J. // *IBM J. of Research and Development*. 1998. Vol. 42. N 1.
- [6] McCormak M., Jin S., Tiefel T.H., Fleming R.M., Philips Julia M., Ramech R. // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64. P. 3045–3051.
- [7] Jin S., Tiefel T.H., McCormak M., Fastnacht R.A., Ramesh R., Chen L.H. // *Science*. 1994. Vol. 264. P. 413–421.
- [8] Moreira M.L., Soares J.M., Azevedo W.M., Rodriguez A.R., Machado F.L.A., Araurjo J.H. // *Physica B*. 2006. Vol. 384. P. 51–53.
- [9] Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 320 с.
- [10] Hwang H.Y., Cheong S.-W., Ong N.P., Batlogg B. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 2041–2048.
- [11] Long Y., Chen Z., Duvail J.L., Zhang Z., Wan M. // *Physica B*. 2005. Vol. 370. P. 121–130.
- [12] Mostefa M., Bourbie D., Olivier G. *Physica B*. 1989. Vol. 160. P. 186–198.
- [13] Лукьянчикова Н.Б. Флуктуационные явления в полупроводниках и полупроводниковых приборах. М.: Радио и связь, 1990. 296 с.
- [14] Mukhopadhyay S., Das I. // *EPL*. 2007. Vol. 67 002. P. 79–85.