

**Магнито- и пьезорезистивные композиты на  
основе манганита  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  
полимерных материалов с  
кремнийорганическими соединениями.**



3-я Всероссийская Научная конференция

«Методы исследования состава и структуры  
функциональных материалов»

**МИССФМ – 2020**

1 – 4 сентября 2020 года, Новосибирск



**Белокобыльский М.В.**

**Богатин А.С., Кабиров Ю.В., Сидоренко Е.Н.**

**кафедра общей физики ЮФУ,  
физический факультет, г. Ростов-на-Дону**

# Цель и задачи научно-исследовательской работы

## Цель работы

- Поиск новых соединений, совмещающих в себе одновременно ряд полезных свойств – магниторезистивность (MR), несобственную пьезорезистивность (PR).

## Задача исследования

- Определение оптимального соотношения компонентов металл/диэлектрик, на пороге перколяции, с максимальными значениями MR и PR.

## Основная практическая задача

- Синтез ряда композитов в области температур  $t^\circ$  от 140 °С до 150 °С при одноосном давлении  $p = 200$  МПа, в присутствии углеводородов.
- Исследование электрических, пьезорезистивных и магниторезистивных свойств новых композитов.

## Теоретические основы

- Термин **перколяция** применяется для описания электронного переноса в сложных гетерогенных структурах. **Порог перколяции**, это критическое значение соотношения металл-диэлектрик, при котором происходит резкий скачок электрического сопротивления.
- **Магниторезистивность MR:** при внешнем магнитном поле образец повышает или понижает своё электрическое сопротивление **R**.
- **Пьезорезистивность PR:** пьезо (сжатие) и резист (сопротивление). При внешнем воздействии на образец он изменяет своё электрическое сопротивление **R**.

В итоге получаем образцы, которые имеют одновременный отклик как на внешнее магнитное поле, так и на внешнее воздействие (удар, сжатие, внешнее давление).

Но также образцы имеют возможность реагировать только на одно из этих воздействий. Например, только на внешне магнитное поле, при этом сжатие образца (существенное) не происходит.

- Максимум **MR** и **PR** наблюдается вблизи порога перколяции.

## Выбор компонентов композита

- Готовые образцы состоят из нескольких основных компонент-фаз:
  - 1. основной компонент/металл** - манганит  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (**LSMO**), в процентном соотношении от 70 до 98 процентов от всей массы,
  - 2. второй компонент** в виде диэлектрика-изолятора от 30 до 2 процентов от всей массы. В качестве матричного компонента были выбраны следующие материалы:
    - микрогранулы полиэтилена (**MP**) [1, 2]
    - кремнийорганическое соединение: силиконовый клей RTV (**Sil**) [3]
- Также был синтезирован ряд композитов на основе ультрадисперсного  $\alpha\text{-Fe}$  [4] и второго компонента - MP и Silicon.

**Пример некоторых соединений:**

**70%LSMO/ 15%MP/ 15%Sil**

**80%LSMO /10% MP/ 10%Sil**

**98 %LSMO/ 1% MP / 1%Sil**

## Синтез композитов. 1 часть

- Основной компонент **LSMO** использовался в виде порошкообразной смеси. Манганит **LSMO** получался путём смешивания в ступе трёх компонентов ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) до получения однородной смеси в формулу  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Затем **LSMO** помещался в пресс-форму и прессовался под давлением 1 GPa. Далее спрессованная таблетка **LSMO** диаметром 12 мм, высотой 2 мм (рис.1) помещалась в печь (рис.2), где синтезировалась в течение 4 часов при температуре около 1100 °С.
- Синтез манганита с полиэтиленом низкого давления, составом **LSMO/ LDPE**, описан в работе [5].
- В нашей работе был синтезирован ряд композитов на основе **LSMO** и  $\alpha\text{-Fe}$ , где в качестве 2-го и 3-го компонента были использованы полиэтилен (**MP**) и силиконовый клей (**Sil**):  
**LSMO/ MP/ Sil**  
 **$\alpha\text{-Fe/ MP/ Sil}$**
- Синтез таких композитов был следующий: заранее синтезированный порошок **LSMO** (или порошок  $\alpha\text{-Fe}$ ) смешивался в ступе с **MP** и **Sil**. Затем, полученная однородная смесь, помещалась в пресс-форму, которая фиксировалась между подогревающей снизу платформой и сверху прессом. Синтез проходил в течение 60 минут при температурах 140-150 °С, под одноосным давлением  $p = 200 \text{ MPa}$  (рис.3).

