

04,03

Увеличение положительной магниторезистивности в композитах графит/металл

© А.А. Утоплов¹, А.О. Летовальцев¹, Li Zhengyou¹, Е.В. Чебанова², А.В. Назаренко³,
Н.В. Пруцакова², А.Г. Рудская¹, Ю.В. Кабиров^{1,¶}

¹ Южный федеральный университет, физический факультет,
Ростов-на-Дону, Россия

² Донской государственный технический университет,
Ростов-на-Дону, Россия

³ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
Ростов-на-Дону, Россия

¶ E-mail: salv62@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 марта 2026 г.

В окончательной редакции 14 мая 2026 г.

Принята к публикации 19 мая 2026 г.

Изготовлены композиты графит–металл с соотношением компонентов $(100 - x)C/xMe$, ($x = 5-70 \text{ mass.}\%$), где C — натуральный графит ГЛ-1, а Me — дисперсные порошки металлов меди, алюминия, цинка. Исследованы их магниторезистивные свойства в постоянном магнитном поле от 0 до 13 кОе. Показано, что при комнатной температуре магниторезистивность композитов составов 90 % C/10 % Cu и 75 % C/25 % Al достигает 15 %, а для состава 70 % C/30 % Zn — 18 %. Увеличение положительной магниторезистивности по сравнению с чистым графитом для составов графит/металл, кроме влияния сил Лоренца, скорее всего, связано с диамагнетизмом графита. Выявлено уменьшение положительной магниторезистивности с увеличением температуры от 20 до 98 °С.

Ключевые слова: графит, композиты, положительная магниторезистивность, диамагнетизм.

DOI: 10.61011/FTT.2026.05.63442.9284

1. Введение

Графит представляет собой аллотропную форму углерода с упаковкой атомов в гексагональных сетках Бернала [1]. На сегодняшний день графит имеет широкое применение в технике, и является активно изучаемым соединением в силу таких свойств, как диамагнетизм, связанный с левитацией в магнитных полях, локальная сверхпроводимость с критической температурой 370 К, возможный ферромагнетизм в слабых магнитных полях [2–5]. С другой стороны, гранулированные магниторезистивные материалы на основе графита представляют собой композиты, которые могут проявлять как отрицательную магниторезистивность (negative magnetoresistance, NMR), так и положительную магниторезистивность (positive magnetoresistance, PMR) в постоянном магнитном поле [6–13]. Следует отметить, что отрицательная магниторезистивность в тончайших слоях металлов, гигантская магниторезистивность (GMR), нашла широкое применение в устройствах памяти [14,15].

Чистый графит может иметь положительную магниторезистивность до 7 % в магнитном поле напряженностью 13 кОе [6–12]. Учитывая значительный эффект в базовом материале, изучение PMR композитов на его основе является перспективным направлением для изучения возможностей создания составов с увеличенным значением положительной магниторезистивности. Причины проявления NMR или PMR в графите по мнению

авторов работ [6–8] связаны с размерами частиц: графит с малыми частицами (десятки нанометров) имеют отрицательную магниторезистивность, а с частицами более 5–20 μm имеют положительный магниторезистивный отклик.

Известно, что отрицательная магниторезистивность гранулированных составов ферромагнетик/неферромагнетик объясняется с позиций спин-зависимого транспорта носителей заряда, которая для композитных материалов наиболее ярко проявляется вблизи порога перколяции [16]. В то же время, эффект положительной магниторезистивности, который может иметь практическое значение при значительных величинах в полях до 13 кОе и более, особенно на основе такого распространенного вещества как графит, остается слабо изученным, несмотря на преимущества, например, такие как линейность зависимости магнитосопротивления от напряженности магнитного поля и отсутствие насыщения.

Интересно отметить, что эффект PMR, наблюдаемый в гетероструктурах $\text{Co/SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ при некоторых условиях авторы работы [17] А. Ферт и Де Тереза связали с инверсией магнитного момента электронов, туннелирующих через барьеры.

