

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 5**

**ТВЕРЬ 2013**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики  
Тверского государственного технического университета

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-  
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Редакционная коллегия:**

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики  
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной  
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики  
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,  
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и  
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией  
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –  
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных  
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ  
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и  
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области  
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и  
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник  
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей  
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической  
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственный  
университет, 2013

УДК 537.312.8

## ОЦЕНКА ТУННЕЛЬНОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В КОМПОЗИТАХ МАНГАНИТ - ПММА

А.В. Васильев, А.А. Елисеев, Е.О. Анохин, Л.А. Трусов  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119991, Москва, Ленинские горы, 1  
a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru

**Аннотация:** Композиты манганит лантана-стронция - ПММА были получены горячим прессованием. Порошки манганитов были получены модифицированным золь-гель методом. Композиты показали два типа магнитосопротивления: туннельное, связанное со структурой композита и колоссальное, характерное для частиц манганитов. Представлена модель для оценки туннельного магнитосопротивления и рассчитаны параметры.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, магнитосопротивление, диэлектрические барьеры, туннелирование.

### 1. Введение

Магнитосопротивление (МС) туннельного типа (ТМС) было впервые описано в 1975 году [1] и сразу привлекло внимание ведущих ученых. Несколько позже, в 1993 году, было открыто колоссальное магнитосопротивление (КМС) в манганитах [2-4]. Основной характеристикой подобных материалов является величина магнитосопротивления, которую принято рассчитывать по формуле [5]

$$MR = (R_H - R_0) / R_H, \quad (1)$$

где  $R_H$  – электрическое сопротивление в приложенном магнитном поле,  $R_0$  – в отсутствии магнитного поля ( $MR$  чаще всего выражается в процентах). Если между проводящими частицами манганита имеются тонкие диэлектрические прослойки размером в единицы нанометров [6], то такой материал в дополнение обладает туннельным магнетосопротивлением. Значение ТМС можно увеличить за счет утолщения диэлектрических прослоек, но до определенного значения, при превышении которого невозможно протекание перколяционных токов. Наличие в композитах обеих вышеперечисленных эффектов одновременно может увеличить общую величину МС и расширить рабочую область температур от гелиевых до температуры Кюри ( $T_c$ ) [7-8]. Чаще всего в литературе описываются керамические образцы манганитов с прослойками из различных оксидов [9-10] и стеклокерамики [11-13]. Материалы с полимерной матрицей являются редкостью [14-16]. Очевидно, что магниторезистивные свойства таких композитов будет зависеть от морфологии частиц манганита и от объемной доли полимера, от которой зависит толщина диэлектрических прослоек между проводящими частицами. В настоящей работе изучается влияние каждого фактора на

величину МС для композитов с варьируемым содержанием полиметилметакрилата (ПММА).

## 2. Обсуждение результатов

Для получения частиц манганита использовался золь-гель метод с применением этиленгликоля в качестве полимерообразующего реагента [17]. Полученный, упариванием водных растворов солей лантана, марганца, стронция и этиленгликоля, гель подвергался предварительной термообработке для разложения органических компонентов и отжигу при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов. По данным рентгеновской дифракции был получен однофазный порошок LSMO с параметрами решетки  $a = 5,5021\text{\AA}$ ,  $c = 13,3532(1)\text{\AA}$ , что соответствует соотношению элементов в номинальной навеске  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  (см. рис. 1).