## Синтез композитов. 2 часть

- Синтез спрессованной таблетки **LSMO** (рис. 1) в печи (рис. 2) при  $t^{\circ} = 1100^{\circ}\text{C}$ .
- Последующий синтез полимерных композитов **X/ Y** при  $t^{\circ} = 140 - 150^{\circ}\text{C}$  (рис. 3), где  
**X - LSMO,  $\alpha$ -Fe:** в виде порошкообразных материалов,  
**Y –** микрогранулы полиэтилена (**MP**) и силикон RTV (**Sil**) (рис. 4).



Рис. 1. Вид пресс-формы



Рис. 2. печь для синтеза



Рис.3. Синтез в пресс-форме при  $t^{\circ} = 140 - 150^{\circ}\text{C}$



Рис. 4. Образец на магните (состав:  $\alpha$ -Fe /MP/ Sil)

# Расчётные формулы

## 1. Расчёт магниторезистивности MR:



$$MR = \frac{R_H - R_0}{R_0} * 100 \%$$

Рис. 5. Электрические свойства образцов измерялись на: 1-Ш 300 (измеритель постоянного тока), 2-обмотка постоянного магнита (посередине образец для изучения), 3-магнетометр.

## 2. Расчёт пьезорезистивности PR:



$$PR = \frac{R_0 - R_p}{R_0} * 100 \%$$

Рис.6. Установка измерения сопротивления в зависимости от одноосного давления. В качестве измерителя электрического тока - Ш 300.

## Показания MR, PR вблизи порога перколяции

Порог перколяции определён, как максимальные значения измеренных данных.

В таблице представлены измеренные данные электрического сопротивления образцов R ( $\Omega$ ), а также рассчитанные по формулам значения пьезорезистивности PR (%) и магниторезистивности MR (%).

Образец, №	Состав композита	PR, %	MR, %	R, $\Omega$
1	80%LSMO/ 10%MP/ 10%SiI	33	- 2,62	$13 \cdot 10^4$
2	90%LSMO/ 5%MP/ 5%SiI	30	- 2,7	5 631
3	92%LSMO/ 4%MP/ 4%SiI	4.75	- 2.37	928
4	80% $\alpha$ -Fe/ 10%MP/ 10%SiI	93	НЕВОЗМОЖНО	75,2
5	90% $\alpha$ -Fe/ 5%MP/ 5%SiI	65.1	НЕВОЗМОЖНО	2,35
6	98% $\alpha$ -Fe/ 1%MP/ 1%SiI	66	НЕВОЗМОЖНО	42

# Изучение микроструктуры композитов

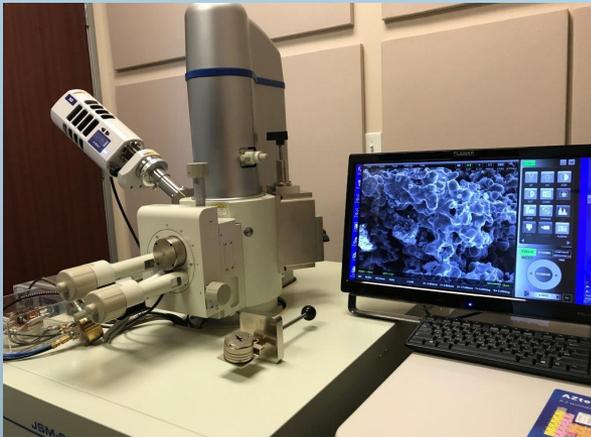


Рис. 7. Электронный микроскоп JEOL-JSM 6390LA.