В работах [6–13] изучалась положительная магниторезистивность как чистого графита с различными размерами частиц, так и композитных составов графит (C)/ферромагнетик (Co, Fe, Ni, $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)). При комнатной температуре она достигала

15 % в магнитных полях до 15 кОе [13]. Физическими причинами, вызывающими эффект положительной магниторезистивности указывались силы Лоренца, действующие на электроны в постоянном магнитном поле и квантово-интерференционный эффект [6–12]. В работе [13] отмечается возможное влияние диамагнитных свойств графита на рассеяние поляризованных по спину носителей заряда, источником которых является LSMO, в магнитном поле. По-видимому, в этом случае внутренние диамагнитные поля частиц графита затрудняют транспорт носителей заряда, магнитные моменты которых ориентированы вдоль напряженности внешнего поля.

Следует отметить уменьшение диамагнитного отклика естественного графита в случае измельчения кристаллитов графита, или с увеличением температуры в области 200–400 К соответственно [1,4,18].

В работе [19] выявлены высокие значения положительной магниторезистивности в композитах 72 % C/28 % Полипропилен при температуре жидкого гелия. При этом указывается, что магниторезистивность таких композитов определяется частицами графита.

В работе [13] увеличение PMR в подобных композитах связывается с диамагнитными свойствами графита. В настоящей работе, чтобы отделить влияние ферромагнитных компонентов от вклада, связанного с диамагнетизмом графита, исследуются композиционные материалы типа графит/неферромагнитный металл. Отметим, что результаты исследования PMR в составах графит/неферромагнитный металл в научной литературе не представлены. Как отмечается в работах [9–12], причины проявления высоких значений PMR при комнатной температуре в составах графит/металл до конца неясны. Возникает вопрос: может ли диамагнетизм графита, приводящий к инверсии магнитного момента электронов, влиять на электрическое сопротивление композитов на основе графита в магнитном поле?

В качестве неферромагнитных металлов нами выбраны распространенные материалы: медь, цинк и алюминий. Диамагнитные свойства меди ($\chi = -0.086 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) и цинка ($\chi = -0.140 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) — значительно слабее, чем графита (среднее $\chi = -11.000 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$), алюминий-парамагнетик ($\chi = 0.600 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) [1,20].

Целью нашей работы являются изготовление композиционных материалов $(100 - x) \text{ C}/x \text{ Me}$, ($x=5-70 \text{ mass.}\%$; C — натуральный графит, Me — дисперсные порошки неферромагнитных металлов меди, алюминия, цинка) и исследование их магниторезистивных свойств.

2. Методика эксперимента

Для изготовления составов были использованы следующие компоненты: натуральный мелкочешуйчатый графит ГЛ-1 и дисперсные порошки металлов (алюминий

ПАП-1, медь ПМС-1, цинк ПЦ-2). Средний размер металлических частиц порошков составлял около $50 \mu\text{m}$.

После гомогенизации смесей в необходимой пропорции, составы прессовались под давлением 350 МПа в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 2.5–3 мм. Отметим, что при повышенных давлениях (вплоть до 1 ГПа) кристаллиты графита разрушались, а магниторезистивность таких композитов при заданной напряженности магнитного поля уменьшалась. При давлениях компактирования составов, меньших чем 350 МПа, прочность композитов оказывалась недостаточной для изучения их свойств или практического применения. Контроль структуры компонентов и изготовленных композитов проводился на дифрактометрах Bruker D2 Phaser и ДРОНЗ-М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Параметры решетки графитовой фазы были определены на основе полнопрофильного метода Ритвельда. Элементный анализ графита и составов проводился на спектрометре Bruker M4 Tornado. Магнитные свойства двух видов графита с различными размерами частиц были исследованы на вибрационном магнитометре Lake Shore VSM 7404. Микроструктура поверхности сколов образцов исследовалась конфокальным методом с помощью 3D-сканирующего лазерного ($\lambda = 408 \text{ nm}$) микроскопа Keyence VK-9700. При этом механической обработке сколы не подвергались. Фотографии были получены конфокальным методом. Электроды наносились на поверхности образцов методом восстановления серебряного состава на основе AgNO_3 при температуре 550°C в течение двух часов. Измерение сопротивления образцов проводилось по двухэлектродной схеме методом вольтметра-амперметра на постоянном токе в магнитном поле напряженностью от 0 до 13 кОе. Геометрия измерений — „ток вдоль поля“. Положительная магниторезистивность рассчитывалась по формуле:

