

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАНУ
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

НОВОХАЦЬКА АНАСТАСІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 53.096; 537.621.2

ДИСЕРТАЦІЯ
ВПЛИВ НАДЛИШКОВОГО МАРГАНЦЮ НА ФОРМУВАННЯ
СТРУКТУРИ І МАГНІТОРЕЗИСТІВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ЛЕГОВАНИХ МАНГАНІТІВ

01.04.07 – Фізика твердого тіла
Фізико-математичні науки (10 – Природничі науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А.О. Новохацька
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник **Акимов Геннадій Якович**, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Новохацька А.О. Вплив надлишкового марганцю на формування структури і магніторезистивних властивостей легованих манганітів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (10 – Природничі науки). – Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню еволюції структури і магнітотранспортних властивостей нанорозмірних порошкових і керамічних легованих манганітів, обумовлених вмістом надлишкового марганцю і температурою спікання.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з науковими програмами, сформульовані мета та задачі дослідження, визначені методи, об'єкт і предмет дослідження, вказані наукова новизна і практична цінність отриманих результатів, особистий внесок автора, а також наведені дані щодо апробації роботи і кількості публікацій та дані про структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** представлено аналітичний огляд літератури за темою дисертаційної роботи. В цьому розділі проведено аналіз літературних даних про явище магнітоопору та його класифікацію, зокрема про відкриття колосального магнітоопору (КМО) в легованих манганітах. Узагальнено та систематизовано відомості про основні властивості манганітів, а саме, взаємозв'язок між кристалічною, магнітною та електронною структурами в залежності від легуючого елемента Me і його концентрації x , вивчено фазові діаграми стану манганітів складів $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ і $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Розглянуто основи теорії подвійного обміну, за якою було пояснено виникнення феромагнітної металевої фази в манганітах та виявлено обмеженість її використання. Також проаналізовано відомості про вплив різних видів

нестехіометрії на магнітні та транспортні властивості манганітів. Розглянуто дослідження еволюції магнітних і транспортних властивостей легованих манганітів від наночастинки до об'ємного полікристала при варіюванні температури спікання. Проаналізовано різні феноменологічні моделі полярон-стрибкової провідності (Хундлі, Мотта, Еміна-Гольштейна) для опису температурної залежності електропровідності для легованих монокристалічних манганітів. Розглянуто основи твердо- та рідкофазного спікання для отримання кераміки із різною мікроструктурою.

В другому розділі представлено обґрунтування вибору об'єктів дослідження, представлено методи синтезу вихідних нанорозмірних порошків, температурні режими спікання для отримання керамічних зразків. Розглянуто методи, які використано для дослідження їх властивостей. Приведено основні конструкційні характеристики використовуваного обладнання. Надано опис принципу роботи магнітометру змінного струму за модуляційною методикою та електричної схеми чотирьохзондового методу вимірювань магнітних і резистивних властивостей досліджуваних зразків в температурному інтервалі 77-400 К і КМО ефекту в магнітному полі 5 кЕ.

В третьому розділі представлено результати дослідження фізичних властивостей нанорозмірних легованих манганітів з і без надлишкового марганцю. Проведено вивчення властивостей $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ манганіту з розмірами кристалітів від 6 до 170 нм. За даними аналізу результатів експериментальних даних вперше встановлено, що в манганітах з надлишком марганцю в 30 % ($x=0,3$) феромагнітна фаза виникає при розмірі кристалітів 10 ± 2 нм, об'ємна частка та магнітна однорідність якої збільшується зі зростанням частинок. Вперше визначено, що критичний розмір для переходу в однодомений стан відповідає кристалітам з розміром 70 нм.

Згідно результатам дослідження нанорозмірних легованих манганітів складів $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0$ і $0,2$), синтезованих при 600°C , вперше

встановлено, що наявність надлишкового марганцю ($x=0,2$) дозволяє отримати однофазний матеріал з розмірами кристалітів в два рази менше, ніж в манганітах без надлишку марганцю ($x=0$). Показано, що надлишковий марганець дрейфує в поверхневий шар і ускладнює рух до поверхні інших легованих катіонів, що сприяє рівномірному розподілу легуючих катіонів в об'ємі кристаліту і призводить до феромагнітного упорядкування в манганіті розміром ≥ 15 нм.

В четвертому розділі наведено результати дослідження еволюції формування мікроструктури та магнітних властивостей легованих манганітів в залежності від надлишкового марганцю при спіканні в широкому діапазоні температур 800-1500 °C. Вперше виявлено, що присутність надлишкового марганцю у манганітах у $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ сприяє формуванню кераміки вже при температурі спікання 1000 °C, і подальше збільшення температури спікання супроводжується рівномірним ростом зерна манганіту з виділенням надлишкового марганцю на границях кераміки у вигляді окремої фази. Така поведінка надлишкового марганцю призводить до появи магнітної неоднорідності і аномального гістерезису в цих зразках, обумовлених зменшенням концентрації Mn^{+4} в зерні манганіту аж до повного зникнення феромагнітного стану.

За результатами дослідження структури легованих манганітів складів $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, спечених при різних температурах, вперше виявлено, що наявність надлишкового марганцю ($x=0,2$) призводить до рівномірного зростання зерна та зміни механізму росту при температурах спікання вище 1200 °C, завдяки якому формується шарувата субструктура зерна і зберігається фазовий склад стехіометричної манганітової фази. Такі зміни мікроструктури супроводжуються однорідністю феромагнітних фаз та звуженням області фазового переходу по температурі за рахунок рівномірного розподілу легуючих елементів в шарах зерна.

В п'ятому розділі наведені результати досліджень магнітотранспортних властивостей манганітової кераміки без і з надлишковим марганцем при спіканні в діапазоні температур 800-1500 °С. Вперше показано, що наявність надлишкового марганцю в керамічних легованих манганітах призводить до зменшення вкладу різних процесів розсіювання на провідність, яке практично не залежить від розміру зерна зі збільшенням температури спікання, а пов'язано з механізмом зростання зерна і формуванням субструктури зерна. Формування цієї субструктури сприяє збільшенню об'ємної частки ФМ фази, магнітної однорідності, що призводить до стабілізації процесів релаксації носіїв заряду і відображається в зниженні питомого опору на 3-4 порядки і підвищенні ефекту КМО у 2-3 рази у порівнянні з керамікою з однорідною структурою зерна. Для пояснення отриманих результатів запропоновано якісну модель каналів провідності в легованих керамічних манганітах в залежності від мікроструктури зерна.

Ключові слова: манганіти, перовскіт, температура спікання, розмір зерна, колосальний магнітоопір, мікроструктура, температура Кюрі, магнітотransпорт.

ABSTRACT

Novokhatska A.O. - The effect of excess manganese on the formation of the structure and magnetoresistive properties of doped manganites. - Qualification scientific work as a manuscript.

Thesis for a Candidate's degree in Physical and Mathematical science on a specialty of 01.04.07 "Solid states physics" (10 – Natural science) – Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin of NAS of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the study of the evolution of the structure and magnetotransport properties of nanoscale powder and ceramic doped manganites due to the content of excess manganese and the sintering temperature.

The **introduction** substantiates the relevance of the topic of the dissertation work and its connection with scientific programs, formulates the goal and objectives of the research, and identifies the methods, object and subject of research. The scientific novelty and value of the obtained results are formulated. The applicant's personal contribution is evaluated. The structure and scope of dissertation, the main applicant's publication and approbation of the dissertation results are noted.

The **first chapter** presents the analytical review of literature on the topic of dissertation work. In this section, the analysis of literature data on the phenomenon of magnetoresistance and its classification, in particular the discovery of a colossal magnetoresistance (CMR) in doped manganites has been carried out. The information of the main properties of manganites is generalized and systematized, namely, the relationship between crystalline, magnetic and electronic structures; depending on the dopant Me element and its concentration x , the phase diagrams of the manganite composition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, and $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ are studied. The basis of the double-exchange theory, which explains the appearance of the ferromagnetic metallic phase in manganites, is considered, and the limitations of its use are found. In addition, information on the influence of various types of non-stoichiometry on the magnetic and transport properties of manganites is analyzed. The study of the evolution of the magnetic and transport properties of doped manganites from a nanoparticle to a bulk polycrystalline with variation of sintering temperature is considered. Different phenomenological models of polaron-jump conductivity (F. Hundley, N. Mott, D. Emin and T. Holstein) are analyzed to describe the temperature dependence of electrical conductivity for doped monocrystalline manganites. The bases of solid and rare-phase sintering for obtaining ceramics with different microstructures are considered.

In the **second chapter** the justification of the choice of research objects, the methods of synthesis of output nanosized powders, temperature conditions of sintering for obtaining ceramic samples are presented. The methods used to study their properties are considered. The main structural characteristics of the equipment

used are given. The description of the principle of operation of AC magnetometer of modulation method and the electrical circuit a four-probe method of measuring the magnetic and resistive properties of investigated samples in the temperature interval of 77-400 K and the effect of the CMR in a magnetic field of 5 kO are presented.

The **third chapter** presents the results of the study of the physical properties of nanosized doped manganites with and without excess manganese. The properties of $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ manganite with crystallite sizes from 6 to 170 nm were studied. According to the analysis of the experimental data, it was first established that in manganites with an excess manganese in 30 % ($x = 0.3$), the ferromagnetic phase occurs at a crystallite size of 10 ± 2 nm which the volume fraction and magnetic homogeneity increases with the growth of particles. It was first determined that the critical size for the transition to a one-domain state corresponds to crystallites with a size of 70 nm.

