06

Магниторезистивность композитов на основе манганита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и оксидов NiO, TiO_2

© А.А. Утоплов[1], Н.В. Пруцакова[2], Е.В. Чебанова[2], А.В. Назаренко[3], А.Г. Рудская[1], А.О. Летовальцев[1], Ю.В. Кабиров[1]

[1] Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
[2] Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия
[3] Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: salv62@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 мая 2025 г.
В окончательной редакции 21 июля 2025 г.
Принято к публикации 9 августа 2025 г.

Исследованы магниторезистивные свойства керамических композитов на основе ферромагнетика $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и оксидов никеля, титана с различным соотношением компонентов. Для изготовления композитов использованы два способа: прокаливание составов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ в смеси с дисперсными порошками титана и никеля и $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ в смеси с оксидами этих металлов при температуре 1150 °C. Для составов 98 % $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/2 % TiO_2 и 88 % $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/12 % NiO (mass%) отрицательная магниторезистивность достигает 7.5 % в постоянном магнитном поле 15 kOe при комнатной температуре.

Ключевые слова: ферромагнетик, оксиды, манганит, композит, спин-зависимое туннелирование, отрицательная магниторезистивность.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.21.61530.20374

Эффекты спин-зависимого туннелирования электронов в слабых постоянных магнитных полях исследуются уже длительное время и для сверхрешеток ферромагнитных металлов имеют практическое применение [1,2]. Представляет интерес изучение магниторезистивных возможностей керамических составов ферромагнетик–неферромагнетик, где спин-зависимое туннелирование обычно проявляется вблизи так называемого порога перколяции или порога протекания [3]. Для описания проводимости в этом случае используется модель Слончевски [4]. При таких условиях существует наилучшая возможность для формирования многочисленных туннельных барьеров (иначе говоря, магнитных туннельных контактов) [5]. В качестве ферромагнитного компонента возможно использование как ферромагнитных *d*-металлов, так и манганитов [3,5–10]. Для приготовления магниторезистивных композитов в основном описаны методики вакуумного распыления *d*-металлов или ферромагнитного манганита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) в виде тонких слоев [3,5].

В работах [6,7] в отличие от [3,5] описаны технология изготовления и магниторезистивные свойства композитных составов на основе LSMO, где вторым компонентом являлся оксид германия или оксид меди. В первом случае синтез LSMO проходит непосредственно в смеси с оксидом германия в атмосфере при температуре около 1100 °C. В работе [7] исходные составы перед термической обработкой при температуре ~ 1000 °C представляли собой смесь заранее синтезированного LSMO и дисперсной меди. При таком способе изготовления происходит „окутывание“ кристаллитов LSMO оксидами меди, что позволяет достигать в полученной керамике значения отрицательной магниторезистивности (MR) около 7 % при комнатной температуре в постоянном магнитном поле 15 kOe.

Целью настоящей работы является установление связи между величиной магниторезистивности и составом, а также методом изготовления композитов на основе ферромагнетика LSMO с оксидами TiO_2 и NiO.

В настоящей работе с использованием технологии изготовления композитов с различным соотношением компонентов впервые применялись дисперсные порошки металлов титана (ГОСТ ТУ 14-22-57–92) и никеля (ГОСТ 9722–97) с размером частиц до 100 μm и синтезированный манганит LSMO. Для сравнения также были синтезированы составы на основе LSMO и оксида титана TiO_2 (ГОСТ ТУ 6-09-3811–79) в фазе рутила и оксида никеля NiO (ГОСТ ТУ 6-09-4125–80). Доля ферромагнитной фазы LSMO составляла от 1 до 99 mass% в зависимости от соотношения компонентов. После гомогенизации и прессования под давлением 300 MPa образцы подвергались термической обработке в атмосфере при температуре 1150 °C в течение 3 h. Далее композиты были проанализированы с помощью рентгеновской дифракции методом полнопрофильного анализа (излучение CuK_α, $\lambda = 1.5406$ Å) для определения фазового состава. Микроструктура композитов была исследована с помощью растрового электронного микроскопа EVO 40 (Carl Zeiss, Германия). Электроды наносились с помощью реакции восстановления серебра из нитрата серебра при температуре 550 °C. Электрическое сопротивление было измерено с помощью двухэлектрод-