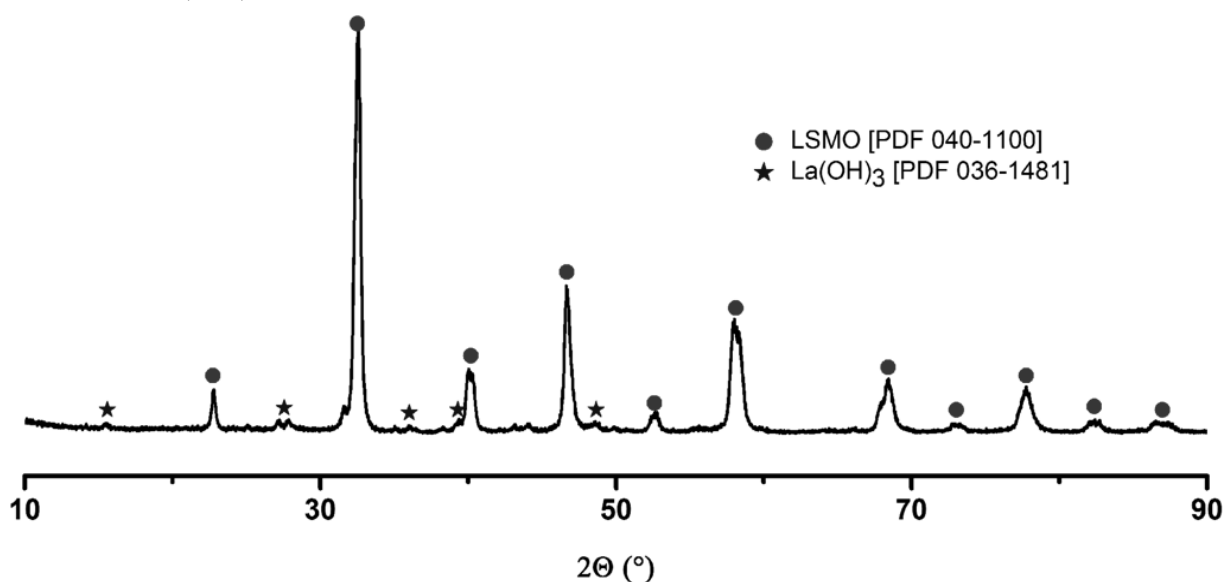


Рис. 1. Результаты РФА керамического образца манганита полученного отжигом при  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Методом магнитометрии установлено, что коэрцитивная сила составляет менее 100 Э, а намагниченность насыщения составляет  $33,2 \pm 0,9 \text{ A} \times \text{м}^2/\text{кг}$ , низкое значение последней связано с малым размером получаемых частиц,  $210 \pm 70 \text{ нм}$  по данным растровой электронной микроскопии. Температура ферромагнитного упорядочения составляет  $360 \pm 1 \text{ K}$ , что соответствует двум вариантам соотношения лантана к стронцию в манганите равным  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,42}\text{MnO}_3$  [18]. Однако LSMO с соотношением  $\text{La}/\text{Sr}$  0,58/0,42 является диэлектриком, в то время как полученный в настоящей работе компактированный порошок манганита и композиты на его основе проводят электрический ток. Для приготовления композитов с массовой долей LSMO 10–70% с шагом 10%,

образцы MP-1090 – MP-7030 соответственно, брались порошки манганита и полиметилметакрилата в необходимых соотношениях, тщательно перемешивались и прессовались при  $170^{\circ}\text{C}$  в таблетки под давлением  $300\text{ МПа}$  (см. рис. 2).

Измерения полевых зависимостей намагниченности композитов показали, что увеличение доли полимера в композите приводит к линейному уменьшению намагниченности.

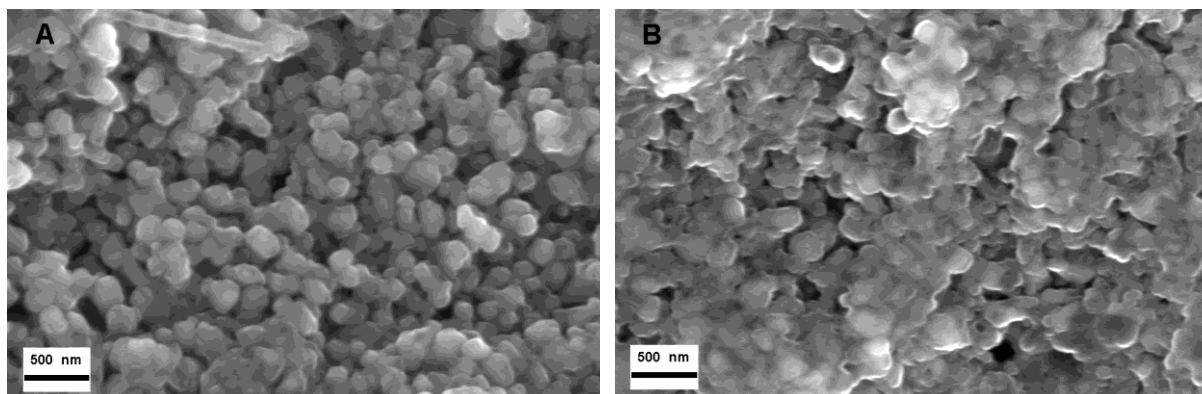


Рис. 2. Микрофотографии композитов LSMO - ПММА. А – соответствует содержанию ПММА 10 масс. % , В – 60 масс. % .