According to the results of the study of nanosized doped manganites of $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0; 0,2$) synthesized at 600 °C, it was first established that the presence of excess manganese ($x=0.2$) allows the one-phase material with crystallite sizes to be two times less than that in manganites without excess manganese ($x=0$). It is shown that excess manganese drifts to the surface layer and complicates the movement to the surface of other doped cations, which contributes to the uniform distribution in the volume of the crystallite and leads to ferromagnetic ordering in manganite size of ≥ 15 nm.

In the **fourth chapter**, the results of the study of the evolution of the formation of the microstructure and the magnetic properties of doped manganites depending on the excess manganese when sintered in a wide range of temperatures of 800-1500 °C are presented. For the first time it was discovered that the presence of excess manganese in $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ contributes to the formation of ceramics at a sintering temperature of 1000°C. A further increase in the temperature of sintering is accompanied by a uniform increase in the grain of manganite with the release of

excess manganese on the boundaries of ceramics in the form of a separate phase. Such behavior of excess manganese results in the appearance of magnetic inhomogeneity and anomalous hysteresis in these samples due to a decrease in the concentration of Mn^{+4} in the grain of manganite until the ferromagnetic state completely disappears.

According to the results of the study of the structure of doped manganites of $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ sintered at different temperatures, it was first discovered that the presence of excess manganese ($x=0.2$) leads to a uniform increase in grain and changes in the mechanism of growth at sintering temperatures above 1200 °C, which results in the formation of a layered substructure of grain and the phase composition of the stoichiometric manganite phase is maintained. Such changes in the microstructure are accompanied by the homogeneity of the ferromagnetic phases and the narrowing of the region of the phase transition at temperature due to the uniform distribution of the alloying elements in the grain layers.

In the **fifth chapter** the results of investigations of magnetotransport properties of manganite ceramics without and with excess manganese during sintering in the range of temperatures 800-1500 °C are given. It has been shown for the first time that the presence of excess manganese in ceramic manganites leads to a reduction in the contribution of various processes of scattering to conductivity, which practically does not depend on the grain size with increasing sintering temperature, but is related to the mechanism of grain growth and the formation of the substructure of grain. The formation of this substructure contributes to the increase of the volumetric fraction of the FM phase, of magnetic homogeneity, which leads to stabilization of the processes of the relaxation of charge carriers and is reflected in the decrease of the resistivity by 3-4 orders and the increase of the CMR effect in 2-3 times in comparison with ceramics with a homogeneous structure grains. To explain the obtained results, a qualitative model of conductivity channels in doped ceramic manganites, depending on grain microstructure, is proposed.

Keywords: manganites, perovskite, sintering temperature, grain size, colossal magnetoresistance, microstructure, Curie temperature, magnetoresistivity.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Прилипко С.Ю. Коэрцитивная сила нанокристаллических манганитов / С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, Ю. Ф. Ревенко, А.А. Новохацкая, В. Н. Варюхин // Физика низких температур. – 2010. – Т.36, № 4. - С. 452-455.
2. Довгий В.Т. Особенности магнитных и электрических свойств нанокристаллических манганитов La-Sr системы / В. Т. Довгий, А. И. Линник, С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю. Ф. Ревенко, Т. А. Линник, Н. В. Давыденко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. - Т. 33, № 1. - С. 21-28.
3. Прилипко С.Ю. Размерный эффект в нанокристаллических манганитах $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ / С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко, В.В.Бурховецкий, С.А. Костыря, А.В. Жебель // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. - № 4-5. - С. 32-35.
4. Акимов Г.Я. Особенности формирования структуры и свойств керамики $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ и $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ при ее спекании в диапазоне температур 800-1480 °С / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, С.Ю. Прилипко, Ревенко Ю.Ф., Бурховецкий В.В. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. - №7-8. - С. 3-6.
5. Акимов Г.Я. Влияние температуры спекания керамических манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ на размер зерна, магнитные и электрические свойства / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, С.Ю. Прилипко, Ревенко Ю.Ф. // Физика твердого тела. – 2012. - Т. 54, вып. 10. - С. 1878-1881.

6. Прилипко С.Ю. Электросопротивление манганитовой керамики, спеченной из нанопорошков различной дисперсности / С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ревенко Ю.Ф., А.А. Новохацкая, В.В.Бурховецкий // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. - №11-12. - С. 36–41.
7. Акимов Г.Я. Внутренняя наноразмерная структура зерна и колоссальное магнитосопротивление манганитовой керамики $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0,1$ и $0,2$), спеченной при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко, С.Ю. Прилипко, А.В. Жебель // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. - №1-2. - С. 31–32.
8. Novokhatska A. Evolution of microstructure and magnetoresistive properties of $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ceramics sintered at $800\text{--}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ / A. Novokhatska, G. Akimov, S. Prylypko, Yu. Revenko, and V. Burkhovetsky // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. – 2013. - Vol.113. - P.206101 (1-3).
9. Акимов Г.Я. Свойства керамического манганита $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2$), спеченного при температуре $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ / Акимов Г.Я., Новохацкая А.А., Жебель А.В., Ревенко Ю.Ф. // Физика Твердого Тела. – 2013. - Т.55, вып.12. - С. 2359-2361.
10. Акимов Г.Я. Спекание при температурах до $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и формирование структуры и свойств $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0, 0,2$) / Акимов Г.Я., Новохацкая А.А., Ревенко Ю.Ф., Бурховецкий В.В., Кравченко З.Ф. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. - №3. - С. 20-23.
11. Прилипко С.Ю. Формирование структуры и свойств при спекании нанопорошков манганитов $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ и $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ / С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий / Огнеупоры и техническая керамика. - 2014. - №4-5. - С.17-21.
12. Акимов Г.Я. Свойства керамического манганита состава $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0.2$), спеченного в интервале температур $1000\text{--}1450^{\circ}\text{C}$ / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, вып. 9 – С. 1822-1824.

13. Акимов Г.Я. Роль избыточного марганца в формировании свойств $(\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x = 0, 0.2$) керамики / Акимов Г.Я., Новохацкая А.А., Бурховецкий В.В., Кравченко З.Ф. // Огнеупоры и техническая керамика. - 2015. - № 4-5. - С. 23-25.
14. Акимов Г.Я. Роль избыточного марганца в формировании свойств наноразмерных порошковых манганитов / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, вып. 6. - С. 1173-1175.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

15. Прилипко С.Ю. Коэрцитивная сила нанокристаллических компактов манганитов. С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, Ю. Ф. Ревенко, А.А. Новохацкая, В. Н. Варюхин. Тезисы 11-й Международной конференции «Высокие давления – 2010», Судак, 2010. - С. 167. (Доповідь)
16. Довгий В.Т. Особенности магнитных и электрических свойств нанокристаллических манганитов La-Sr системы. В. Т. Довгий, А. И. Линник, С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, Ю. Ф. Ревенко, А.А. Новохацкая, Т. А. Линник, Н. В. Давыденко Тезисы II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы -2010: Беларусь, Россия, Украина», Киев, 2010. - С. 66. (Доповідь)
17. Новохацкая А.А. Магнитные свойства наноразмерных манганитов. А.А. Новохацкая, С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, Ю. Ф. Ревенко, В. Н. Варюхин. Тезисы II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы -2010: Беларусь, Россия, Украина», Киев, 2010. - С. 169. (Доповідь)
18. Novokhatskaya A.A. Synthesis of nanocrystalline manganites using cold isostatic pressing. A.A. Novokhatskaya, S. Yu. Prylypko, G. Ya. Akimov. Materials of the Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011)”, Uzhgorod, 2011. - P. 184-185. (Заочна участь)

19. Прилипко С.Ю. Влияние границы зерна на свойства манганитовой керамики. С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф Ревенко. Тезисы 3-й Международной конференции “HighMatTech 2011”, Украина, Киев, 3 - 7 октября, 2011. - С. 234. (Доповідь)
20. Novokhatska A. Effect of temperature of sintering on magnetoresistance of $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ceramics. A. Novokhatska, G.Ya. Akimov, S. Prylypko, Yu. F. Revenko. E-MRS 2012 FALL MEETING”, Poland, Warsaw, September 17-21, 2012. – P. 26. (Заочна участь)
21. Novokhatska A. Forming of Nanoscale Structure in Manganite Ceramics with Superstoichiometric Manganese / A.Novokhatska, G.Ya. Akimov, A.V. Zhebel, O.I. Linnik, V.T. Dovgiy, V. Burkhovetskiy // Proceedings of the International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties”, the Crimea, Alushta, September 16 – September 21, 2013. - V. 2, No.1. - 01NFPMM02. (Заочна участь)
22. Акимов Г.Я. Влияние сверхстехиометрического марганца на формирование структуры и свойств $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ керамики. Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, А.В. Жебель, В.В. Бурховецкий. Тезисы докладов IV Международной конференции «HighMatTech 2013», Киев, 7-11 октября 2013. - С. 51. (Доповідь)
23. Новохацкая А.А. Взаимосвязь микроструктуры и магниторезистивных свойств $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ керамики, спеченной при различных температурах. Новохацкая А.А., С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф Ревенко. Тезисы докладов IV Международной конференции «HighMatTech 2013», Киев, 7-11 октября 2013. - С. 247. (Доповідь)
24. Акимов Г.Я. Особенности структуры и магниторезистивных свойств манганитовой керамики со сверхстехиометрическим марганцем, спеченной при 1500 °С / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко, С.Ю. Прилипко, А.В. Жебель // Сборник докладов Международной научной