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

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

Температурный коэффициент сопротивления составов (TCR) был рассчитан по формуле:

$$\alpha = (R(t) - R(0))/(R(0) \cdot \Delta t), \quad (2)$$

где $R(0)$ — начальное сопротивление при температуре 20°C , а $R(t)$ — сопротивление при температуре 180°C .

Температурный коэффициент магниторезистивности (TCMR) был рассчитан по формуле:

$$\beta = (MR(t) - MR(0))/(MR(0) \cdot \Delta t), \quad (3)$$

где $MR(0)$ — величина магниторезистивности при 20°C , $MR(t)$ — магниторезистивность при температуре 98°C .

3. Результаты исследований и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ (рис. 1) показал, что использованный для приготовления композитов графит является гексагональным с пространственной группой симметрии $P6_3/mmc$, параметрами ячейки: $a = 2.663663 \text{ \AA}$, $c = 6.716 \text{ \AA}$. Однако рентгенофлуоресцентный элементный анализ исходного графита ГЛ-1 выявил присутствие примесей кремния, калия и железа. Зольность графита после отжига при 1100°C в течение шести часов составила около 3 % массовых. Основными кристаллическими фазами золы явились кварц SiO_2 , и гематит Fe_2O_3 .

Микроструктура компактированного образца чистого графита приведена на рис. 2. На микрофотографии скола образца заметно хаотичное расположение кристаллитов. При этом имеется несколько типов зерен, различающихся по форме и размеру. Крупная фракция имеет размер около $100 \mu\text{m}$ и окружена мелкими частицами со средним размером $30 \mu\text{m}$.

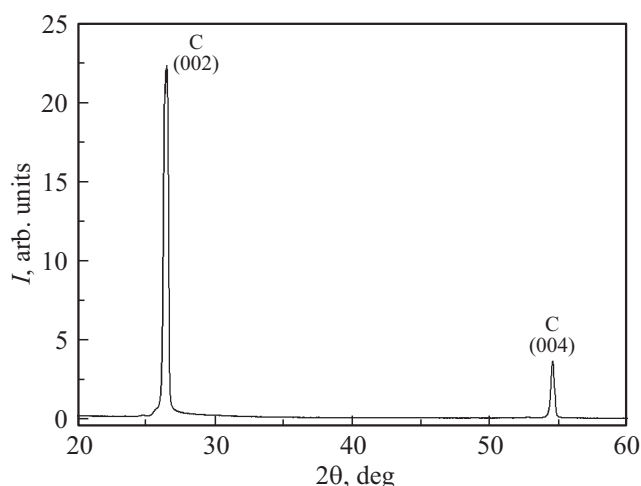


Рис. 1. Фрагмент дифракционной картины графита ГЛ-1.

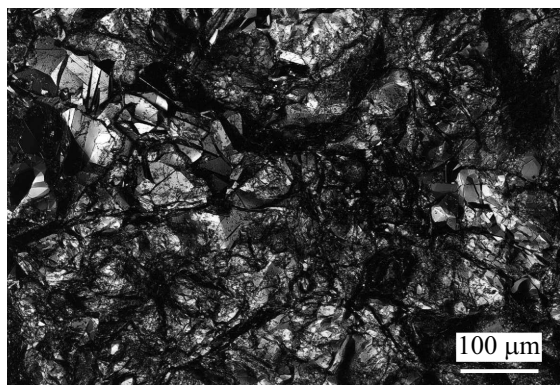


Рис. 2. Микрофотография скола компактированного образца из графита ГЛ-1.