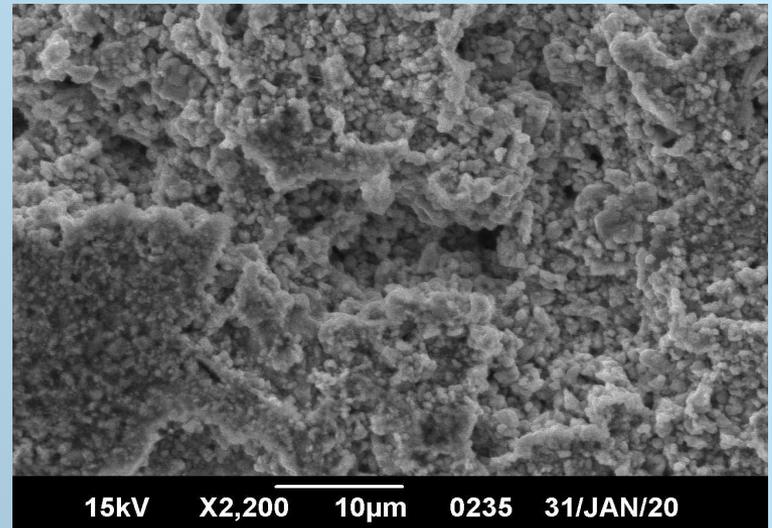


Рис. 8. Фото образца 92%LSMO/ 4%MP/ 4%SiI



Рис. 9. Оптический микроскоп Carl Zeiss jena,  
max увеличение:  $x = 800$



Рис. 10. Фото образца 30%  $\alpha$ -Fe/ 35%MP/ 35%SiI

## Измерение электрического сопротивления R

Образцы показали изменение своего сопротивления при прикладываемом внешнем одноосном давлении.

Композит **80%LSMO/ 10%MP/ 10%Sil** имеет большой гистерезис.

Композит **98%LSMO/ 1%MP/ 1%Sil**, при 2 % полимерной матрицы, показывает изменения  $PR = 15.2 \%$ .

Композиты с  $\alpha$ -Fe имеют большой гистерезис. Для возвращения в исходную точку требуется время больше 5 минут.