- конференции «ФТТ-2013. Актуальные проблемы физики твердого тела», 15-18 октября 2013. - Т.1. – С. 230-232. (Заочна участь)
25. Novokhatska A. The correlation between the microstructure and magnetoresistive properties of $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ceramics sintered at 800-1500 °C / A. Novokhatska, S. Prylypko, Yu. Revenko, V. Burkhovetsky // Сборник докладов Международной научной конференции «ФТТ-2013. Актуальные проблемы физики твердого тела», 15-18 октября 2013. - Т.1. - С. 271-273. (Заочна участь)
 26. Novokhatska A. Effect of Superstoichiometric Manganese on Forming of Nanoscale Structure and Magnetoresistive Properties in Manganite Ceramics. A. Novokhatska, G. Ya. Akimov. Abstract Book of «4th International conference on superconductivity and magnetism» Antalya, Turkey, 27th April 2014 - 2nd May 2014. - P.430. (Заочна участь)
 27. Акимов Г.Я. Влияние избыточного марганца на формирование структуры и свойств порошковых манганитов, спекаемых при температурах в интервале 1000-1500 °С. Акимов Г.Я., Новохацкая А.А. Тезисы докладов Международной конференции «Порошковая металлургия: современное состояние и будущее. ПМ - 2014», Киев, 22-25 апреля 2014. - С.21. (Доповідь)
 28. Novokhatska A. Role of superstoichiometric Mn in a formation of the structure and the magnetoresistance of $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ($x=0, 0.2$) manganite ceramics. A. Novokhatska, G. Ya. Akimov. E-MRS 2014 FALL MEETING», September 15-18, 2014, Warsaw, Poland. - A8 31. (Заочна участь)
 29. Novokhatska A. O. Internal grain nanostructure as factor determining transport properties of ceramic manganite. A. O. Novokhatska, G. Ya. Akimov. Abstracts book «IMMEA – 2015. International Meeting on Materials for Electronic Applications», 09-12 September 2015, Marrakech – Morocco. - P.169. (Заочна участь)

30. Novokhatska A. The Structure of Nanopowders and High Temperature Ceramics of Lanthanum Manganite with Excess Manganese / A. Novokhatska, G.Ya. Akimov // Proceeding of the International Conference “NANOMATERIALS: APPLICATIONS AND PROPERTIES”, September 16-23, 2015, Lviv, Ukraine. – 2015. - V. 4, No 1. - 01MFPM04(3pp). (Заочна участь)
31. Новохацкая А.А. Избыточный марганец, как фактор стабилизации фазового состава манганитовой керамики. Новохацкая А.А., Акимов Г.Я. Тезисы докладов IV Международной конференции «HighMatTech 2015», Киев, 5-8 октября 2015. – С.156. (Доповідь)
32. Новохацкая А.А. Использование избыточного марганца для создания структуры манганитовой керамики необходимой для катода керамических топливных ячеек / Новохацкая А.А., Акимов Г.Я. // Сборник докладов Международной научной конференции «ФТТ-2016. Актуальные проблемы физики твердого тела», 22-25 ноября 2016. - Т.3. - С. 199-201. (Заочна участь)
33. Novokhatska A. Nano-scale grain substructure as a factor determining transport properties of ceramic manganites. A. Novokhatska, G.Ya. Akimov. “Dresden-2017: Metal and Material Physics Division (MM)”, DPG Spring Meeting, Dresden, 19 - 24 of March 2017. – P. 24. (Доповідь)
34. Novokhatska A. Excess manganese as a stabilization factor of the phase composition of nanoscale manganites. A. O. Novokhatska, G.Ya. Akimov. Abstract book “International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2017), Chernivtsi, August 23 – 26, 2017. - P. 233. (Заочна участь).

ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНИХ МАНГАНІТІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	24
1.1. Магнітоопір і його класифікація	24
1.2. Основні властивості манганітів.....	26
1.2.1. Кристалічна структура	26
1.2.2. Електронна і магнітна структури	27
1.2.3. Теорія подвійного обміну.	31
1.3. Нестехіометрія як фактор, що впливає на властивості манганітів	32
1.3.1. Нестехіометрія за киснем.....	33
1.3.2. Інші види нестехіометрії	35
1.4. Ефект КМО в керамічних манганітах.....	38
1.5. Механізми провідності в керамічних манганітах.....	43
1.6. Основи спікання й отримання керамічних матеріалів	49
1.6.1. Основи твердофазного спікання кераміки	50
1.6.2. Спікання в присутності рідкої фази.	53
1.7. Висновки до розділу 1	55
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ	57
2.1. Способи отримання нанокристалічних та керамічних зразків манганітів.	57
2.2. Рентгенофазовий та мікроструктурний методи.....	59
2.3. Магнітні методи	60
2.4. Резистивний і магніторезистивний методи	64
2.5. Висновки до розділу 2	66

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ НАДЛИШКОГО МАРГАНЦЮ НА ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ МАНГАНІТІВ	68
3.1. Особливості властивостей нанорозмірного манганіту $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$	68
3.2. Порівняльна характеристика властивостей нанорозмірних манганітів з і без надлишкового марганцю.....	71
3.3. Роль надлишкового марганцю в формуванні структури нанорозмірного манганіту.....	74
3.4. Висновки до розділу 3	75
РОЗДІЛ 4. ЕВОЛЮЦІЯ МІКРОСТРУКТУРИ І МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАНГАНІТОВОЇ КЕРАМІКИ ПРИ СПІКАННІ В ДІАПАЗОНІ ТЕМПЕРАТУР 800-1500 °С	77
4.1. Вплив температури спікання на формування структури і властивостей $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ кераміки	77
4.2. Особливості формування мікроструктури і властивостей манганітової кераміки без і з надмірним марганцем при її спіканні в діапазоні температур 800-1400 °С.	83
4.2.1. $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LSMO) ($x=0; 0,2$) кераміка.....	83
4.2.2 $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LCMO) ($x=0; 0,2$) і $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (NSMO) ($x=0; 0,2$) кераміка	89
4.3. Особливості мікроструктури і магнітних властивостей манганітової кераміки без і з надлишковим марганцем, спечених при 1450-1500 °С.	95
4.4. Висновки до розділу 4	103
РОЗДІЛ 5. МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ МАНГАНІТОВОЇ КЕРАМІКИ, СПЕЧЕНОЇ В ДІАПАЗОНІ ТЕМПЕРАТУР 800-1500 °С	105
5.1. $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ кераміка	105

5.2. Магніторезистивні властивості манганітової кераміки без і з надлишковим марганцем при її спіканні в діапазоні температур 800-1400 °С	111
5.2.1. $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LSMO) ($x=0; 0,2$) кераміка.....	111
5.2.2. $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LCMO) і $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (NSMO) ($x=0; 0,2$) кераміка.....	117
5.3. Особливості магніторезистивних властивостей манганітової кераміки без і з надлишковим марганцем, спеченої при 1450-1500 °С.....	125
5.4 Якісна модель магнітотранспортних властивостей в залежності від структури в керамічних манганітах	132
5.5. Висновки до розділу 5	133
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	137
ДОДАТОК	150

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Леговані рідкісноземельні манганіти з загальною формулою $(\text{Re}_{1-x}\text{Me}_x)_{1-y}\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3\pm\Delta}$, де Re - рідкоземельний елемент, Me - лужноземельний метал, привернули значний науковий інтерес із-за виявленого в них ефекту колосального магнітоопору та його практичного застосування в магнітних головках для зчитування та запису інформації, сенсорах електроструму та магнітного поля, тощо.

За останні 20 років для вивчення природи виникнення ефекту колосального магнітоопору вченими світу проводились інтенсивні дослідження нанорозмірних порошкових і керамічних легованих манганітів, за результатами яких було виявлено ряд нових ефектів. Окрім ефекту колосального магнітоопору при температурі фазового переходу у керамічних манганітах, через наявність границь зерен, з'являється низькотемпературний магніторезистивний ефект в значно широкому інтервалі температур нижче температури переходу і при меншому магнітному полі, яким можна керувати, змінюючи розмір зерна. Проте, в літературі приведено багато результатів лише для порошкових зразків з різним розміром частинок. Майже відсутні дані щодо впливу структури кераміки, сформованої при спіканні при різних температурах, в легованих манганітах на їх магнітні і магніторезистивні властивості.

До недавнього часу практично не вивчено вплив надлишкового марганцю на формування структури та фізичних властивостей порошкових та керамічних манганітів. Саме тому вивчення структури і магнітотранспортних властивостей легованих манганітів з надлишком марганцю під дією температури спікання є актуальним, як для отримання нових знань щодо природи виникнення колосального магніторезистивного ефекту, так і для практичного використання цих матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. . Дослідження за темою дисертації відповідає основним напрямкам робіт

Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О. Галкіна НАН України в рамках бюджетних тем: «Мультимасштабні ефекти тиску в формуванні наноструктурного стану і властивостей твердих тіл» (№ 0107U002078, 2007-2011 рр.); «Вплив статичних і динамічних взаємодій на властивості багатофункціональних матеріалів різної розмірності і дефектності» (№ 0112U000106, 2012-2016 рр.); «Зміна фізичних станів багатофункціональних матеріалів у критичних умовах та пошук шляхів використання цих змін на практиці» (№ 0117U000250, 2017-2021 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є управління магнітними та електротранспортними властивостями легованих манганітів в нанокристалічному та керамічному станах за допомогою впливу надлишкового марганцю і зміни температури спікання на формування їх мікроструктури.

Досягнення поставленої мети визначило вирішення таких задач:

1. Дослідити особливості магнітних властивостей нанорозмірних манганітів з надлишковим марганцем в залежності від розміру кристалітів. За допомогою порівняльного аналізу структурних характеристик встановити закономірності впливу надлишкового марганцю на формування структури та фізичних властивостей у нанорозмірних кристалічних легованих манганітах.