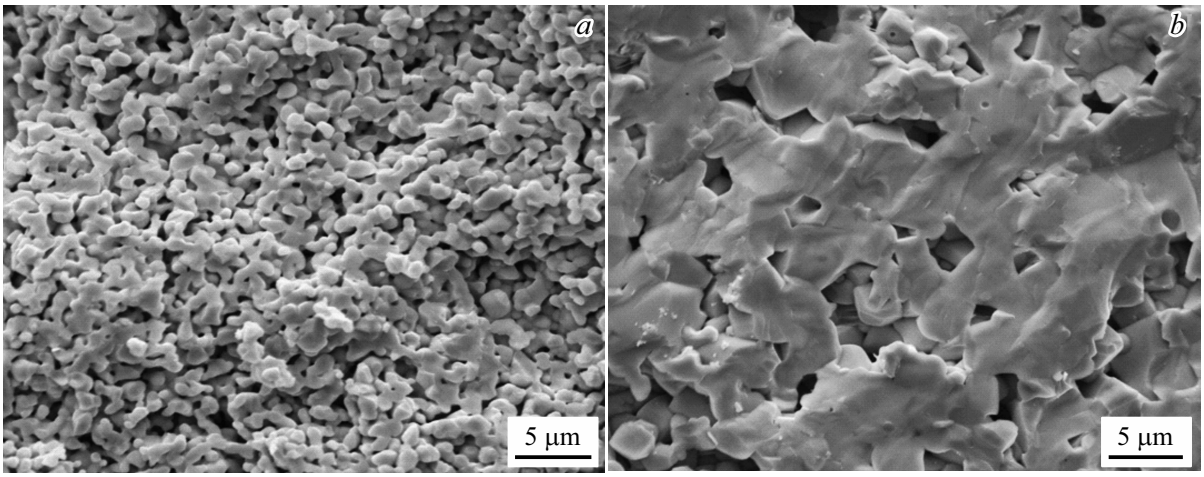

Рис. 1. *a* — микроструктура композита после термической обработки с исходным содержанием 90 % LSMO/10 % Ni; *b* — микроструктура композита после термической обработки с исходным содержанием 90 % LSMO/10 % NiO.

ного метода в постоянном магнитном поле до 15 kOe при комнатной температуре в схемах „ток вдоль поля“ и „ток поперек поля“, а в отсутствие магнитного поля — в диапазоне температур от комнатной до 180 °C.

Магниторезистивность рассчитывалась по формуле

$$\mathrm{MR} = [(R(H) - R(0))/R(0)] \cdot 100\,\%, \qquad (1)$$

где $R(0)$ — сопротивление образца без внешнего магнитного поля, $R(H)$ — сопротивление образца в магнитном поле.

В работах [8,9] описано влияние добавки оксида титана в фазе рутила к LSMO на магниторезистивные свойства композитов LSMO/TiO_2. Достигнутые значения MR для составов 98 % LSMO/2 % TiO_2 (mass%) составляют 20 % в магнитных полях напряженностью около 10 kOe при температуре 77 K [8,9]. При комнатной температуре приведенные авторами значения MR составили доли процента. Согласно данным по удельному сопротивлению составов LSMO/TiO_2 из работ [8,9], с увеличением содержания оксида титана более 2 mass% наблюдается резкий рост сопротивления, что может свидетельствовать о прохождении порога перколяции, однако авторы это не отмечают. В настоящей работе установлено прохождение порога перколяции в области содержания оксида титана, равного 2 mass%.

На рис. 1 показана характерная микроструктура двух исследуемых составов, различающихся технологией изготовления. Видно, что в первом случае (90 % LSMO/10 % Ni) наблюдается пористая структура, преимущественно состоящая из отдельных зерен с округлыми краями. В случае начального состава с исходным содержанием 90 % LSMO/10 % NiO картина существенно отличается от наблюдаемой для 90 % LSMO/10 % Ni (начальный состав). В нем скол проходил преимущественно по зернам, внутренняя структура которых выглядит однородной.

Средний размер агломератов LSMO, окруженных оксидом никеля, в первом случае составляет порядка 1 μm, а во втором — 10 μm. Отметим, что близкая картина различий микроструктуры наблюдается для исходных составов LSMO/Ni, LSMO/NiO, LSMO/Ti и LSMO/TiO_2 в широком диапазоне содержания оксидов титана и никеля.

Согласно рентгеноструктурным данным, для композитов LSMO/TiO_2, NiO во всей исследованной области содержания оксидов титана и никеля не наблюдается изменений параметров ячейки LSMO, которые могли бы свидетельствовать о внедрении атомов титана или никеля в структуру LSMO. При этом оценка относительного изменения средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанных по формуле Шеррера, показывает влияние начального состава композита (до термической обработки) на них. В композитах с начальным составом LSMO/Ti с увеличением содержания титана от 1 до 4 mass% наблюдается уменьшение размеров ОКР на $\sim 20\,\%$ (от 267 до 218 Å). В композитах начального состава LSMO/Ni с увеличением начального содержания никеля от 2 до 15 mass% наблюдается уменьшение размеров ОКР примерно на 30 % (от 320 до 213 Å). В композитах начального состава LSMO/(NiO или TiO_2) с увеличением содержания оксидов от 1 до 15 mass% размеры ОКР изменяются слабо: от 283 до 267 Å (на 9 %). Такое дробление ОКР, вероятно, отражается на микроструктуре, что в свою очередь оказывает влияние на характер зависимости магниторезистивности от содержания оксидов титана или никеля для двух вариантов приготовления композитов.