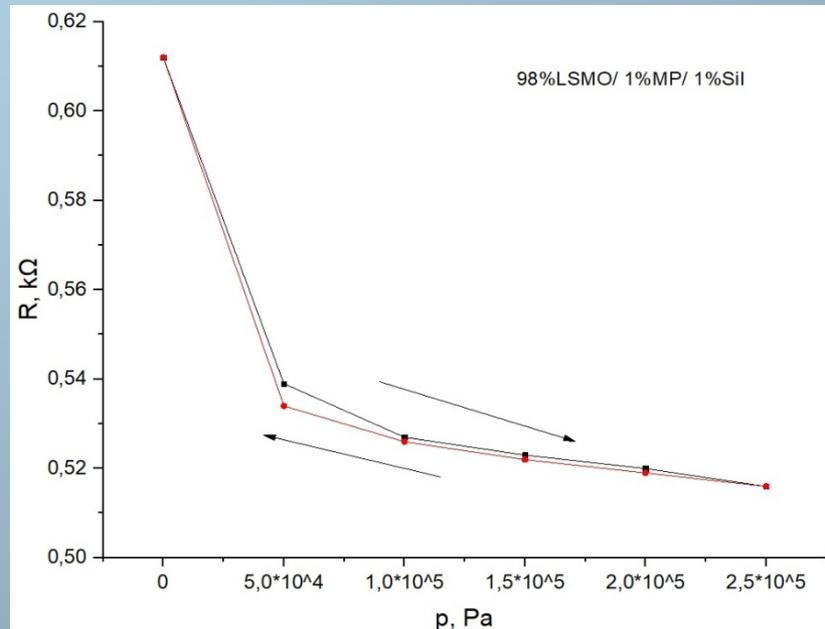
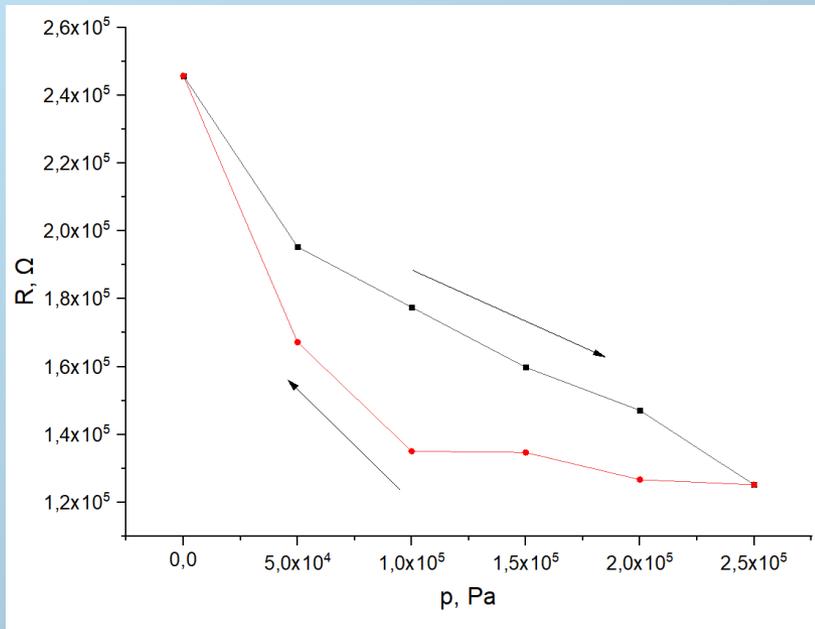


Рис. 11. Зависимость  $R$  ( $\Omega$ ) от прикладываемого одноосного давления  $p$  (Pa) для образцов: **80%LSMO/ 10%MP/ 10%Sil** (слева), **98%LSMO/ 1%MP/ 1%Sil** (справа).

# Пьезорезистивность PR на пороге перколяции

На рисунках ниже представлены зависимости измеренных значений для 4-х образцов:

80%  $\alpha$ -Fe/ 10%MP/ 10%Sil

80%LSMO/ 10%MP/ 10%Sil

90%  $\alpha$ -Fe/ 5%MP/ 5%Sil

90%LSMO/ 5%MP/ 5%Sil

где на рисунке слева (3D) зависимость: фазовый состав металла (ось x), электрическое сопротивление R (ось y) от пьезорезистивности PR (ось z).