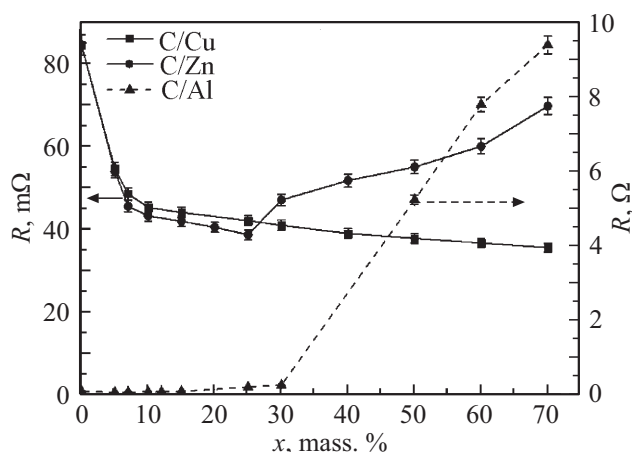


Рис. 3. Зависимость электрического сопротивления композитов графит/металл от массового содержания металлов.

Для всех образцов, согласно микрофотографическим исследованиям, можно отметить наличие слоистого строения, связанного с укладкой чешуек графита при прессовании.

Рентгенофазовый анализ дисперсного алюминия показал наличие оксидного окружения частиц вследствие пассивации алюминия. Однако на рентгенограммах исходных порошков меди и цинка не наблюдалось наличие их оксидов.

Усредненные зависимости электрического сопротивления для серий образцов графит/металл после термической обработки от содержания металлического компонента показаны на рис. 3. Электрическое сопротивление измерялось с относительной погрешностью 3 %.

Удельное электрическое сопротивление исходного графита и металлических частиц, входящих в состав композитов, различается приблизительно на четыре порядка, поэтому можно было ожидать от подобных составов эффектов перколяции [16]. Однако, как видно из зависимостей на рис. 3, эффект перколяции сглажен для всех составов, кроме составов графит/алюминий. Следует отметить, что для составов с цинком и алюминием наблюдается увеличение электрического сопротивления с увеличением содержания металла. Это связано с некоторым ростом содержания оксидных компонентов, что наблюдалось в ходе рентгендифракционных исследований. Так, после термообработки композитов с цинком (при нанесении электродов) в них обнаруживаются следы оксида цинка с содержанием порядка 5 % (рис. 4).

С помощью эффекта Зеебека определен преобладающий тип проводимости для каждого образца. Все изготовленные композиты, содержащие дисперсные металлы имеют n -тип проводимости. В проведенных экспериментах компактированный чистый естественный графит имеет металлический тип проводимости, что иногда наблюдается в графитах [1]. Температурные зависимости электрического сопротивления всех составов близки к линейным. Температурный коэффициент сопротивления

Таблица 1. Значения TCR изготовленных композитов

Состав	C	90 % C/5 % Cu — 30 % C/70 % Cu	90 % C/5 % Al — 30 % C/70 % Al	90 % C/5 % Zn — 30 % C/70 % Zn
TCR, 10^{-3} 1/K,	0.90	1.00–2.09	1.13–4.63	1.35–0.91