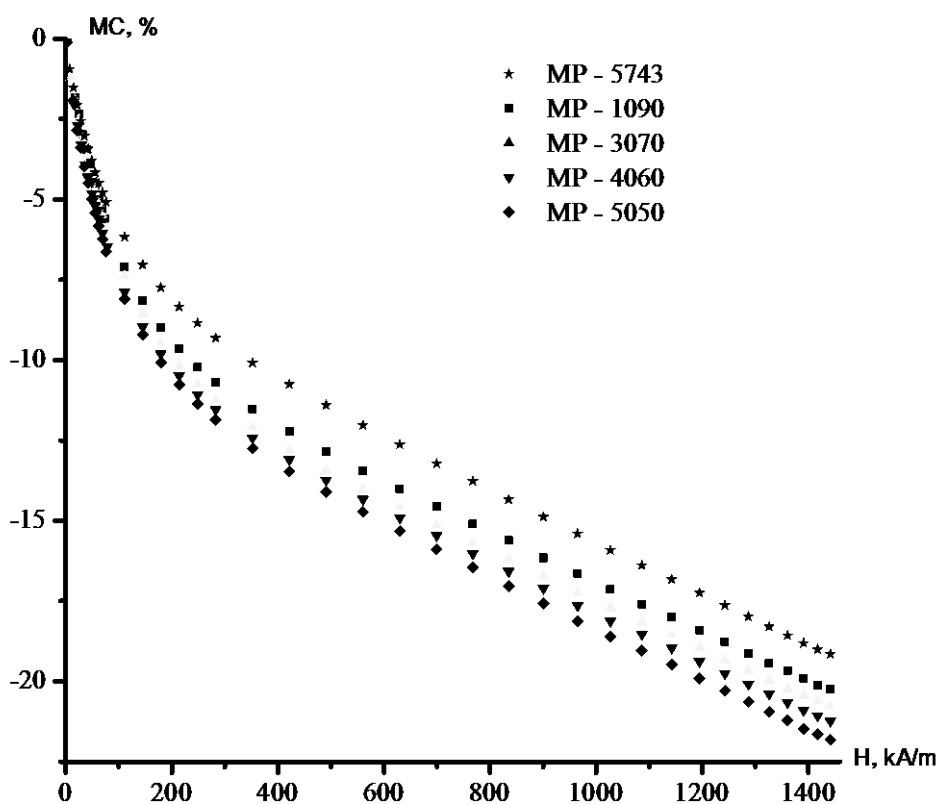


Рис. 3. Полевые зависимости магнитосопротивления.

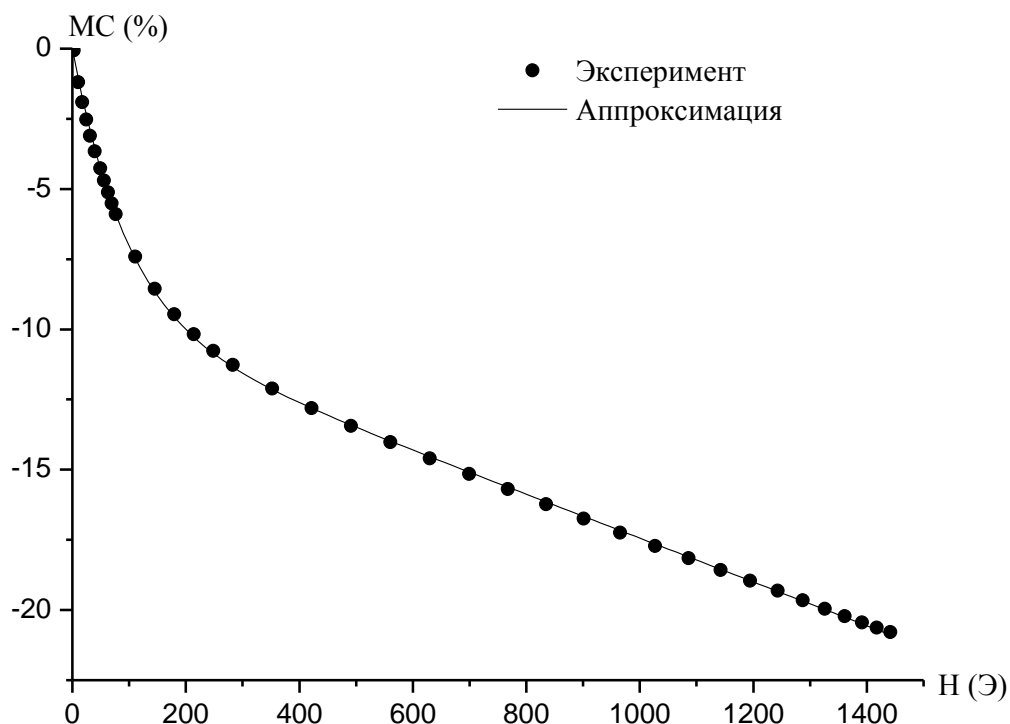


Рис 4. Полевая зависимость магнитосопротивления.