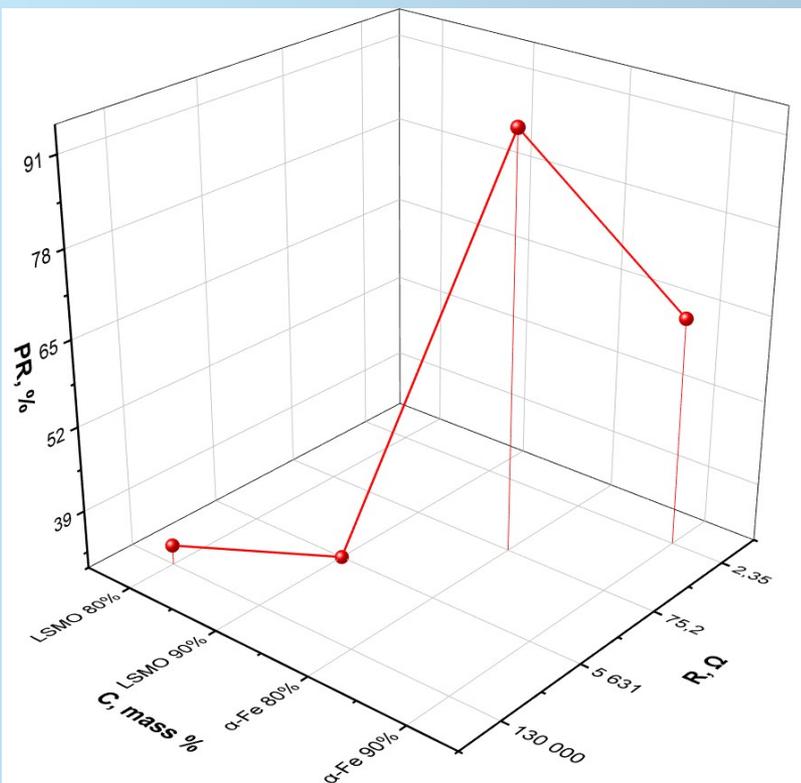
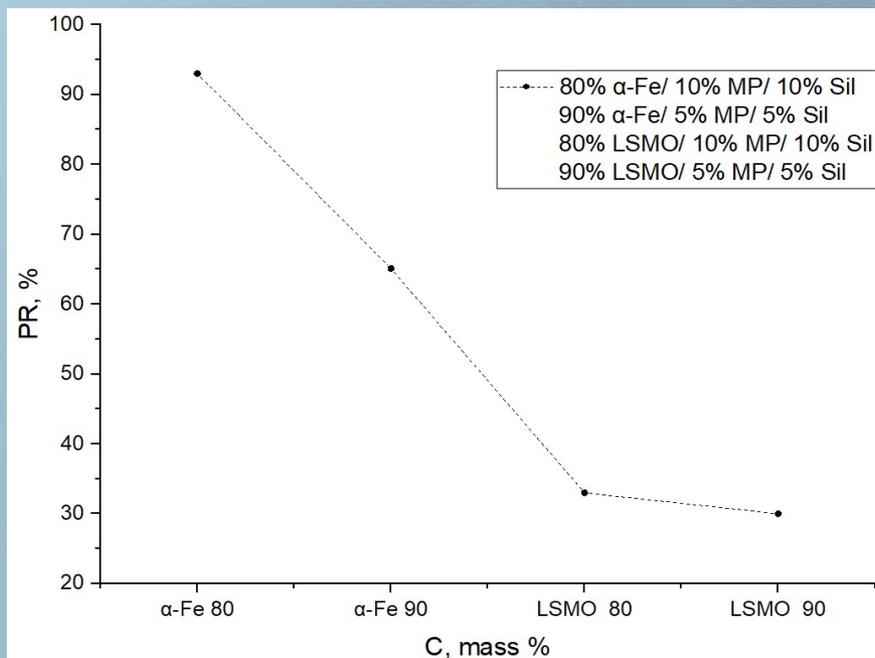


Рисунок справа (2D):

та же зависимость, без R.



## Пьезорезистивность PR серии LSMO/MP/Si

Пьезорезистивность, в зависимости от количества полимера, убывает с уменьшением количества полимерной матрицы. На рисунке показан провал в районе 8 % и 4 % концентрации полимерной матрицы. Мы считаем, что данный провал произошёл в результате неточности в процессе создания образца (взвешивание, синтез). Это очевидно, т.к. при концентрации полимерной матрицы даже в 2 %, наблюдается PR = 15.2 %.