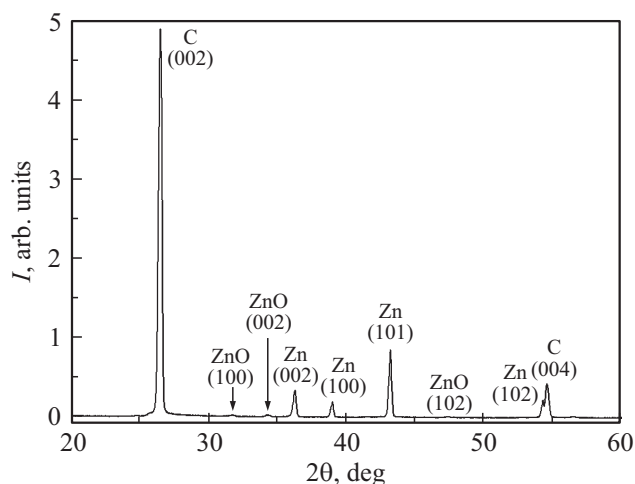


Рис. 4. Фрагмент дифракционной картины композита 50 % C/50 % Zn.

(TCR) для них в области от 20 до 90 °C имеет положительный знак (табл. 1).

Из таблицы видно, что для композита с цинком характерно некоторое понижение TCR, что может быть связано с пассивацией частиц цинка. Значения TCR для составов с содержанием металлов 70 % близки по порядку величины к TCR для чистых металлов [20]. Явлений, которые иногда существуют вблизи порога перколяции, таких, как смена знака TCR, в проведенных экспериментах не наблюдалось.

Для графита ГЛ-1 и такого же, но переработанного с целью уменьшения размеров частиц, проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния, (Coherent Scattering Region, CSR) согласно соотношению Селякова–Шеррера с помощью рентгеновской дифракции по отражениям (002) и (004). Для измельченного графита средний размер CSR составил 3.6 nm, а для использованного в нашей работе — 23.2 nm. Представляют интерес магнитные свойства двух видов графита с различными размерами частиц, показанные на рис. 5.

Можно отметить наличие ферромагнитной петли гистерезиса в области слабых полей до 2.5 kOe для двух графитовых образцов. Причиной ферромагнитного отклика может быть примесь железа в графите ГЛ-1. На существование ферромагнитных свойств также есть указания и в литературе (см., например, [3]).

Зависимости магниторезистивности составов C/Me, где Me — медь, алюминий, цинк, от содержания метал-

лического компонента имеют экстремальный характер и показаны на рис. 6.

Наиболее высокие величины положительной магниторезистивности 18.3 % достигаются в составе 70 % C/30 % Zn при комнатной температуре. Для составов 85 % C/15 % Cu и для 75 % C/25 % Al максимальное значение PMR в постоянном магнитном поле составляет 15 %. Указанные значения соотношений компонентов

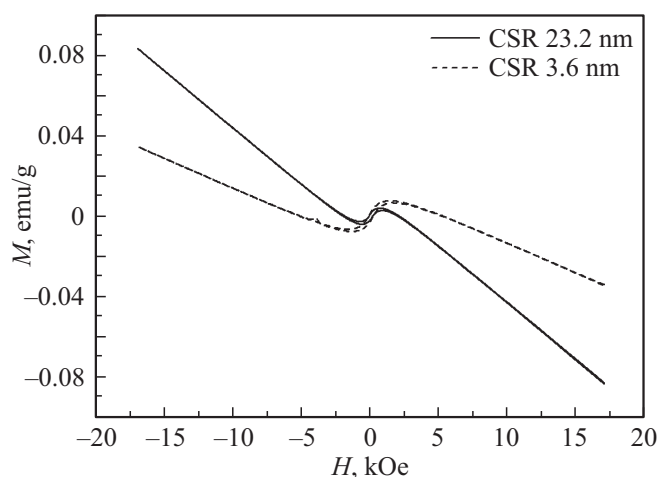


Рис. 5. Удельная намагниченность графита, использованного в нашей работе, и измельченного графита в зависимости от напряженности магнитного поля.