2. Дослідити вплив надлишкового марганцю на особливості мікроструктури і її фізико-хімічні властивості керамічних манганітів після спікання в широкому діапазоні температур 800-1500 °С.

3. Встановити закономірності впливу зміни мікроструктури керамічних манганітів на їхні магнітні та резистивні властивості в залежності від вмісту надлишкового марганцю.

4. Методом апроксимації даних щодо температурних залежностей питомого опору дослідити особливості механізмів провідності у керамічних манганітах з оцінкою різних процесів розсіювання та фазового перетворювання. Встановити закономірності впливу особливостей сформованої

мікроструктури керамічних манганітів на процеси електропровідності та ефект колосального магнітоопору в них.

Об'єкт дослідження: нанорозмірні порошки та кераміка манганітів $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,9}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0; 0,2$).

Предмет дослідження: структура та фазовий склад, магнітні та магніторезистивні властивості нанорозмірних, керамічних легованих манганітів.

Методи дослідження: дослідження структури і фазовий склад здійснювалися методами скануючої та просвічувальної електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, мікро рентгеноспектрального аналізу, вимірювання магнітних властивостей модуляційним методом в широкому діапазоні температур (77-400 K), магніторезистивні властивості вимірювалися стандартним чотирьохточковим методом в широкому температурному інтервалі (77-400 K) в магнітному полі напруженістю 0 і 5 кЕ.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше проведено систематичне та комплексне дослідження впливу надлишкового марганцю в керамічних манганітах, спечених в температурному інтервалі від 800 до 1500 °С, на структуру, електричні та магніторезистивні властивості.

2. Вперше встановлено, що надлишок марганцю у початковій шихті дозволяє отримувати однофазні порошки з розміром частинок порошку у два рази меншими, ніж у манганітах без надлишку марганцю. Основним механізмом гальмування росту частинок порошку є часткова сегрегація іонів надлишкового марганцю на їхню поверхню. Однодомений стан, який виявлений у феромагнітних частинках з розміром від 10 нм до 70 нм, свідчить про досить значну впорядкованість внутрішніх областей цих частинок.

3. Показано, що з підвищенням температури спікання від 1000 °С до 1500 °С утворюється формування субструктури зерна кераміки, в якій

надлишковий марганець сприяє збереженню фазового складу манганітової фази та рівномірному розподілу легуючих елементів.

4. Вперше виявлено, що формування субструктури зерна в манганітах з надлишковим марганцем обумовлює збільшення магнітної однорідності матеріалу, зниження питомого опору на 1-4 порядки та зростання колосального магніторезистивного ефекту у 2-3 рази.

5. Запропоновано модель залежності магнітотранспортних властивостей в легованих керамічних манганітах, що враховує структурні особливості одержаних керамічних манганітів.

Практичне значення одержаних результатів.

Отримані дані мають безпосереднє практичне значення і є науковою основою обґрунтування для створення легованих манганітів з розміром від 10 нм зі стабільними фазовим складом і структурою.

Визначені закономірності зміни мікроструктури керамічних легованих манганітів при спіканні в інтервалі 800-1500 °С дозволяють прогнозувати особливості магнітних та резистивних властивостей при наявності надлишкового марганцю.

Встановлено, що надлишковий марганець сприяє зниженню температури спікання (1000 °С) легованих манганітів з низьким електроопором та мікроструктурою з невеликим розміром зерна. У подальшому отримані результати можуть бути використані для розроблення катодного матеріалу для керамічних паливних комірок.

Особистий внесок здобувача.

Дисертація є узагальненням результатів досліджень, які були виконані автором у Донецькому фізико-технічному інституті ім. О. О. Галкіна НАН України під керівництвом ст. н. с., к. ф.-м. н. Г. Я. Акімова. Дисертантка брала участь в постановці задач та визначенні об'єктів дослідження, виготовленні керамічних зразків, проведенні досліджень. Нею було проаналізовано і оброблено дані щодо вимірювання магнітних і резистивних властивостей,

розраховано характеристики електропровідності та магнітоопору досліджених матеріалів, створено якісну модель для пояснення магнітотранспортних властивостей в залежності від субструктури зерна кераміки, написано наукові статті, підготовлено доповіді на конференції.

Визначення мети і задач, розроблення методики отримання керамічних матеріалів та методів їхнього дослідження, обговорення отриманих результатів, написання наукових статей здійснювалось разом з науковим керівником Г. Я. Акимовим. Нанорозмірні кристалічні матеріали були отримані разом з к.т.н. С. Ю. Прилипком, А. В. Жебелем та к.х.н. З. Ф. Кравченко. Комплекс електронно-мікроскопічних досліджень проведени разом з В. В. Бурховецьким; вимірювання магнітних і резистивних властивостей – з Ю. Ф. Ревенко. Вимірювання уявної частини магнітної сприйнятливості були виконані спільно з О. І. Лінником. Рентгеноструктурні дослідження проводилися в Центрі рентгеноструктурного аналізу Rigaku (ІФФ НТУ "КПІ ім. Ігоря Сікорського").

Апробація отриманих результатів. Матеріали дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на міжнародних наукових конференціях: 11-й Международной конференции «Высокие давления – 2010» (2010, Судак), международной научной конференции «Наноструктурные материалы - 2010: Беларусь, Россия, Украина» (2010, Київ), the Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011)” (2011, Ужгород), 3-й Международной конференции “HighMatTech 2011” (2011, Київ, Україна), E-MRS 2012 FALL MEETING” (2012, Warsaw), The International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties” (2013, Алушта), IV Международной конференции «HighMatTech 2013» (2013, Київ), Международной научной конференции «ФТТ-2013. Актуальные проблемы физики твердого тела» (2013, Минск), 4th International conference on superconductivity and magnetism “ICSM-2014” (2014, Antalya), Международной конференции «Порошковая металлургия: современное состояние и будущее. ПМ 2014» (2014, Київ), E-MRS 2014 FALL MEETING» (2014, Warsaw), «IMMEA–2015. International Meeting on

Materials for Electronic Applications» (2015, Marrakech), The International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties” (2015, Lviv), IV Международной конференции «HighMatTech 2015» (2015, Киев), Международной научной конференции «ФТТ-2016. Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2016), DPG Spring Meeting «Dresden-2017: Metal and Material Physics Division (MM)” (2017, Dresden), V International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials " (2017, Чернівці).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 34 друкованих праці, з них 7 статей у фахових журналах, 7 статей у наукових журналах та 20 тез наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел з 108 найменувань. Повний обсяг дисертації становить 155 сторінок та містить 58 рисунків та 13 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНИХ МАНГАНІТІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Магнітоопір і його класифікація

Як правило, питомий опір матеріалу залежить тільки від температури. Але для деяких матеріалів електроопір залежить і від величини прикладеного магнітного поля. Ця властивість, в силу якої певні матеріали демонструють різні значення опору з і без магнітного поля, називається магнітоопір. Вперше ефект був виявлений в 1856 Вільямом Томсоном [1]. Фізична величина магнітоопору MR визначається як відношення зміни опору до опору в нульовому полі:

$$MR = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \cdot 100 \%, \quad (1.1)$$

де $\rho(H)$ і $\rho(0)$ – величина питомого опору в зовнішньому магнітному полі і в нульовому полі, відповідно.

Класифікацію магнітоопорів роблять за знаком зміни опору зразка в магнітному полі і по відмінностям в причинах, які обумовлюють спінзалежне розсіювання носіїв струму. До явищ з ефектом негативного магнітоопору, тобто що приводить до збільшення провідності при додатку магнітного поля, відносять гігантський (ГМО), тунельний (ТМО) і колосальний (КМО) магнітоопори.

Явище ГМО було експериментально відкрито двома науковими групами під керівництвом Альбера Фера [2] і Петера Грюнберга [3] незалежно один від одного в 1988 році. Ефект спостерігається в магнітних багат шарових структурах (Fe/Cr), де феромагнітні шари розділені тонкими немагнітними шарами. Підбором товщини немагнітного шару можна досягти того, що

основним станом буде антипаралельна спрямованість намагніченості в сусідніх магнітних шарах (антиферомагнітна структура). Додатком зовнішнього магнітного поля можна орієнтувати намагніченість паралельно у всіх шарах. У цьому випадку частина електронів буде проходити крізь структуру, розсіюючись дуже слабо [4].

Тунельний магнітоопір так само, як і гігантський, спостерігається в багатошарових структурах феромагнітних матеріалів (Fe), де в якості прошарку між ними використовується діелектрик (Ge), через який відбувається тунелювання електронів при проходженні електричного струму через зразок під дією магнітного поля. Ефект був відкритий Мішелем Жюльєром в 1975 році [5]. Ефект тунельного магнітоопору аналогічний гігантського магнітоопору, проте в цьому випадку транспорт носіїв заряду через ізолюючий прошарок забезпечується виключно квантово-механічними ефектами.

Під ефектом колосального магнітоопору розуміють сильну залежність електричного опору від магнітного поля в деяких матеріалах, в основному в легованих манганітах з структурою перовскіту. Вперше даний ефект був виявлений 1950-і групами вчених Йонкером та Ван Сантенем [6], однак не було знайдено повного пояснення і розуміння даного ефекту, тому в 1990-і роки роботи груп Р. фон Гельмонта [7], і Джина [8] ініціювали велику кількість подальших досліджень цього явища. Величини КМО для манганітів при криогенних температурах можуть на кілька порядків перевищувати такі для металевих багатошарових гетероструктур. Ефект спостерігається в сильних магнітних полях, досягаючи максимальних значень при напруженості порядку одиниць тесла. Явище отримало назву «колосальне», оскільки при зазначених умовах, його величина істотно перевищує величину ГМО. Колосальний магнітоопір зазвичай спостерігається у вузькому інтервалі температур поблизу температури Кюрі (T_C). Чим вище T_C , тим менше виявляється величина магнітоопору в манганіті. Ефект КМО є об'ємною властивістю легованих манганітів, і найбільш вивчений для манганітів лантану і інших рідкоземельних

елементів (Re) ряду $R_{1-x}Me_xMnO_{3\pm\Delta}$ (Me = K, Na, Ag, Ca, Sr, Ba, Pb). Незважаючи на безліч теоретичних та експериментальних робіт, досі немає повного розуміння цього явища.