Согласно полученным результатам, составы с малым содержанием оксида титана ($\leqslant$ 2 mass%) и оксида никеля ($\leqslant$ 12 mass%) находятся вдали от перехода по соотношению компонентов металл–диэлектрик при комнатной температуре.

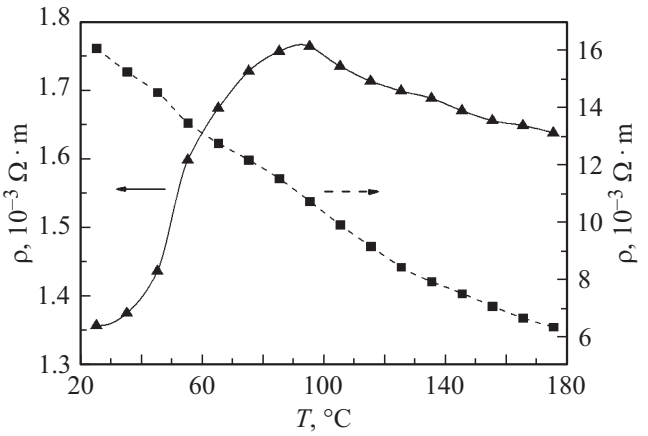

Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления композита 98 % LSMO/2 % TiO_2 (треугольники) и 97 % LSMO/3 % TiO_2 (квадраты) от температуры без воздействия внешнего магнитного поля.

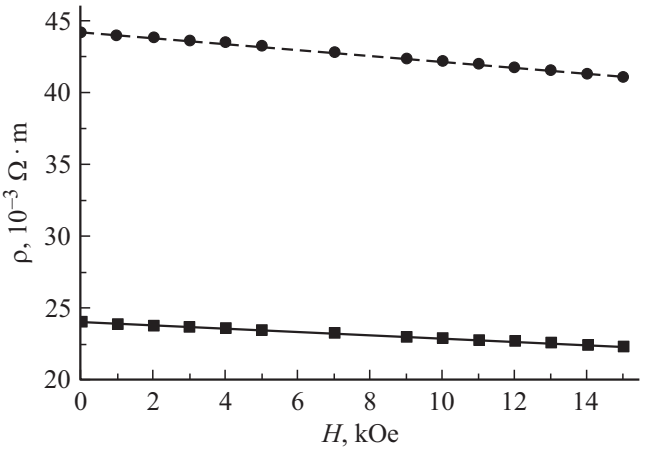

Рис. 3. Зависимости удельного сопротивления композитов 98 % LSMO/2 % TiO_2 (кружки) и 88 % LSMO/12 % NiO (квадраты) от напряженности постоянного магнитного поля при комнатной температуре.

Для демонстрации температурного фазового перехода ферромагнитный металл–парамагнитный диэлектрик на рис. 2 для примера представлены результаты зависимости удельного сопротивления от температуры для состава 98 % LSMO/2 % TiO_2. Как видно из экспериментальной зависимости, при увеличении содержания оксида TiO_2 выше 2 mass% наблюдается смена типа проводимости композита с металлического на полупроводниковый с энергией активации от 0.20 до 0.75 eV. Для оксида никеля такая зависимость наблюдается выше 12 mass%. Эти данные позволяют утверждать, что составы с соотношением компонентов 98 % LSMO/2 % TiO_2 и 88 % LSMO/12 % NiO находятся вблизи порога перколяции.

Зависимости удельного электрического сопротивления от напряженности магнитного поля для составов вблизи порога протекания при комнатной температуре показаны на рис. 3.

Следует отметить, что в проведенных экспериментах отсутствует насыщение магниторезистивности до значения напряженности магнитного поля 15 kOe, а зависимость магниторезистивности от напряженности магнитного поля имеет линейный характер, что удобно использовать в датчиках постоянного магнитного поля. Особенности магниторезистивности составов в зависимости от содержания металлов и их оксидов для двух способов получения представлены на рис. 4.

Следует отметить более резко меняющуюся зависимость магниторезистивности от содержания оксидов в случае, если начальные составы содержат оксиды металлов никеля и титана, по сравнению с зависимостями для составов, где начальными компонентами являются дисперсные металлы.