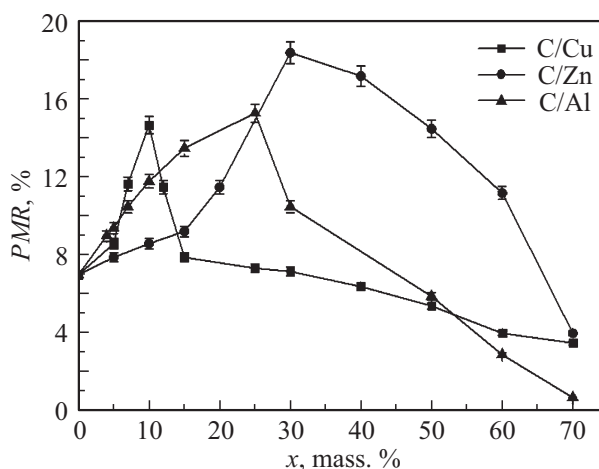


Рис. 6. Зависимость положительной магниторезистивности композитов графит/металл от массового (x) содержания дисперсных металлов в них в постоянном магнитном поле 13 kOe.

графит/металл коррелируют с зависимостями электрического сопротивления этих составов (рис. 2). Максимумы PMR соответствуют областям изломов зависимости электрического сопротивления образцов от содержания металлического компонента. Поэтому наличие максимума PMR для составов графит/металл можно связать с тем, что при таких соотношениях имеется наибольшее число контактов графит/металлические частицы. Следует отметить, что положение области перколяции зависит не только от соотношения компонентов, но и от размеров и формы. Для объяснения увеличения эффекта положительной магниторезистивности в составах графит/металл, можно предположить следующее. В магнитном поле в неферромагнитной среде имеются два типа носителей, различающихся по направлению магнитного момента: вдоль напряженности поля и против нее. За счет диамагнетизма кристаллитов графита, транспорт электронов в них с ориентацией магнитного момента вдоль напряженности внешнего магнитного поля затруднен. Такие носители заряда испытывают большее рассеяние, чем ориентированные против поля, имеющие преимущество при прохождении через частицы графита.

Зависимость магниторезистивности от напряженности магнитного поля для всех составов показывает отсутствие насыщения до 13 кОе. На рис. 7 показаны зависимости PMR для лучших составов 70 % C/30 % Zn, 85 % C/15 % Cu и для 75 % C/25 % Al от напряженности магнитного поля при комнатной температуре. Линейность зависимостей на рис. 7 можно объяснить с тем, что диамагнитный отклик графита прямо пропорционален напряженности внешнего магнитного поля [21]:

$$M = \chi H, \quad (4)$$

где M — намагниченность графита, H — напряженность внешнего поля, χ — магнитная восприимчивость.

Нелинейный участок зависимостей PMR от напряженности поля от 0 до 2.5 кОе можно объяснить совместны-

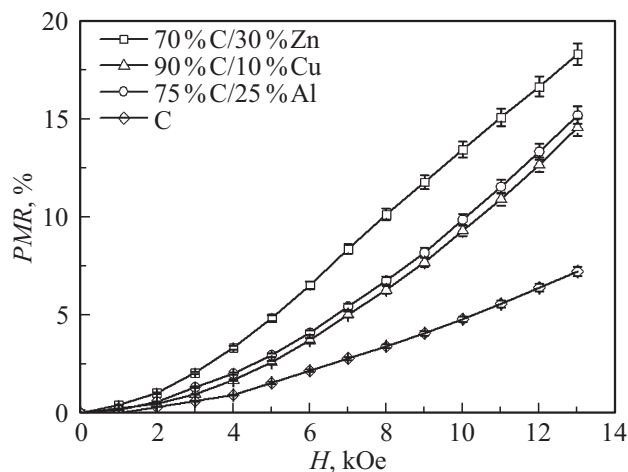


Рис. 7. Зависимость PMR от напряженности постоянного магнитного поля для указанных составов.