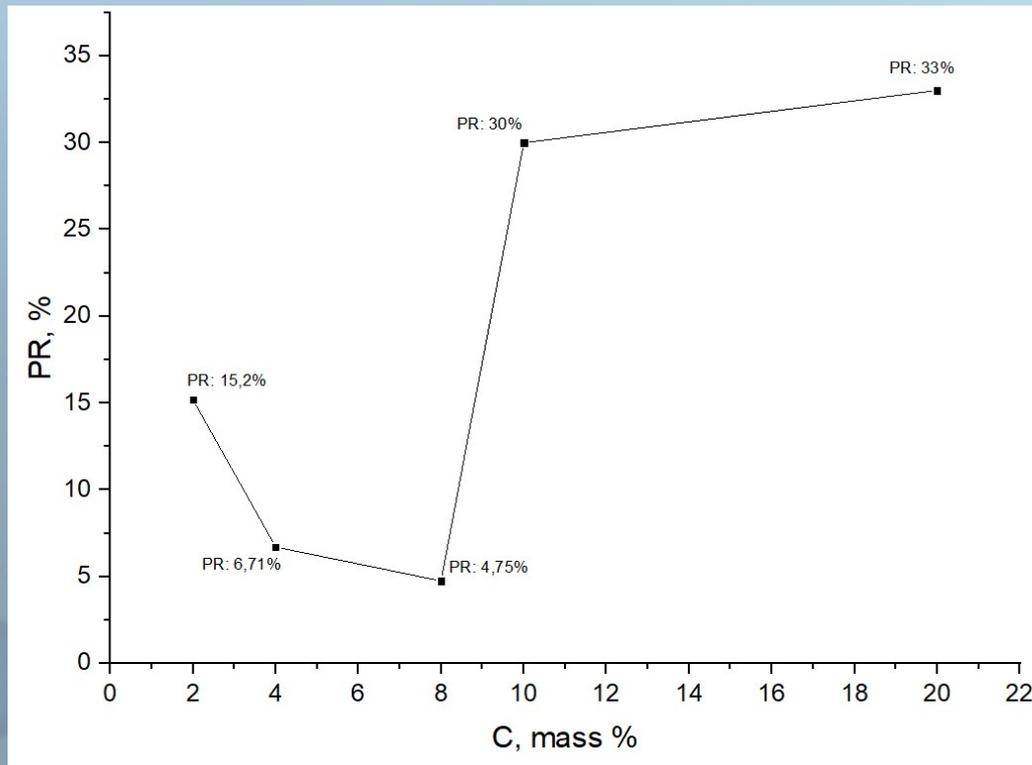


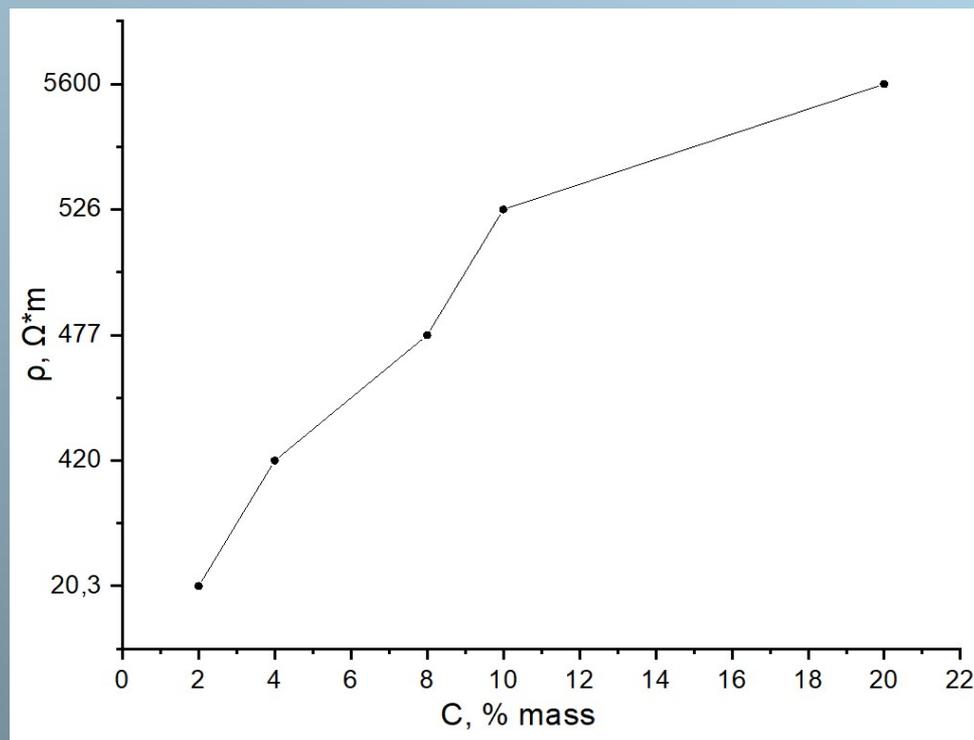
Рис. 12. Пьезорезистивность PR для 5-ти образцов.