Таким образом, в составах 98 % LSMO/2 % TiO_2 и 88 % LSMO/12 % NiO, приготовленных по оригинальной технологии, уменьшение электрического сопротивления в постоянном магнитном поле является несобственным эффектом магниторезистивности, связанным со спин-

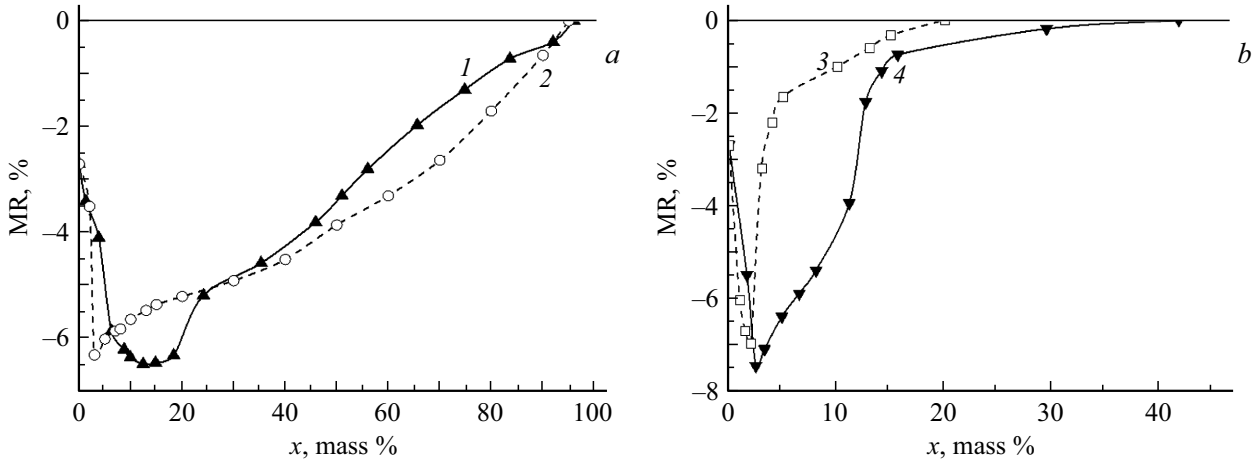

Рис. 4. Зависимости магниторезистивности различных составов после синтеза от содержания металлов и их оксидов x. *a*) *1* — начальный состав LSMO/Ni, *2* — LSMO/NiO; *b*) *3* — начальный состав LSMO/Ti, *4* — LSMO/TiO_2.

зависимым межгранульным туннелированием носителей заряда в постоянном магнитном поле. Пригодная для практического применения керамика состава 98 % LSMO/2 % TiO_2 и 88 % LSMO/12 % NiO имеет при комнатной температуре изотропную магниторезистивность до 7.5 % и несколько расширенную область высоких значений магниторезистивности вблизи концентраций компонентов в области перколяции. Отметим, что в [9] авторы в отличие от настоящей работы не обнаружили магниторезистивности составов LSMO/TiO_2 при комнатной температуре.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.Ю. Тополову за помощь в обсуждении результатов работы.

Финансирование работы

Микроструктура сколов керамик исследована в ЦКП ЮНЦ РАН (№ 501994) в рамках работ по выполнению государственного задания ЮНЦ РАН № 125011400232-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, Phys. Rev. Lett., **61** (21), 2472 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2472

[2] O. Vitayaya, P.Z.Z. Nehan, D.R. Munazat, M.T.E. Marawan, B. Kurniawan, RSC Adv., **14**, 18617 (2024). DOI: 10.1039/d4ra01989j

[3] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней, *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах* (Бином, М., 2012), с. 76, 212–234.

[4] J.C. Slonczewski, Phys. Rev. B, **39** (10), 6995 (1989). DOI: 10.1103/PhysRevB.39.6995

[5] Н.В. Волков, УФН, **182** (3), 263 (2012). DOI: 10.3367/UFNr.0182.201203b.0263 [N.V. Volkov, Phys. Usp., **55** (3), 250 (2012). DOI: 10.3367/UFNe.0182.201203b.0263].

[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). [Yu.V. Kabirov, V.G. Gavrilyachenko, A.S. Bogatin, N.V. Lyanguzov, T.V. Gavrilyachenko, B.S. Medvedev, Tech. Phys. Lett., **42** (3), 278 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016030214].

[7] А.А. Утоплов, Н.В. Пруцакова, А.Г. Рудская, А.В. Назаренко, М.В. Белокобыльский, Ю.В. Кабиров, Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, **16**, 307 (2024). DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.307

[8] P. Kameli, H. Salamati, M. Eshraghi, M.R. Mohammadizadeh, J. Appl. Phys., **98** (10), 043908 (2005). DOI: 10.1063/1.2032614

[9] A. Gaur, G.D. Varma, H.K. Singh, J. Phys. D, **39**, 3531 (2006). DOI: 10.1088/0022-3727/39/16/002

[10] A. Gaur, G.D. Varma, Solid State Commun., **139**, 310 (2006). DOI: 10.1016/j.ssc.2006.05.018