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что в случае образца с наименьшим содержанием ПММА происходит сначала «склеивание» отдельных частиц манганита, а затем, по мере увеличения доли полимера, наблюдается монотонное увеличение толщины полимерных прослоек, которое приводит к значительному снижению электрической проводимости. При содержании полимера в композите 70 масс. % образец оказывался непроводящим, что связано с достижением порога перколяции. В соответствии с моделями туннельного МС, увеличение толщины прослоек должно приводить к увеличению туннельного эффекта, а значит и общего магнитосопротивления. Данный эффект, в силу своей природы, более выражен при температуре 77 К (см. рис. 3). Стоит отметить, что высокополевые части полученных зависимостей имеют линейный вид, причем увеличение содержания полимера в образцах не приводит к изменению угла наклона этих прямых, а лишь сдвигает их в сторону больших (по модулю) значений магнитосопротивления, что говорит о высокой степени гомогенности частиц манганита в композитах.

Поскольку в образцах одновременно вносят вклад ТМС и КМС, то полевая зависимость МС должна быть описана как их сумма. ТМС зависит от вероятности туннелирования электрона через диэлектрический барьер [19]

$$P = \exp\left\{-\frac{2\pi}{h}d\sqrt{2m(E_b - E)}\right\}, \quad (2)$$

где  $d$  – толщина барьера, а  $E_b$  – отражает разориентацию магнитных доменов, которая зависит от величины приложенного магнитного поля. Эффект КМС имеет линейную зависимость от поля, поэтому для аппроксимации вклада данного эффекта может быть использована простая линейная функция:

$$MR = A \cdot H. \quad (3)$$

Суммирование уравнений дает

$$MR = A + B \cdot H + D \exp\{-H/C\} \quad (4)$$

где  $A, B, C, D$  – характеристические параметры,  $H$  – напряженность приложенного магнитного поля. Последняя функция хорошо описывает экспериментальные данные. Однако, количество подгоночных параметров может быть уменьшено если учесть их физическое значение. Так как кривая должна обязательно проходить через нулевую точку параметры  $A$  и  $D$  должны быть равны. Учитывая вышесказанное, выражение приобретает вид

$$MR = -A + B \cdot H + A \exp\{-H/C\}. \quad (5).$$

На рис. 4 показано, что экспериментальные данные мало отличаются от зависимости полученной их аппроксимацией. Использование уравнения (5) позволяет с высокой точностью определить характеристические параметры  $A, B, C, D$ , в частности параметр  $A$  соответствующий максимальному значению ТМС. В Таблице 1 представлены данные полученные при аппроксимации всех композитов.

Таблица 1. Параметры, полученные при аппроксимации полевых зависимостей магнитосопротивления.

ПММА (%)	$A$	$B$	$C$	$1/C$
10	0,0899	0,01073	0,00788	126,9
30	0,0968	0,01015	0,00777	128,7
40	0,0978	0,01125	0,00803	124,5
53	0,0100	0,01133	0,00827	120,9
57	0,0735	0,01096	0,00827	120,9

Из Таблицы 1 видно, что величина ТМС увеличивается с повышением содержания ПММА до 53%. Очевидно, что этот факт соответствует микроструктурным изменениям: увеличивается толщина диэлектрических барьеров, как следствие, увеличивается ТМС. Однако при превышении некоторой критической толщины вероятность туннелирования электронов резко падает, что приводит к заметному снижению МС. Поскольку порошки манганитов в образцах с различным

содержанием ПММА были идентичны, а как известно КМС характерно для самих кристаллитов манганита, то параметр В должен быть примерно одинаков во всех случаях. Параметр  $1/C$  характеризует чувствительность ТМС к приложенному магнитному полю. Этот параметр важен с практической точки зрения, поскольку характеризует магниточувствительность сенсора. Таким образом, нами были оценены вклады КМС и ТМС для композитов манганит лантана-стронция – ПММА. Величина ТМС увеличивается с повышением содержания ПММА в композите до 10%, дальнейшее повышение массовой доли ПММА приводит к ослаблению эффекта.

