

Новый класс магнитодиэлектрических материалов на основе манганитов

Ю.В. Кабиров¹, В.Г. Гавриляченко¹, А.С. Богатин¹,
К.Г. Абдулвахидов², Е.В. Чебанова³, Н.В. Пруцакова³, Е.Б. Русакова³

¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

² МИЦ «Интеллектуальные материалы», Южный федеральный университет,

³ Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: Предложен новый класс материалов, изменяющих свою диэлектрическую проницаемость в зависимости от напряженности магнитного поля. Такие материалы представляют собой двухфазные композиты состава $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/I$, где I – изолирующая фаза, $Li_4P_2O_7$ или GeO_2 . Соотношение компонентов находится вблизи порога перколяции: от 10 % до 20 % массовых. Диэлектрические свойства изучены в диапазоне частот измерительного поля от 1 *kHz* до 1 *MHz* в магнитных полях от 0 до 15 *kOe*. Образцы имеют индуктивный импеданс, их диэлектрическая проницаемость отрицательна. В магнитном поле диэлектрическая проницаемость возрастает по абсолютной величине и при комнатной температуре значения магнитодиэлектрического коэффициента достигают 28 %.

Ключевые слова: манганит лантана стронция, композитный материал, керамика, одношаговый синтез, магниторезистивность, порог перколяции, диэлектрическая проницаемость, барьерный слой, туннелирование, спиновая поляризация.

Введение

Магнитодиэлектрический (MD) эффект – это изменение диэлектрической проницаемости материала под действием внешнего магнитного поля. Такой эффект может проявляться не только мультиферроиках, где имеется связь между электрическими и магнитными подсистемами, но и в керамических композитных системах [1-5]. Величина коэффициента MD эффекта обычно рассчитывается по формуле:

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

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

Удельные сопротивления подобных систем, представляющих собой диэлектрическую матрицу с помещенными в нее магнитными частицами, в области концентраций компонент вдалеке от порога перколяции, довольно велики - обычно значительно выше $10^2 \text{ Ohm}\cdot\text{m}$ [1-4]. Например, в типичном композите, где в качестве диэлектрической матрицы использован $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$, а магнитные включения (кристаллиты) – это манганит $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ [3], получены следующие данные: магнитодиэлектрический коэффициент отрицателен и достигает 31% в постоянном магнитном поле 0.6 Т. В сложных негомогенных ферритах $\text{Ni}_{0.9-y}\text{Cu}_y\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_{3.97}$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) при $y > 0.2$ наблюдается *MD* эффект с положительным знаком коэффициента 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 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, что приводит к колоссальному *MD* эффекту, обусловленному поляризацией Максвелл-Вагнера в диэлектрической антиферромагнитной матрице с проводящими ферромагнитными включениями. Однако мнение автора [6] о том, что для проявления магнитодиэлектрического эффекта в материалах с несобственной магниторезистивностью, недостаточно одной магниторезистивности, вероятно, не является правильным. Ведь изменение электрического сопротивления в магнитном поле приводит к изменению концентрации носителей заряда, что в свою очередь неизбежно отражается на значениях диэлектрической проницаемости. При этом развитие поляризации Максвелла-Вагнера может быть малосущественно в силу высокой проводимости материалов.

С целью изучения магнитодиэлектрического отклика проводящих магниторезистивных композитов нами синтезированы керамические композиты на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) и пирофосфата лития ($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$) с

концентрацией компонентов вблизи порога перколяции. Магнитодиэлектрические свойства аналогичных композитных составов с барьерным веществом GeO_2 были изучены нами ранее и представлены в работах [7-10]. Образцы таких магниторезистивных композитов имеют удельное сопротивление порядка $0.1 \text{ Ohm}\cdot\text{m}$ [8].

Методика эксперимента и образцы

Технология приготовления исследуемых магниторезистивных композитов $85\%\text{LSMO}/15\%\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ описана в работе [8]. Диаметр образцов составил $8-10 \text{ mm}$ при толщине 2 mm . Диэлектрические исследования образцов композита $85\%\text{LSMO}/15\%\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ проведены нами с помощью измерителей иммитанса НЮКИ 3270 и Е7-20. Расчет диэлектрической проницаемости проводился по значениям емкости плоского конденсатора.