## Удельное сопротивление $\rho$

- Удельное сопротивление  $\rho$  ( $\Omega \cdot m$ ) (рис. 13) было рассчитано по измеренным параметрам композитов.

На рисунке 13 по оси  $y = \rho$ . По оси  $x = C$ , (MP + Sil).

- Размер одного образца (в среднем) – диаметром 12 мм, высотой 2 мм.



### Состав композита

80%LSMO/ 10%MP/ 10%Sil

90%LSMO/ 5%MP/ 5%Sil

92%LSMO/ 4%MP/ 4%Sil

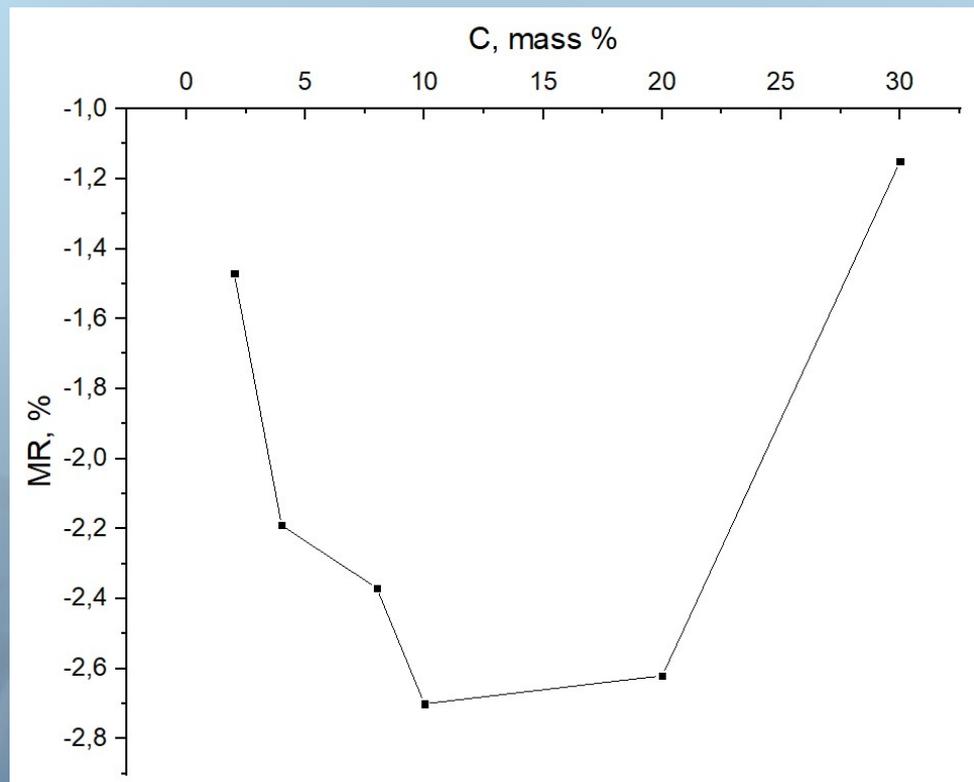
96%LSMO/ 2%MP/ 2%Sil

98%LSMO/ 1%MP/ 1%Sil

Рис. 13. Удельное сопротивление  $\rho$  ( $\Omega \cdot m$ ) композитов LSMO/ MP/ Sil