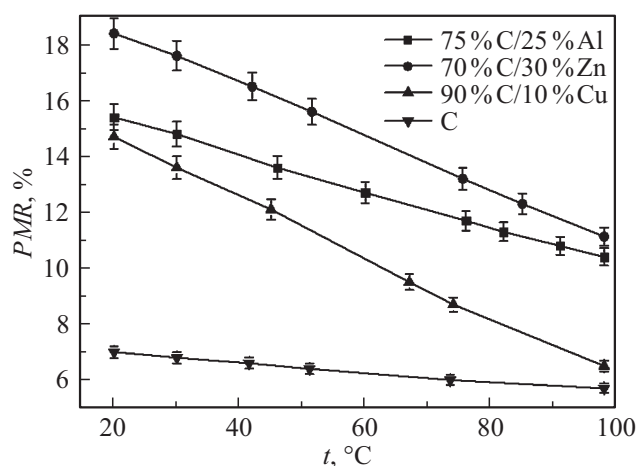


Рис. 8. Температурная зависимость PMR для указанных соотношений компонентов.

ми влиянием сил Лоренца и спин-зависимым транспортом электронов, который наблюдается в гранулированных составах ферромагнетик/неферромагнетик [16].

В области напряженности магнитного поля от 0 до 2.5 кОе для лучших составов PMR растет нелинейно, для 70 % C/30 % Zn:

$$PMR \propto 1.4 \cdot H^{1.45} \quad (5)$$

В случае же воздействия только сил Лоренца, $PMR(H)$ имела бы квадратичную зависимость от напряженности магнитного поля. На этот факт несовпадения характера экспериментальной зависимости PMR от H с лоренцевской зависимостью, указывают авторы работ [9–12], не привлекающие для объяснения ситуации ни ферромагнитные, ни диамагнитные свойства графита.

Таким образом, зависимости положительной магниторезистивности для наших составов в области слабых полей отражают сумму трех факторов, влияющих противоположно на транспорт носителей заряда: сил Лоренца, спин-зависимого рассеяния электронов и диамагнитного отклика графита.

Изготовленные композитные составы показывают наличие анизотропии при вращении образца в магнитном поле. При этом PMR уменьшается в 2.5 раза при расположении образца „ток поперек поля“.

В настоящей работе было изучено поведение положительной магниторезистивности в зависимости от температуры в диапазоне от 20 до 98 °C, (рис. 8). Учитывая почти линейное некоторое уменьшение диамагнитных свойств графита при повышении температуры в указанном интервале, отмеченное в работах [4,18], представленные зависимости на рис. 8 можно связать с этим эффектом.

Магниторезистивность композитов с содержанием меди, в отличие от других составов, значительно уменьшается с увеличением температуры. Это можно объяснить тем, что носители заряда испытывают все большее и

Таблица 2. Значения TCMR для ряда образцов и чистого графита

Состав	C	75 % C/25 % Al	70 % C/30 % Zn	90 % C/10 % Cu
TCMR, 10^{-3} 1/K,	–3.98	–4.08	–5.06	9.15

большее рассеяние на разделах границ гранул, неоднородностях и фонах, тогда как в других композитах, где присутствуют оксиды алюминия и цинка, есть и термическая активация носителей заряда. По всей видимости, из-за наличия термически активированных дополнительных носителей заряда в составах с содержанием оксидов уменьшение PMR идет медленнее. Для ряда образцов и графита, согласно выражению (3), определены температурные коэффициенты магниторезистивности (TCMR), которые представлены в табл. 2.

4. Заключение

Таким образом, исследована PMR для составов $(100 - x)C/xMe$, ($x = 5-70$ mass.%), где C — натуральный графит ГЛ-1, а Me — дисперсные порошки металлов меди, алюминия, цинка. Можно утверждать, что транспорт носителей заряда в приготовленных композитах при наличии магнитного поля существенно отличается от транспорта в условно чистом графите ГЛ-1, а также в отсутствии магнитного поля.