Синтезированная керамика тестировалась с помощью дифрактометра Bruker D2 Phaser с помощью излучения анода с длиной волны $1,5406 \text{ \AA}$. Обработку рентгенограмм осуществляли полнопрофильным методом. Микроструктура поверхности керамики исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа EVO 50 XVP с микроанализом. Характерная микроструктура поверхности образца $85\%\text{LSMO}/15\%\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ показана на рис.1. Образцы имеют значительную пористость: плотность образцов составляет около 0.7 от рентгеновской, и имеет значение 3.50 g/cm^3 . Установлено, что средние размеры кристаллитов LSMO составляют порядка $2 - 3 \text{ \mu m}$, а пространство между кристаллитами LSMO заполнено субмикронными частицами состава LaPO_4 , Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, что определено рентгеновской дифракцией, (рис.2). Можно отметить, что, несмотря на видимые аморфные формы микрокристаллитов, на рентгенограммах таких образцов наблюдаются четкие дифракционные отражения кристаллической фазы LSMO (пространственная группа $R-3c$, № 167 с параметрами ячейки $a = 5.4855 \text{ \AA}$,

$c = 13.3495 \text{ \AA}$). На рентгенограмме (помимо рефлексов LSMO) отмечаются отражения LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и фосфата лантана LaPO_4 .

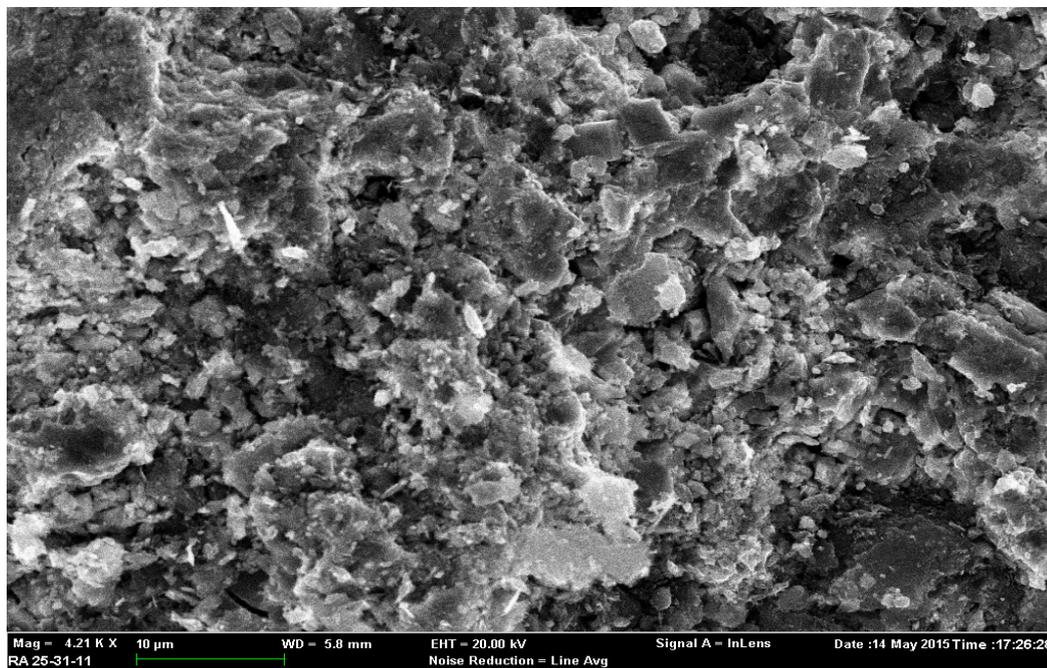


Рис. 1. – SEM-снимок поверхности скола образца композита 85%LSMO/15% $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$