## Магниторезистивность MR серии LSMO/ MP/ Sil

- Магниторезистивность **MR** для 5-ти образцов (рис. 14).  
На рисунке 14 по оси  $y = \mathbf{MR}$ , по оси  $x = \mathbf{C}$ , (MP + Sil).
- Магниторезистивность **MR** композитов не превышает **2.7 %**.



### Состав композита

80%LSMO/ 10%MP/ 10%Sil

90%LSMO/ 5%MP/ 5%Sil

92%LSMO/ 4%MP/ 4%Sil

96%LSMO/ 2%MP/ 2%Sil

98%LSMO/ 1%MP/ 1%Sil

Рис. 14. Магниторезистивность MR серии LSMO/ MP/ Sil

## Выводы

1. Был синтезирован ряд композитов по формулам: **LSMO/MP/Sil** и  **$\alpha$ -Fe/MP/Sil**.
2. Изучено электрическое сопротивление **R** ( $\Omega$ ) композитов. Рассчитаны по формулам значения **пьезорезистивности PR** (%), **магниторезистивности MR** (%) и **удельного сопротивления  $\rho$**  ( $\Omega \cdot m$ ).
3. Микроструктура композитов показывает полное окутывание полимерной матрицей частиц металлов **LSMO** и  **$\alpha$ -Fe**.
4. Значения **PR** показывают обе серии образцов:  
Серия **LSMO/MP/Sil**, значения **PR** от 4.75% до 33%.  
Серия  **$\alpha$ -Fe/MP/Sil**, значения **PR** от 65.1% до 93%.
5. Значения **MR** показывает серия с **LSMO/MP/Sil**:  
Серия **LSMO/MP/Sil**, значения **MR** от 1.47 % до 2.7 %.  
Определить **MR** у серии  **$\alpha$ -Fe/MP/Sil** не получилось, **R** не выше 75  $\Omega$ .
6. Заметим, что даже при небольшой концентрации полимерной матрицы, композиты обеих серий (**LSMO/MP/Sil** и  **$\alpha$ -Fe/MP/Sil**) показывают изменение **PR**.

# Литература

- [1] <http://www.intercharm.net/digest/index.phtml?id=1013> , парфюмерно-косметический портал, статья, В.Г.Никольский (зав. Лабор. физико-химии высокодисперсных материалов ИХФ РАН), И.А.Красоткина (ст. науч. сотрудник ИХФ РАН, гл. спец. ООО «НК-Промышленные»), В.В.Тушинский (Ген. директор ООО «НК-Промышленные технологии»).
- [2] Брацыхин Е.А, Шульгина Э.С. Технология пластических масс: Учебное пособие для техникумов. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982 – 328с., ил.
- [3] ООО «АБРО Индастрис» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.abro-ind.ru/catalog/auto/germetiki/germetiki-sub/item-14827/?sphrase\\_id=61015](https://www.abro-ind.ru/catalog/auto/germetiki/germetiki-sub/item-14827/?sphrase_id=61015), свободный – (2020).
- [4] Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. Акад. В.М. Бузника. –Томск: Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.
- [5] Y.V. Kabirov, A.S. Bogatin, E.N. Sidorenko, M.V. Belokobylsky, A.S. Mikheikin, A.O. Letovaltsev, A.L. Bulanova, N.V. Prutsakova. Piezoresistance and magnetoresistance of composites based on manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Letters on Materials, том 9, выпуск 2, p. 223-227, 2019, <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-223-227>

**Спасибо за внимание!**