1.2. Основні властивості манганітів

1.2.1. Кристалічна структура

Манганіти $Re_{1-x}Me_xMnO_{3\pm\Delta}$, як матеріали з КМО, є хорошими кандидатами для дослідження через взаємозв'язок їх структурних, електронних та магнітних властивостей. В залежності від легуючого елемента Me і його концентрації ці матеріали володіють дуже багатою діаграмою, починаючи з ферромагнітного металу до антиферромагнітного діелектрика.

Манганіти мають хімічну формулу ABO_3 , де А позицію, як правило, займає рідкоземельний іон, такий як лантан (La), неодим (Nd) і В позицію займає іон марганця (Mn) [9]. Зазвичай ABO_3 оксиди утворюються в структуру перовскіту (рис 1.1).

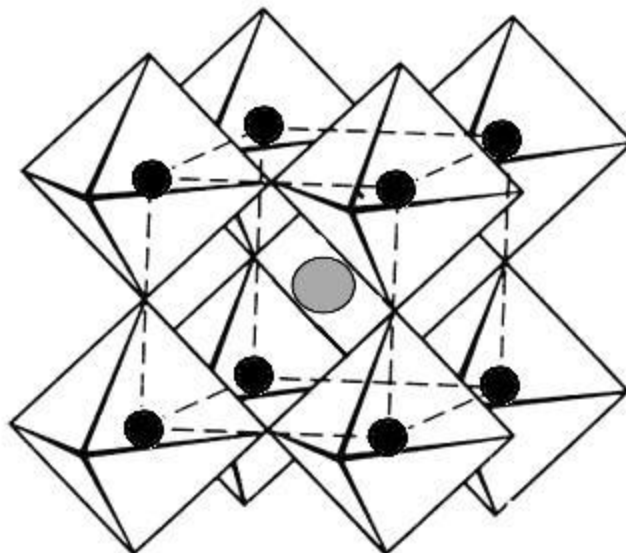


Рис. 1.1 - Ідеальна структура типу перовскіту ABO_3 . Катіони В розташовані в центрах октаедрів, аніони О - в вершинах октаедрів, катіон А - в центрі куба [9].

Кисень оточують В іони, формуючи октаедри VO_6 (рис. 1.1), і зв'язність цих октаедрів сильно впливає на структурні, магнітні та електричні властивості. Елементарна комірка є кубічною, злегка викривлюваною через невідповідність розміру А-катіона об'єму вільного простору або через ефект Яна-Теллера [10]. Межі, в яких повинні вкластися радіуси катіонів А і В, задаються умовами, згідно з якими координаційна кількість повинна бути рівною 6 або 12. Відхилення від ідеальної кубічної комірки перовскіту може бути представлене фактором толерантності Голдшмидта [11]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (1.2)$$

де r_A, r_B, r_O – іонні радіуси А і В катіонів і O^{2-} аніона, відповідно. Для ідеального випадку не викривленої кубічної решітки $t = 1$. У загальному випадку оксидні сполуки мають структуру перовскіта, якщо значення фактора толерантності лежить в межах $0,82 < t < 1,02$. Таким чином, вихідна кубічна система може випробувати тетрагональне, орторомбічне або ромбоєдричне викривлення, що призводить до зниження симетрії.

1.2.2. Електронна і магнітна структури

Коли іон Mn знаходиться у вільному просторі, енергія 3d-орбіталей вироджуються. Проте, коли іон Mn оточений шістьма іонами кисню (двох в кожній осі), ці атоми кисню створюють кристалічне поле таке, що п'ятикратно вироджені 3d-орбіталі будуть розщеплені на два енергетичних рівня: t_{2g} рівень, що складається з трьох d-орбіталей (d_{xy} , d_{yz} і d_{zx}), які мають низьке перекриття з 2p-орбіталей кисню, та e_g рівень, що складається з двох d-орбіталей ($d_{x^2-y^2}$ і $d_{3z^2-r^2}$), які мають більш високу енергію ніж t_{2g} орбіталі у зв'язку з більш високим перекриттям з 2p-орбіталей кисню [9]. Цей ефект відомий як розщеплення

кристалічного поля (рис. 1.2). Коли іони Mn мають валентність $3+$, за правилом Хунда [12] один електрон знаходиться на рівні e_g , а три електрони на рівні t_{2g} з таким самим напрямком спіну. Для мінімізації енергії відбувається викривлення октаедра (рис. 1.2).

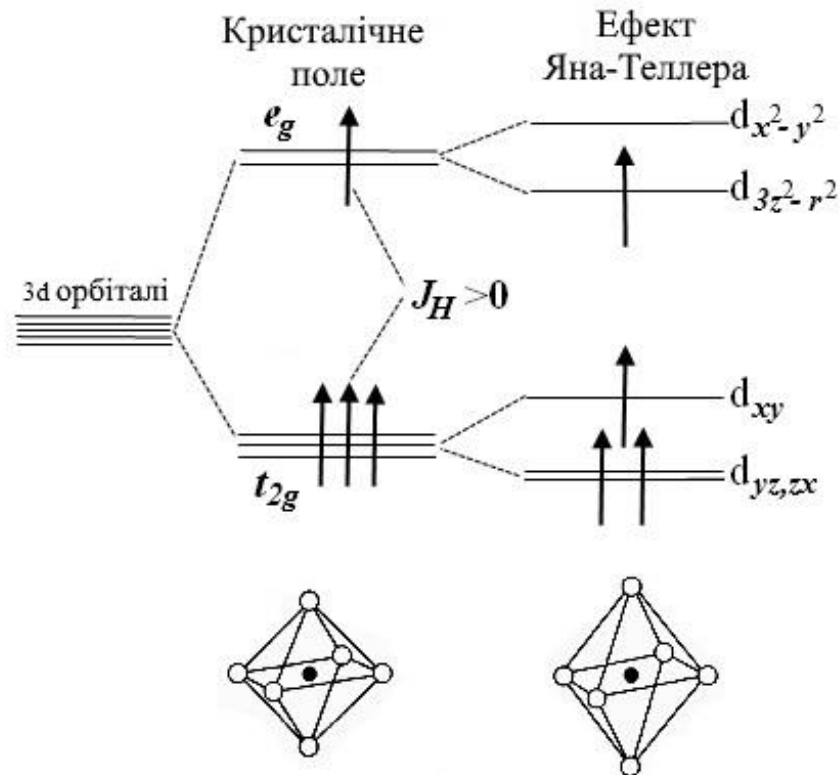


Рис. 1.2 - Схематичне зображення розщеплення енергетичних рівнів іона марганцю в MnO_6 октаедрі [9].

У свою чергу, це викривлення викликає розщеплення обох e_g і t_{2g} енергетичних рівнів. Якщо відбувається подовження вздовж осі z , тоді електрон на e_g рівні буде розщеплено на $d_{3z^2-r^2}$ орбіталі, а не на $d_{x^2-y^2}$ із-за меншої кулонівської взаємодії з іонами кисню [9]. Ступені викривлення Яна-Теллера можна контролювати розміром катіону в А-позиції і хімічним легуванням в ідеальному випадку бездефектних зразків.

Коли А-позицію займають двох валентні катіони, такі як Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , тоді валентність іонів Mn знаходиться між $3+$ і $4+$. В залежності від концентрації легуючого елементу (x) відбуваються ці зміни в валентності іонів

Mn, які призводять до виникнення різних типів магнітного впорядкування в манганітах. Уолланом и Келлером [13] були введені основні типи магнітного впорядкування (рис. 1.3): феромагнітного (B) і різновиди антиферомагнітного (A, C, E, D, F, G).

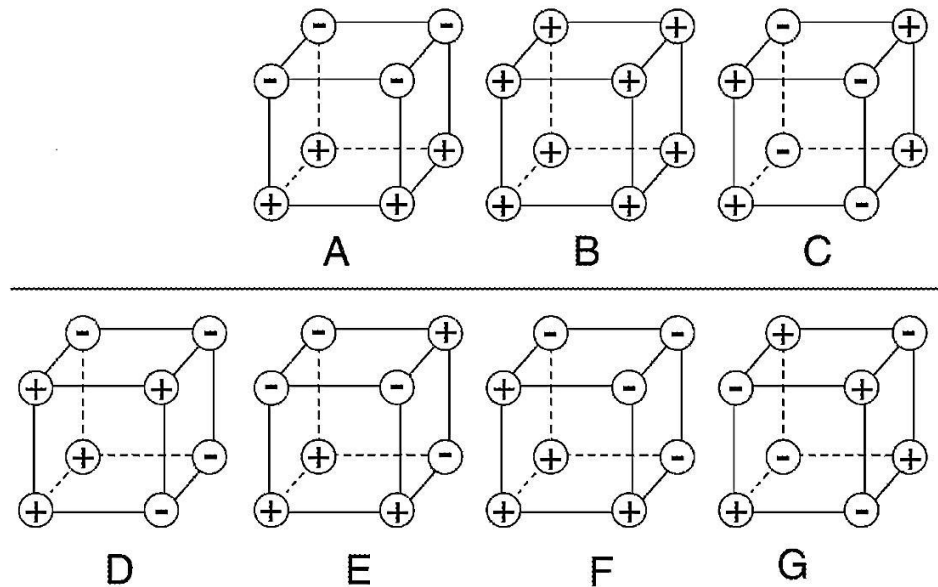


Рис. 1.3 - Типи магнітної структури манганітів [13].