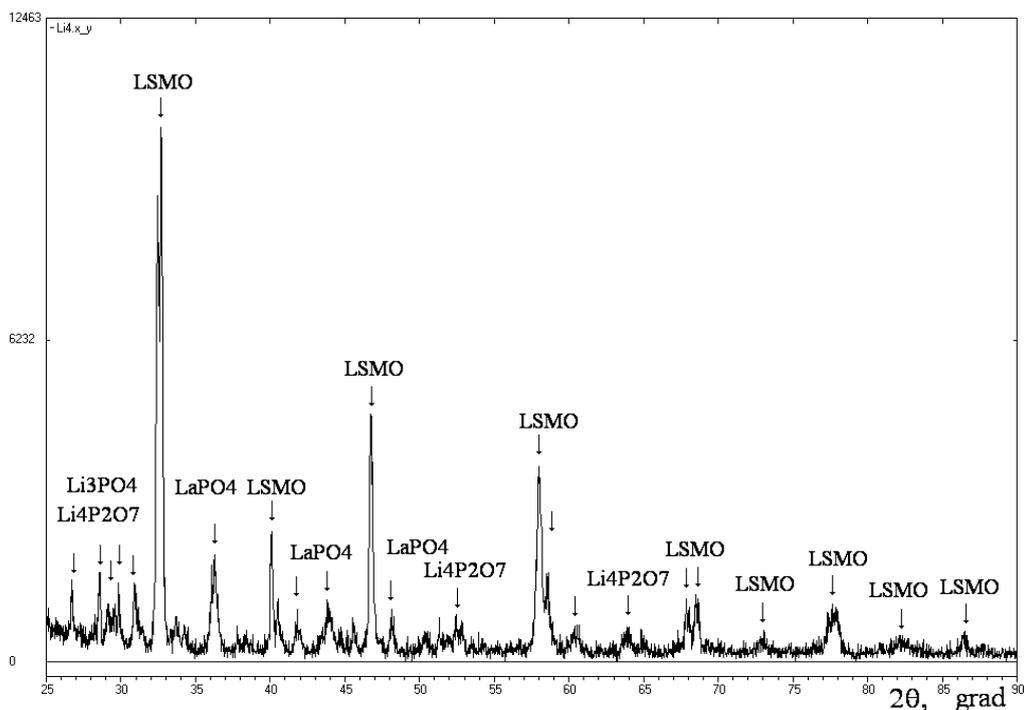


Рис. 2. – Фрагмент рентгенограммы композита состава 85%LSMO/15% $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Результаты исследований и их обсуждение

Итак, приготовленная нами по одностадийной технологии композитная керамика отличается высокими (выше 14%) значениями магнитосопротивления в магнитном поле 15 kOe [8], а также имеет полупроводниковую (p -тип) проводимость с энергией активации порядка 0.20 eV . Отметим еще раз, что исследуемый композит имеет двухфазное строение: основной компонент его – высокопроводящая фаза манганита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, а филлером (диэлектрическим наполнителем), разделяющим кристаллиты манганита является $Li_4P_2O_7$. В перколяционной системе 85%LSMO/15% $Li_4P_2O_7$ соседние кристаллиты образуют ансамбль магнитно-туннельных контактов (МТК), проводимость которых зависит от взаимной ориентации магнитных моментов соседних кристаллитов, именно поэтому наличие внешнего магнитного поля отражается на транспортных свойствах образцов [8].

Рассмотрим далее диэлектрический отклик наших образцов на внешнее магнитное поле в диапазоне измерительных частот 1 kHz – 1 MHz . Экспериментальные и расчетные зависимости $\varepsilon'(f)$ в отсутствие магнитного поля и во внешнем поле 15 kOe показаны на рис.3. В наших экспериментах рост частоты f ведет к снижению ε' по модулю, а характер зависимости $\varepsilon'(f)$ не меняется при воздействии внешнего магнитного поля. Во всем частотном диапазоне импеданс образцов имеет индуктивный характер. При этом диэлектрическую проницаемость принято считать отрицательной [11-13]. Такую дисперсию обычно считают плазмоподобной, которая описывается с помощью модели Друде [12-13]:

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

где ω – угловая частота измерительного электромагнитного поля, ω_p – угловая плазменная частота, ω_{τ} – параметр затухания, $\varepsilon'(\omega)$ – частотная

зависимость действительной части диэлектрической проницаемости, ϵ_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, в первом приближении равная единице.