*Работа поддержана РФФИ (грант 12-08-01325-а) и грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-2613.2012.8).*

### Библиографический список:

1. **Julliere, M.** Tunneling between ferromagnetic films / M. Julliere // Physics Letters A. – 1975. – V. 54. – I. 3. – P. 225-226.
2. **Jin, S.** Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive  $La-Ca-Mn-O$  films / S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack et al. // Science. – 1994. – V. 264. – No. 5157. – P. 413-415.
3. **Helmolt, R.** Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$  ferromagnetic films / R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer // Physical Review Letters. – 1993. – V. 71. – I. 14. – P. 2331-2333.
4. **Chahara, K.** Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure / K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kozono // Applied Physics Letters. – 1993. – V. 63. – I. 14. – P. 1990-1992.
5. **Горбенко, О.Ю.** Магнетосопротивление манганитов в слабых магнитных полях и его применение / О.Ю. Горбенко, А.А. Босак // Сенсор. – 2002. – № 2. – С. 28-44.
6. **Sirena, M.** Metal/insulator manganite multilayers / M. Sirena, M. Granada, L.B. Steren, J. Guimpel // Physica B: Condensed Matter. – 2002. – V. 320. – I. 1-4. – P. 172-174.
7. **Vasil'ev, A.V.** Synthesis and properties of magnetoresistive  $(La, Sr)MnO_3$ -based glass-ceramic borate-matrix composites // A.V. Vasiliev, A.A. Eliseev, P.E. Kazin, Yu.D. Tret'yakov // Inorganic Materials. – 2011. – V. 47. – I. 6. – P. 670-673.
8. **Vasil'ev, A.V.** Magnetoresistive composites  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$  – PMMA / A.V. Vasil'ev, V.A. Vizgalov, L.A. Trusov et al. // Doklady Chemistry. – 2012. – V. 445. – I. 1. – P. 137-139.
9. **Lu, W.J.** Low-field magnetoresistance in  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3 / ZrO_2$  composite system / W.J. Lu, Y.P. Sun, X.B. Zhu et al. // Material Letters. – 2006. – V. 60. – I. 27. – P. 3207-3211.
10. **Gil, L.K.** Electrical transport properties of sintered granular manganite/insulator systems / L.K. Gil, E. Baca, O. Moran, C. Quinayas, G. Bolanos // Solid State Communications. – 2008. – V. 145. – I. 1-2. – P. 66-71.



11. **Zaitsev, D.D.** Preparation of a  $(La,Sr)MnO_{3-x}$  – based magnetoresistive composite from borate glass / D.D. Zaitsev, A.V. Vasil'ev, S.E. Kushnir et al. // *Doklady Chemistry*. – 2007. – V. 412. – I. 2. – P. 33-34.
12. **Müller, R.** *LaSr* – manganate powders and bulk material by crystallization of a glass / R. Müller, T. Eick, H. Steinmetz, E. Steinbeiß // *Journal of European Ceramic Society*. – 2001. – V. 21. – I. 10-22. – P. 1941-1944.
13. **Müller, R.** *LaSr*-manganate powders by crystallization of a borate glass / R. Müller, W. Schüppel, T. Eick // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – V. 217. – I. 1-3. – P. 155-158.
14. **Gil, L.K.** Influence of polyparaphenylene on the magnetotransport of manganite/polymer composites / L.K. Gil, E. Baca, O. Moran et al. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2008. – V. 403. – I. 10-11. – P. 1813-1818.
15. **Artale, C.** Electric and magnetic properties of PMMA/manganite composites / C. Artale, S. Fermepin, M. Forti et al. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2009. – V. 404. – I. 18. – P. 2760-2762.
16. **Gaur, A.** Improved magnetotransport in LCMO-polymer (PPS) composite / A. Gaur, G.D. Varma // *Solid State Communications*. – 2007. – V. 144. – I. 3-4. – P. 138-143.
17. **Dyakonov, V.** Magnetic, resonance and transport properties of nanopowder of  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  manganites / V. Dyakonov, A. Ślawska-Waniewska, N. Nedelko, E. Zubov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – V. 322. – I. 20. – P. 3072-3079.
18. **Tokura, Y.** Colossal magnetoresistive manganites / Y. Tokura, Y. Tomioka // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – V. 200. – I. 1-3. – P. 1-23.
19. **Tedrow, P.M.** Spin-dependent tunneling into ferromagnetic nickel / P.M. Tedrow, R. Meservey // *Physical Review Letters*. – 1971. – V. 26. – I. 4. – P. 192-195.