Фазові діаграми манганітів відрізняються великим різноманіттям, але в цілому можна виділити деякі загальні особливості. На рис. 1.4 приведені фазові діаграми легованих монокристалічних манганітів для складів $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ і $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, які є також класичними складами для дослідження ефекту КМО [14].

Нелеговані або слаболеговані ($x < 0,2$) манганіти є антиферомагнетиками А-типу, які складаються з площин з феромагнітно впорядкованими спінами, але з антиферомагнітними зв'язками між цими площинками. Наприклад, до такого типу відносяться манганіти складу LaMnO_3 і NdMnO_3 , які є діелектриками і антиферомагнетиками з температурою Неєля $T_N = 141$ і 87 К, відповідно.

Однак у деяких манганітах при слабкому легуванні ($x < 0,1$) може виникнути "скошений" антиферомагнітний ізолюючий (CI або CAF) стан, як показано на рис. 1.4. Такий стан виникає за рахунок феромагнітного обміну

$\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$, що призводить до викривлення А-типу антиферомагнітної структури [15].

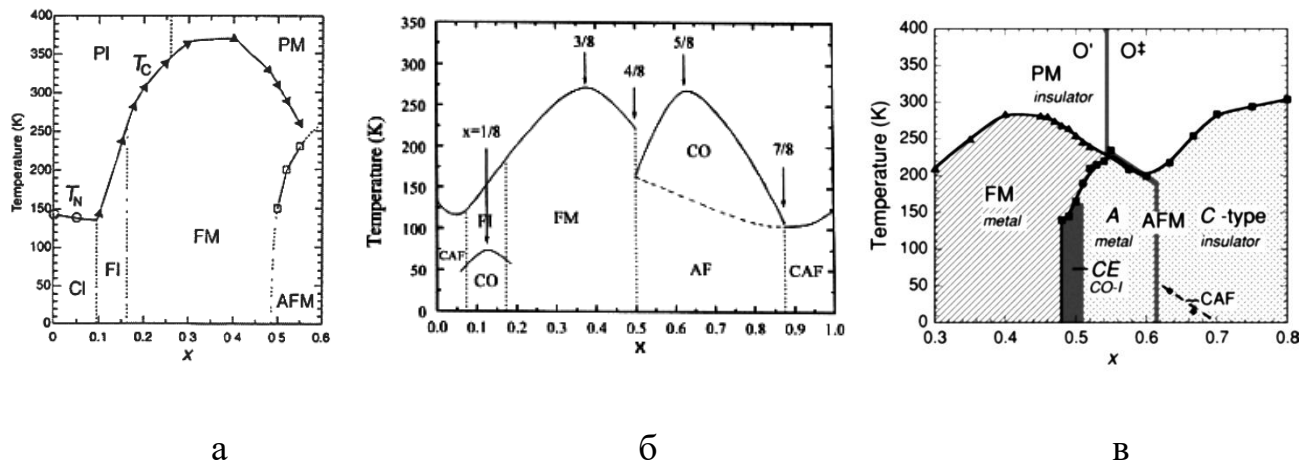


Рис. 1.4 - Фазові діаграми монокристалічних зразків манганітів для складів $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (а), $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (б) і $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (в), де фази позначаються: PM – парамагнітна металева, PI – парамагнітна діелектрична, FM – феромагнітна металева, FI – феромагнітна діелектрична, AFM – антиферомагнітна металева, CAF і CI – скошена антиферомагнітна діелектрична, CO – зарядово-впорядкована [14].

В інтервалі $0,2 < x < 0,5$ спостерігається феромагнітний (В-типу) металевий стан при низьких температурах, який при меншій концентрації переходить в феро- чи парамагнітний стан в залежності від температури (T_C) (однак існують манганіти, для яких феромагнітний стан взагалі не реалізується без застосування зовнішнього магнітного поля). При $x \sim 0,5$ спостерігається антиферомагнітне впорядкування СЕ-типу (змішані С і Е-типу фази) або, так зване, «зарядове впорядкування» (CO) (рис.1.4, б, в), при якому електрони стають локалізовані через упорядкування катіонів різних зарядів на конкретних вузлах решітки, що приводить до ізолюючого стану матеріалу.

При $x > 0,5$ реалізується антиферомагнітний стан, який може буди різного типу (А, С, Е, D, F, G) в залежності від складу і концентрації x . Наприклад,

повністю легovanі манганіти ($x=1$) складів CaMnO_3 і SrMnO_3 відносяться до антиферромагнетикам G-типу з $T_N=131$ и 260 К, відповідно.

1.2.3. Теорія подвійного обміну.

Поява металевої феромагнітної фази в манганітах було пояснено Зінером [16] в 1951 році на основі припущення про сильний внутрішньоатомний обмін між локалізованим спіном (t_{2g}) і нелокалізованим електроном (e_g) (рис. 1.2). Завдяки цьому зв'язку спін електрона вишиковується завжди паралельно спіну іона. Якщо всі спіни іонів вишикувані в одному напрямку, електрон може вільно пересуватися від вузла до вузла решітки, знижуючи за рахунок цього руху повну енергію системи. Таким чином, в цьому випадку феромагнітний стан виникає за рахунок кінетичного ефекту. Цей механізм феромагнітного упорядкування був названий подвійним обміном. Феромагнітний зв'язок між двома сусідніми спінами іонів Mn виникає за рахунок подвійного переходу електрона через проміжний іон O (рис. 1.5).

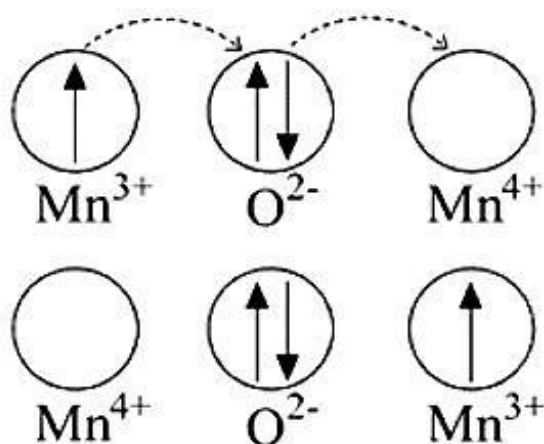


Рис. 1.5 –Схематичне зображення процесу подвійного обміну [16].

Подвійний обмін - один з кореляційних ефектів, тому манганіти відносяться до класу сильно корельованих систем. У даній теорії

передбачається, що t_{2g} електрони локалізовані і в процесах перенесення не приймають участі [17]. Тому основним вільним носієм заряду є e_g електрон. Завдяки сильному внутрішньоатомному обміну J_H між локалізованим спіном іона ($3t_{2g}$) і делокалізованим електроном (e_g) спін електрона завжди вишиковується паралельно спину іона. Вільний перехід носія заряду від одного магнітного іона до іншого здійснюється в два етапи: перескок одного електрона кисню до іона марганцю і перескок електрона іншого іона марганцю на аніон кисню (рис. 1.5). Іншими словами, феромагнітний стан манганіту супроводжує металізацію сполук, а сам механізм феромагнітного впорядкування через реальні переходи носіїв названий подвійним обміном. Крім того, з цього виходить, що амплітуда перескоку електрона залежить від кута зв'язку Mn-O-Mn, тоді механізм подвійного обміну легко зв'язати з фактором толерантності t . Коли $t \approx 1$, тоді кут зв'язку Mn-O-Mn дорівнює 180° , що відповідає максимальній амплітуді перескоку. Найменші відхилення кута Mn-O-Mn зв'язку від цього значення (наприклад, ефект Яна-Теллера) призводять до механізму подвійного обміну, отже, провідності. Однак, подвійний обмін може кількісно пояснити лише частину взаємозв'язку між електропровідністю, феромагнетизмом і рівнем легування в сполуках зі змішаною валентністю, але не для повного опису діаграм фазових станів.

1.3. Нестехіометрія як фактор, що впливає на властивості манганітів

Як було показано в попередній підпунктах, заміщення рідкоземельного іона в А-позиції в манганітах на лужноземельний іон призводить до появи різних типів магнітних станів, від яких і залежать магніторезистивні властивості манганітів. Нестехіометричним складам манганіту лантану також властива магнітна неоднорідність. Сполука LaMnO_3 стехіометричного складу є антиферомагнетиком А-типу (рис. 1.3) і містить тільки катіони Mn^{3+} . Феромагнітне впорядкування іонів Mn^{3+} обумовлено анізотропною

надобмінною взаємодією $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$, яке стабілізується при кімнатній температурі ян-теллерівським викривленням в орторомбічній O' -структурі ($Pbmn$, $c/\sqrt{2} < a < b$) [18]. Порушення стехіометрії призводить до зміни валентності у деякої частини катіонів марганцю. Перетворення Mn^{3+} в Mn^{4+} можна досягти присутністю нестехіометричного кисню Δ в нелегованих манганітах лантану $\text{LaMnO}_{3+\Delta}$. Для манганітів значення кисневого індексу може змінюватися від 2,5 до 3,29 [19].