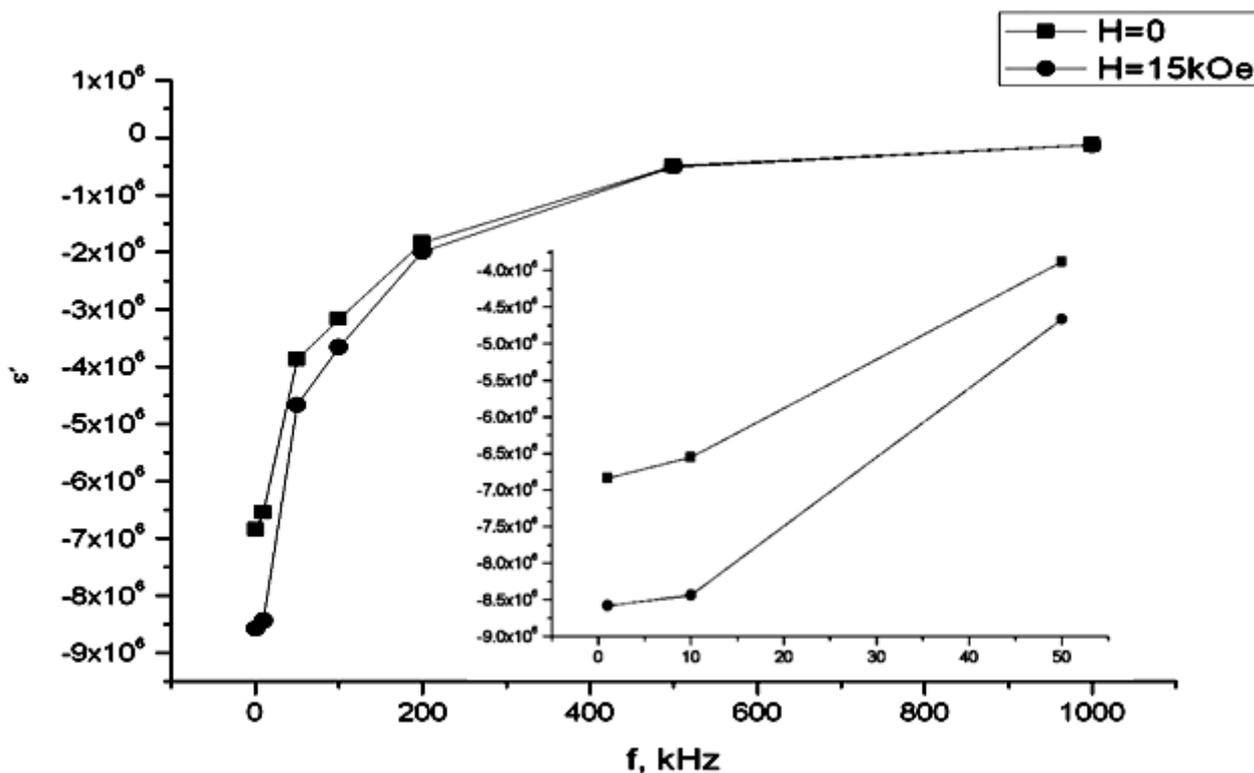


Рис. 3. – Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости композита 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ от измерительной частоты в магнитном поле и без него.

На вставке – подробный масштаб зависимости ϵ' до частоты 50 kHz

В результате моделирования (согласно модели Друде (2)) экспериментальной зависимости $\epsilon'(\omega)$ для образца 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ получены следующие оценочные значения: $\omega_p = 2.40 \cdot 10^8 \text{ rad/s}$ (без магнитного поля), $\omega_p = 2.80 \cdot 10^8 \text{ rad/s}$ (во внешнем магнитном поле), ω_τ находится в интервале от $9.42 \cdot 10^5 \text{ rad/s}$ до $4.27 \cdot 10^6 \text{ rad/s}$ для областей низких и высоких частот соответственно. Моделирование экспериментальных данных показало, что параметр затухания зависит от измерительной частоты, что естественно для плазموподобных систем [13]. Плазменная частота полупроводников

определяется тем же соотношением, что и в случае распространения электромагнитных волн в плазме [11]:

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

где n_{eff} – эффективная концентрация электронов проводимости, m_{eff} – эффективная масса электрона, e – заряд электрона.