Показано значительное увеличение магниторезистивности в составах 75 % C/25 % Al, 70 % C/30 % Zn, 90 % C/10 % Cu до 18.3 % (для составов с цинком) при комнатной температуре в постоянном магнитном поле 13 кОе по сравнению с чистым графитом. В зависимости PMR от напряженности магнитного поля в интервале от 2.5 до 13 кОе, вероятно, отражается влияние нескольких факторов: сил Лоренца и диамагнитных свойств частиц графита.

В отличие от отрицательной магниторезистивности, где эффект обычно имеет насыщение в некоторой области напряженности магнитного поля, исследованная в нашей работе положительная магниторезистивность в композитах на основе графита не имеет насыщения до 13 кОе. Это открывает возможности для применения таких материалов в качестве датчиков сильных магнитных полей.

Следует отметить, что так как различие величин магниторезистивности для композитов графит/металл, где металл — дисперсные порошки металлов меди, алюминия, цинка, кроме соотношения компонентов, связано с наличием оксидной прослойки между металлическими частицами и графитом, появляющейся в процессе приготовления составов, представляет интерес дальнейшее изучение эффектов PMR в составах с графитом, где вторым компонентом является оксид или иной диэлектрик.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников ЮНЦ РАН за совместно проведенные исследования и обсуждение результатов.

Финансирование работы

Микроструктура композитов исследована с использованием оборудования ЦКП ЮНЦ РАН (<https://ckprf.ru/catalog/ckp/501994/>) в рамках государственного задания № 125011400232-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

Список литературы

- [1] А.Р. Уббеллоде, Ф.А. Льюис. Графит и его соединения. Мир, М. (1965). 256 с.
- [2] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. Материалы электронной техники. Высш. шк., М. (1986). 367 с.
- [3] Т.Л. Макарова. ФТП **38**, 6, 641 (2004).
- [4] M. Fudjimoto, M. Koshino. Phys. Rev. B **100**, 045405 (2019).
- [5] M. Stiller, P.B. Esquinazi, J.B. Quiquia, K.E. Precker. J. Low Temp. Phys. **191**, 105 (2018).
- [6] G. Mandal, V. Srinivas, V.V. Rao. J. Alloys Compd. **484**, 851 (2009).
- [7] X. Zhang, Q.Z. Xue, D.D. Zhu. Phys. Lett. A **320**, 471 (2004).
- [8] G. Mandal, V. Srinivas, V.V. Rao. Carbon **57**, 139 (2013).
- [9] Q.Z. Xue, X. Zhang, D.D. Zhu. Phys. B **334**, 216 (2003).
- [10] Q.Z. Xue, X. Zhang, D.D. Zhu. Phys. Lett. A **313**, 461 (2003).
- [11] Q.Z. Xue, X. Zhang, D.D. Zhu. JMMM **270**, 397 (2003).
- [12] X. Zhang, Q.Z. Xue, D.D. Zhu. Phys. Lett. A **320**, 471 (2004).
- [13] Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Н.В. Лянгузов, Т.В. Гавриляченко, А.А. Кленушкин. ФТТ **58**, 1263 (2016).
- [14] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas. Phys. Rev. Lett. **61**, 21, 2472 (1988).
- [15] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn. Phys. Rev. B **9**, 7, 4828 (1989).
- [16] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. Бином, М. (2012). 352 с.
- [17] J.-M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J.P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, A. Vaurés. Phys. Rev. Lett. **82**, 21, 4288 (1999).
- [18] А.С. Котосонов, С.В. Кувшинников, И.С. Володина. ФТТ **30**, 1370 (1988).

- [19] А.С. Котосонов, С.В. Кувшинников, И.А. Чмутин, В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко, Н.С. Ениколопан. Высокмолекулярные соединения **33**, 1746 (1991).
- [20] И.К. Кикоин. Таблицы физических величин. Атомиздат, М. (1976). 1008 с.
- [21] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.

Редактор А.Н. Смирнов