1.3.1. Нестехіометрія за киснем

Для нестехіометричного $\text{LaMnO}_{3+\Delta}$ характерно присутність іонів марганцю з валентністю +3, +4, +2, а також наявність вакансій в катіонній і аніонній підгратках. Більш точна формула виглядає $(\text{LaMn})_{1-\Delta}\text{O}_3$ або $\text{La}_{3/(3+\Delta)}\text{Mn}_{3/(3+\Delta)}\text{O}_3$ для випадку $\text{La:Mn}=1:1$. Концентрація вакансій, вміст іонів Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} , і киснева нестехіометрія Δ визначаються зовнішніми термодинамічними умовами. Синтез при відносно низьких температурах і підвищений тиск кисню дозволяє отримати манганіти з $\Delta > 0$, а висока температура (знижений тиск кисню) потрібно для манганітів з $\Delta < 0$ [20].

Для випадку $\Delta > 0$, зі зростом Δ збільшується вміст іонів Mn^{4+} . Якщо концентрація іонів Mn^{4+} перевищує 14 %, тоді сильно викривлена орторомбічна решітка O' переходить в орторомбічну O ($Pbmn$, $a \leq c/\sqrt{2} < b$) і псевдокубічну ($Pbmn$, $a \approx b \approx c/\sqrt{2}$), а потім в ромбоєдричну. Цим структурам відповідає феромагнітне впорядкування (ФМ). Зі зниженням концентрації іонів Mn^{4+} в $\text{LaMnO}_{3+\Delta}$ зменшується намагніченість, виникає антиферомагнітне впорядкування (АФМ) і для $\Delta=0,05\text{-}0,07$ виявлені АФМ і ФМ складові магнітного моменту [21].

Для випадку $\Delta < 0$, дефіцит кисню призводить до появи аніонних вакансій та зміни ступеня окислення іонів марганцю від +3 до +2, і співвідношення $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ збільшується із ростом концентрації кисневих вакансій. Для

$\text{LaMnO}_{3-\Delta}$ в інтервалі $0,03 \leq \Delta < 0,12$ виявлено появу ФМ фази в загальній АФМ. При $\Delta=0,12$ спостерігається перехід від АФМ в ФМ фазу з $T_C=35$ К [22]. На рис. 1.6 представлено результати дослідження магнітних і транспортних властивостей $\text{LaMnO}_{3-\Delta}$ плівки в залежності від тиску кисню при осадженні [23].

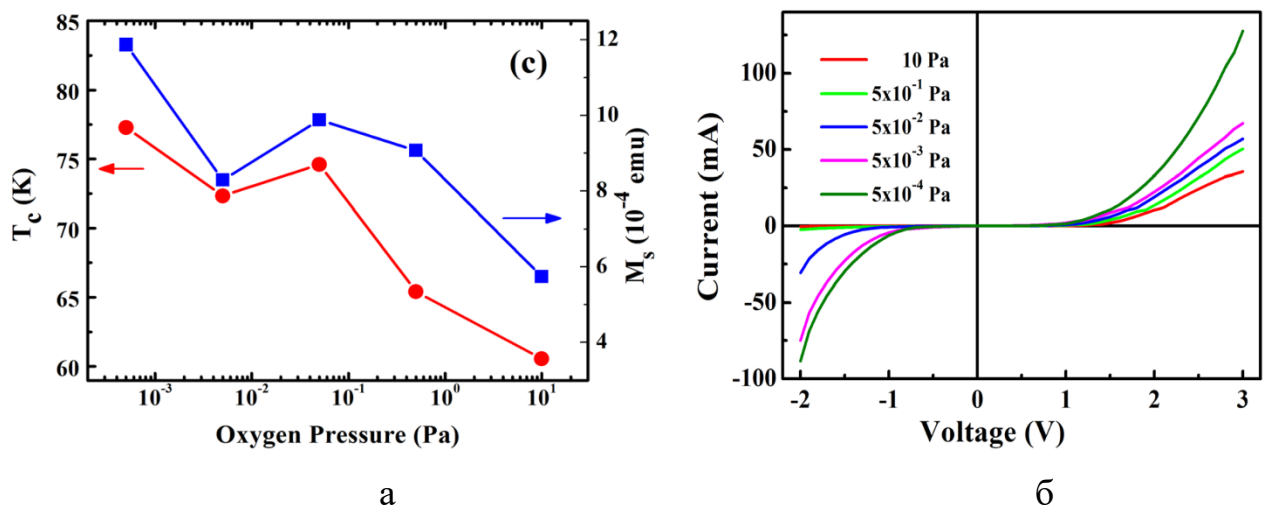


Рис. 1.6 – Температура Кюрі (T_C) і намагніченість насичення (M_s) (а), вольт-амперна характеристика (б) для $\text{LaMnO}_{3-\Delta}$ плівки в залежності від тиску кисню при осадженні [23].

Як видно з рис. 1.6, кисневодефіцитні плівки манганіту лантану знаходяться в ФМ стані, і зі зменшенням тиску кисню T_C , намагніченість насичення і електронна провідність зростають. Виникнення ФМ провідного стану відбувається в результаті появи ефекту подвійного обміну між іонами Mn^{2+} и Mn^{3+} .

Також, нестехіометрія за киснем впливає на магнітні властивості легованих манганітів. На рис. 1.7. представлена магнітна фазова діаграма кисневодефіцитних лантан-стронцієвих манганітів. Зі збільшенням концентрації вакансій кисню $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\gamma}$ манганіти зазнають ряд послідовний магнітних перетворень в основному стані: від феромагнетика ($0 \leq \gamma \leq 0,05$) через неоднорідний магнітний стан ($0,13 \leq \gamma \leq 0,2$), подібний кластерному спіновому склу, до зарядово-неупорядкованого

антиферомагнетика ($\gamma=0,25$) [19]. Подібні зміни магнітного стану ймовірно пов'язані зі зменшенням концентрації іонів Mn^{4+} при збільшенні аніонних вакансій.

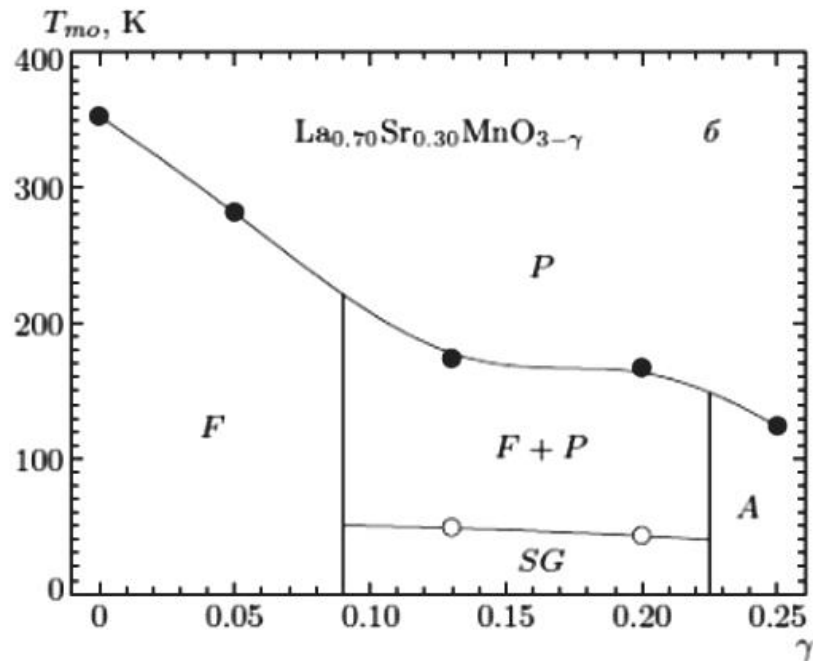


Рис. 1.7 - Магнітна фазова діаграма аніон-дефіцитних манганітів $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\gamma}$. F – феромагнетик, P - парамагнетик, F+P –змішаний магнітний стан із феромагнітних кластерів в парамагнітній матриці, SG - кластерне спінове скло, A – антиферомагнетик [19].

1.3.2 Інші види нестехіометрії

Нестача лантану і надлишок марганцю в манганітах лантану так само призводить до зміни валентності у деякої частини катіонів марганцю і виникнення вакансій. Наявність вакансій La призводить до утворення катіонів Mn^{4+} і виникнення обмінних взаємодій $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. В самолегованих системах La_xMnO_3 при концентрації $\text{Mn}^{4+} \approx 22\%$ спостерігається перехід із спін-скляного в феромагнітно ізолюючий стан, а при концентрації понад 24 % - в феромагнітно провідний стан [24]. На рис. 1.8 представлена магнітна фазова

діаграма самолегованих манганітів $\text{La}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0,815 \leq x \leq 1,0$) [25]. Як видно з рисунка, зі зміною концентрації x від 1,0 до 0,815 збільшується концентрація катіонів Mn^{4+} , і як наслідок, зменшується кількість співіснуючих феромагнітних фаз і спостерігається лінійне зростання T_C кожної з цих фаз. Крім того, зі збільшенням концентрації катіонів Mn^{4+} до 16 % спостерігається перехід з спін-скляного в феромагнітно ізолюючий, а при концентрації понад 18 % - феромагнітно металевий стан.