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 квадратов плазменных частот при фиксированной измерительной частоте, что следует из формулы (2). С другой стороны,

согласно формуле (3) отношение квадратов частот $\frac{\omega_p(0)}{\omega_p(H)}$ равно отношению

эффективных концентраций носителей $\frac{n_{eff}(0)}{n_{eff}(I)}$, которое, в свою очередь,

может быть определено отношением омических сопротивлений образцов $\frac{R(I)}{R(0)}$. Отношение характерных значений активного сопротивления образца

(обусловленного плотностью носителей заряда) при постоянном токе в магнитном поле $R(H=15 \text{ kOe}) = 1.75 \text{ Ohm}$ к значениям сопротивления образца без поля $R(0) = 2.11 \text{ Ohm}$, в пределах экспериментальных ошибок показывает близкие значения к значениям отношений диэлектрической проницаемости, взятых при частоте 10 kHz в постоянном магнитном поле и без него, $R(H)/R(0) \sim \epsilon(0)/\epsilon(H) \sim 0.83 - 0.86$. 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 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇. Оценки выполнены при условии неизменных подвижности и эффективной массы носителей заряда. Следует отметить повышенное значение частот затухания для композита 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ по сравнению с частотами для состава 80%(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃)/20%GeO₂ [7]. Этот факт может быть связан с наличием в композите 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ подвижных ионов лития.

Зависимость $\varepsilon'(H)$ показана на рис.4. Отметим, что зависимости $\varepsilon'(H)$ имеют линейный характер, что согласуется с данными работы [8], в которой отмечается, что проводимость образцов 80%LSMO/20GeO₂ растет линейно в пределах значений напряженности магнитного поля до 15 kOe.

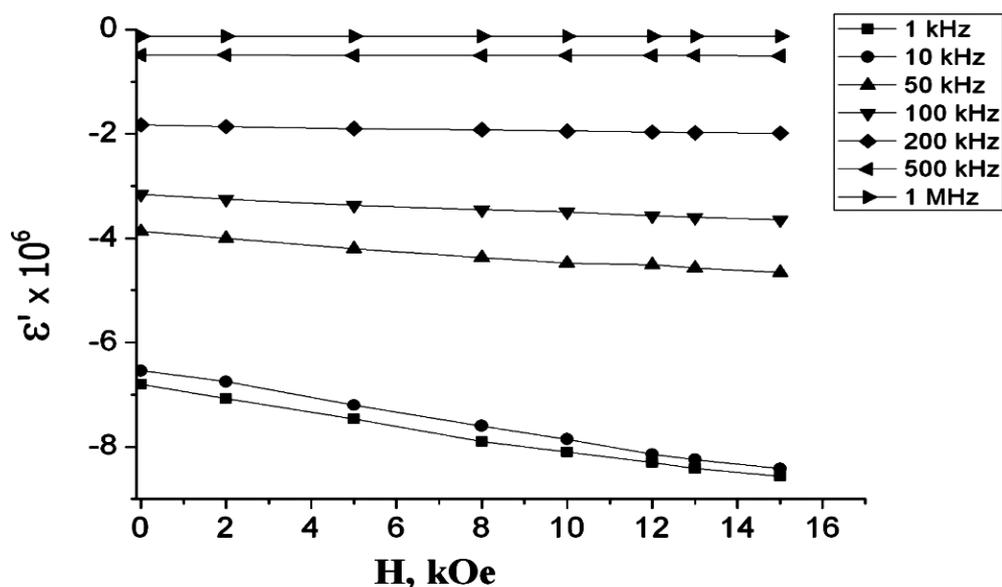


Рис. 4. – Зависимость диэлектрической проницаемости композита 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ от напряженности магнитного поля при различных частотах измерительного поля

Поэтому для наших магниторезистивных композитов 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇, свойства которых обусловлены межгранульным спин-зависимым туннелированием электронов в магнитном поле, можно предположить, что с

увеличением напряженности 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 магнитных полях напряженностью до 15 kOe показана на рис.5.

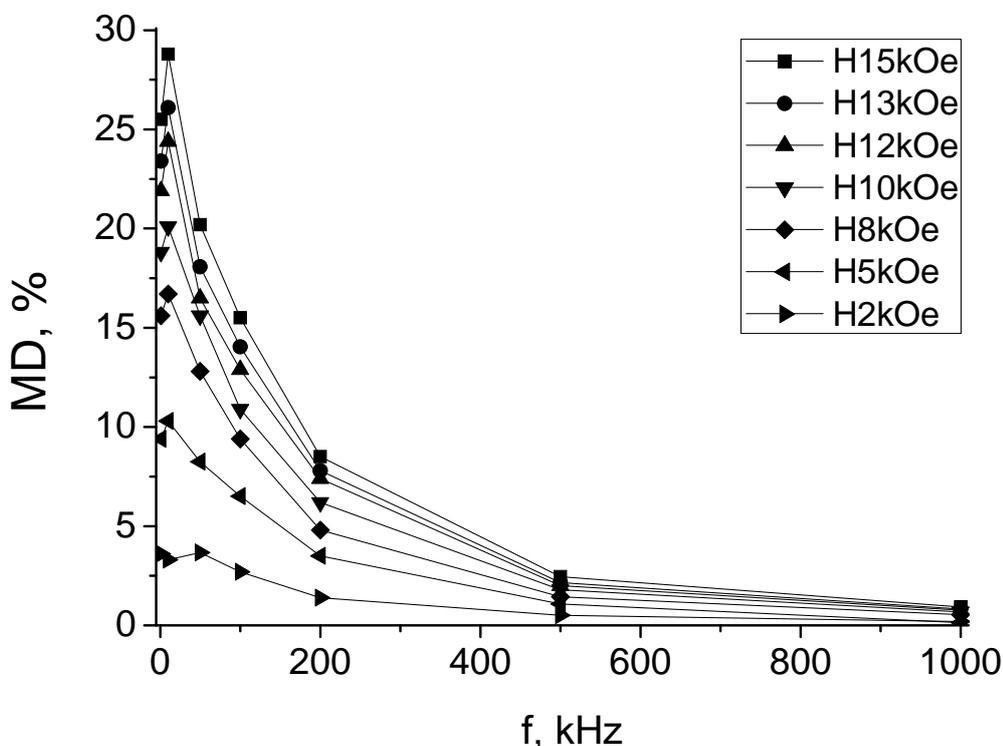


Рис. 5. – Зависимость магнитодиэлектрического коэффициента для композита $85\%LSMO/15\%Li_4P_2O_7$ от частоты измерительного поля

Следует отметить значительную частотную зависимость коэффициента MD в исследуемом диапазоне частот. Максимальное значение MD достигается при значении частоты 10 kHz .

Заключение

Нами установлено, что синтезированные образцы 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇, (как и 80%LSMO/20%GeO₂), отвечающие порогу перколяции, в диапазоне частот измерительного поля от 1 *kHz* до 1 *MHz* имеют 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 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ и 80%LSMO/20%GeO₂. В магнитном поле напряженностью 15 *kOe* в керамических образцах 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ проявляется *MD* эффект с коэффициентом, достигающим 28 %. Магнитодиэлектрические 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 магниторезистивных образцов. Подобные композиты могут быть новым классом твердотельных материалов, образцы которых обладают управляемым с помощью постоянного магнитного поля импедансом индуктивного типа, связанного с диэлектрической проницаемостью.

Литература

1. Lawes G., Tackett R., Adhikary B., and Naik R., Masala O. and Seshadri R. Positive and negative magnetocapacitance in magnetic nanoparticle systems // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. pp. 242903-1 – 242903-3.

2. Thirimal Ch., Nayek Ch., Murugavel P., and Subramanian V. Magnetic, dielectric and magnetodielectric properties of PVDF-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ polymer nanocomposite film // AIP Advances. 2013. V. 3. №11. pp. 112109-1 – 112109-8.
 3. Chavan S.D., Chavan S.G., Mane S.S., Joshi P.B., Salunkhe D.J. Dielectric and magnetodielectric properties of LSMO-BCZT composites // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2016. V. 27. pp. 1254 – 1260.
 4. Mondal R.A., Murty B.S., Murthy V.R.K. Origin of magnetocapacitance in chemically homogeneous and inhomogeneous ferrites // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. pp. 2432 – 2437.
 5. Мамин Р.Ф., Игами Т., Мартон Ж., Мигачев С.А., Садыков М.Ф. Гигантская диэлектрическая восприимчивость и магнитоёмкостный эффект в манганитах при комнатной температуре // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. В. 10. С. 731 – 735.
 6. Catalan G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. pp. 102902 – 102902.
 7. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Ситало Е.И, Яценко В.К. влияние магнитного поля на диэлектрическую проницаемость композита 80%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/20%GeO₂ // ФТТ. 2018. Т. 60. В. 1. С. 61 – 64.
 8. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Лянгузов Н.В., Гавриляченко Т.В., Медведев Б.С. Отрицательная магниторезистивность композитной керамики (1 – x)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/x(GeO₂, Li₄P₂O₇) // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 6. С. 1 – 5.
 9. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Чупахина Т.И., Русакова Е.Б., Чебанова Е.В. Стеклокомпозиты на основе магнитного полупроводника La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ как функциональные материалы // Инженерный вестник Дона, 2014, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2605.
-

10. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Чупахина Т.И., Чебанова Е.В., Русакова Е.Б. Композитные керамические материалы с отрицательной и положительной магноторезистивностью на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ // Инженерный вестник Дона, 2015, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3345.
11. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 472 с.
12. Новиков В.В., Wojciechowski K.W. Частотные зависимости диэлектрических свойств композитов типа металл-диэлектрик // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 11. С. 1963 – 1969.
13. Гинзбург В.Л. Распространение электромагнитных волн в плазме. М.: Наука, 1967. 684 с.

References

1. Lawes G., Tackett R., Adhikary B., and Naik R., Masala O. and Seshadri R. Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. pp. 242903-1 – 242903-3.
2. Thirmal Ch., Nayek Ch., Murugavel P., and Subramanian V. AIP Advances. 2013. V. 3. №11. pp. 112109-1 – 112109-8.
3. Chavan S.D., Chavan S.G., Mane S.S., Joshi P.B., Salunkhe D.J. J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2016. V. 27. pp. 1254 – 1260.
4. Mondal R.A., Murty B.S., Murhty V.R.K. Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. pp. 2432 – 2437.
5. Mamin R.F., Igami T., Marton Zh., Migachev S.A., Sadykov M.F. Pis'ma v ZhETF. 2007. T. 86(10). pp. 731 – 735.
6. Catalan G. Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. pp. 102902 – 102902.
7. Kabirov Yu.V., Gavrilyachenko V.G., Bogatin A.S., Sitalo E.I, Yatsenko V.K. FTT. 2018. V. 60(1). pp. 61 – 64.
8. Kabirov Yu.V., Gavrilyachenko V.G., Bogatin A.S., Lyanguzov N.V., Gavrilyachenko T.V., Medvedev B.S. Pis'ma v ZhTF. 2016. V. 42(6). pp. 1 – 5.



9. Kabirov Yu.V., Gavriyachenko V.G., Bogatin A.S., Chupakhina T.I., Rusakova E.B., Chebanova E.V. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2605.

10. Kabirov Yu.V., Gavriyachenko V.G., Bogatin A.S., Chupakhina T.I., Chebanova E.V., Rusakova E.B. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3345.

11. Zayman Dzh. Printsipy teorii tverdogo tela [Principles of the solid-state theory]. M.: Mir, 1974. 472 p.

12. Novikov V.V., Wojciechowski K.W. FTT. V. 44(11). pp. 1963 – 1969.

13. Ginzburg V.L. Rasprostranenie elektromagnitnykh voln v plazme. [Propagation of electromagnetic waves in a plasma]. M.: Nauka, 1967. 684 p.