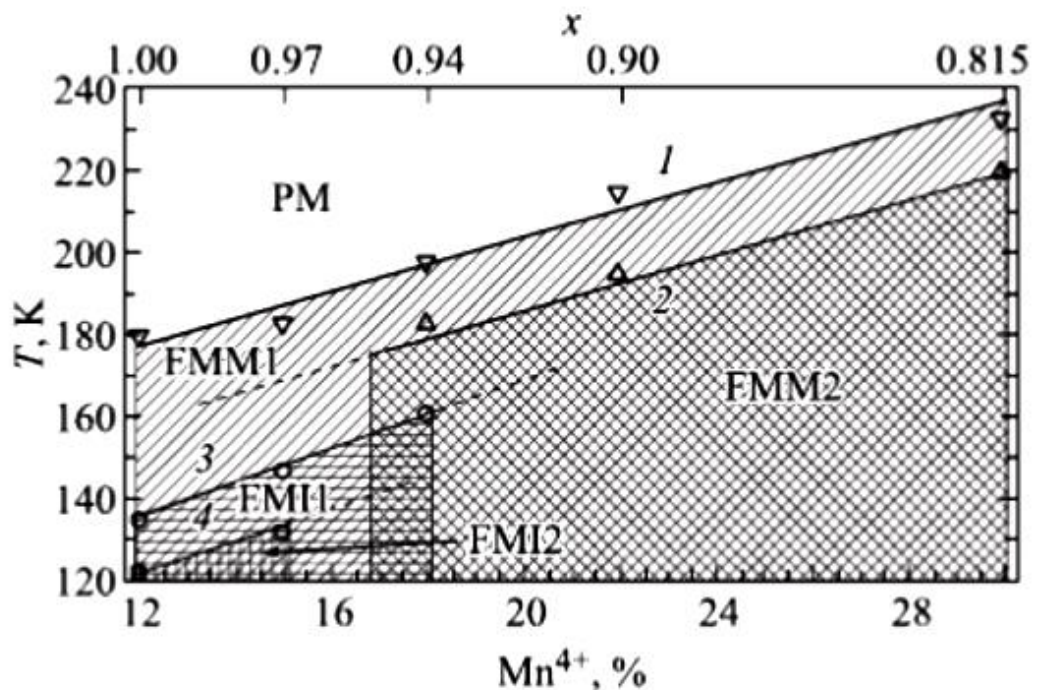


Рис. 1.8 - Магнітна фазова діаграма системи $\text{La}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (залежність T_C чотирьох (1-4) феромагнітних фаз від концентрації Mn^{4+}). FMM, FMI, PM – феромагнітно металевий, феромагнітно ізолюючий і парамагнітний стани, відповідно[25].

Так само, були проведені дослідження впливу надлишкового марганцю на структурні, магнітні і транспортні властивості самолегованих і легованих манганітів [26-28]. В роботі [26] представлені результати дослідження магнітних і транспортних властивостей манганітів з надлишком марганцю $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ($x=0,1-0,4$). Дослідження показали, що зі збільшенням

концентрації надлишкового марганцю структура ґратки зберігається, однак спостерігається зменшення параметрів ґратки. Такі зміни структури зі збільшенням концентрації x призвели до збільшенню T_C , зниженню питомого опору і росту магнітоопору (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 - Параметри кристалічної ґратки; температур Кюрі T_C і переходу метал-діелектрик T_{MD} ; магнітоопір $\Delta R/R$ манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$

x	Параметри комірки орторомбічної структури ($Pnma$)			T_C , К	T_{MD} , К	$\Delta R/R$, %
	a , Å	b , Å	c , Å			
0,1	5,506	5,552	7,796	239,6	234,6	21,5
0,2	5,497	5,527	7,736	240,0	238,2	25,6
0,3	5,464	5,515	7,728	240,4	239,1	27,8
0,4	5,471	5,513	7,719	240,9	239,5	28,5

Згідно експериментальним результатам авторами роботи [26] було показано, що надлишковий марганець повністю розчиняється в твердому розчині манганітів, і іони Mn^{3+} , Mn^{4+} і Mn^{2+} разом із вакансіями утворюють площинні кластери з різноспрямованими магнітними моментами, в яких існує конкуренція подвійного і непрямого обміну.

Аналогічні результати показали дослідження манганітів складів $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) [27] і $(\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ($x=0; 0,1; 0,2$) [28]. Із збільшенням концентрації надлишкового марганцю спостерігається зростання T_C і піку КМО ефекту в 2-3 рази (рис.1.9).

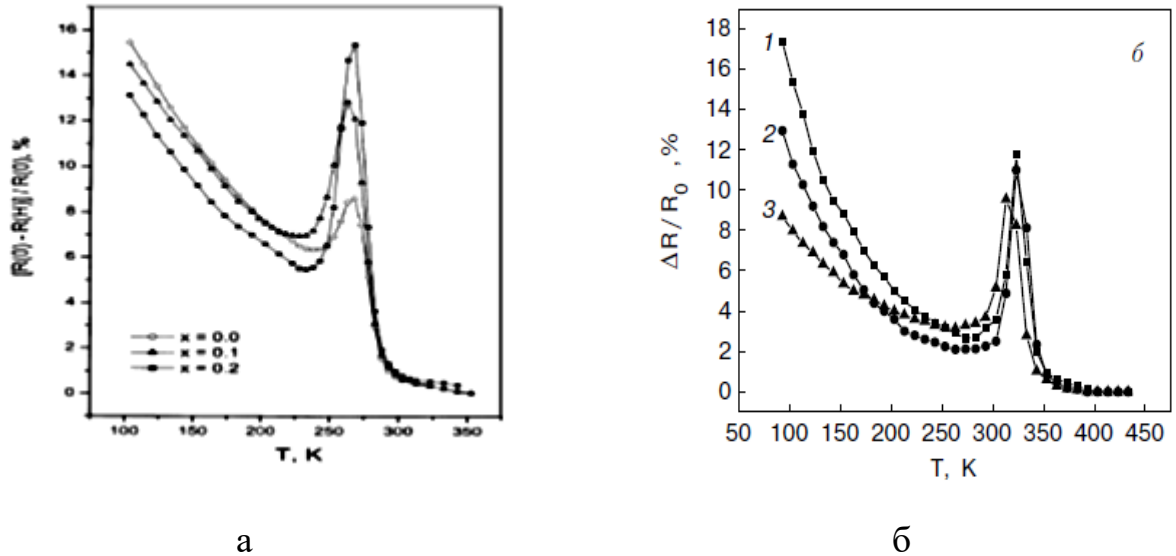


Рис. 1.9 - Температурні залежності магніторезистивного ефекту в магнітному полі 5 кЕ для манганітів складів $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ (а) і $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ (б) із робіт [28] і [27], відповідно.

Таким чином, можна зробити висновок, що нестехіометрія у вигляді надлишку марганцю призводить до значних змін магнітних властивостей і збільшенню величини магніторезистивного ефекту в легованих манганітів. З точки зору магнітної однорідності і величини ефекту КМО найбільш оптимальними є склади манганітів з надлишком марганцю $0 \leq x \leq 0,3$.

1.4. Ефект КМО в керамічних манганітах

Для з'ясування природи виникнення КМО було проведено безліч досліджень монокристалічних, плівкових, нанокристалічних і керамічних манганітів. Отримання і вивчення нанорозмірних і керамічних (полікристалічних) об'єктів привело до відкриття нових явищ і властивостей в манганітах.

В роботі [29] для з'ясування природи КМО ефекту в манганітах в магнітному полі були проведені дослідження монокристалічних і полікристалічних зразків $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ манганітів за допомогою технології

магніто-оптичних зображень (МОЗ) з високою роздільною здатністю (рис. 1.10).

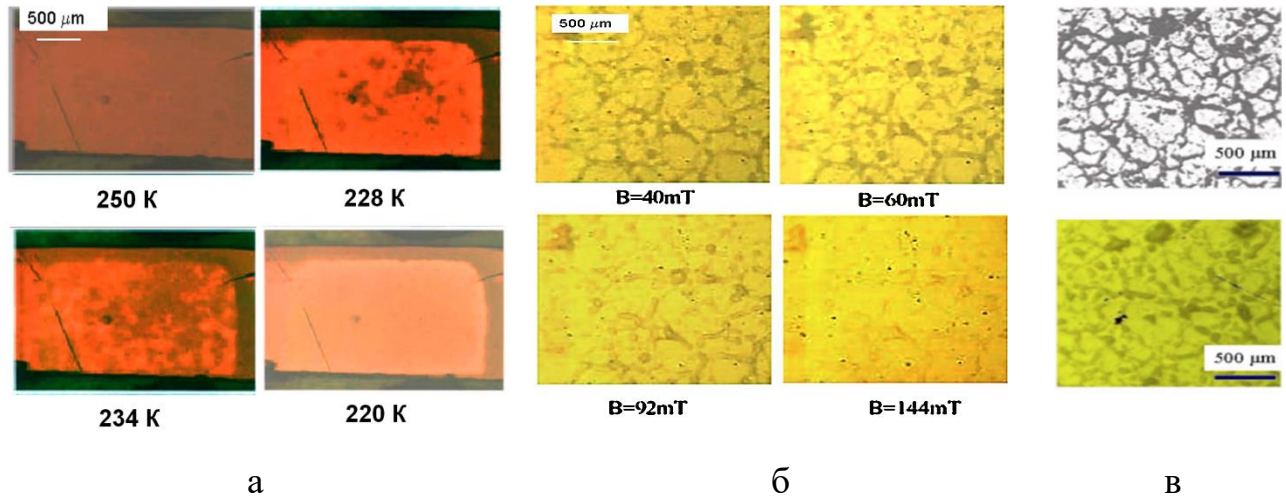


Рис. 1.10 – МОЗ високого дозволу для монокристалічного зразка (а) в магнітному полі 60 мТ при різних температурах [29]. Процес намагнічування для полікристалічного зразка (б) при 11 К. (в) - СЕМ і МОЗ фотографії полікристалічного зразка при $T=200$ К в полі 60 мТ.

Як показали результати дослідження, формування та еволюція магнітних доменів в залежності від поля або температури чітко спостерігалися навколо і набагато нижче температури $T_C=240$ К для монокристалічного зразка, причому, різка зміна магнітоопору спостерігається при переході з парамагнітного в феромагнітний стан в безпосередній близькості від T_C (рис. 1.10, а). У полікристалічному зразку, навпаки, зміна магнітоопору реалізується в широкому діапазоні температур нижче T_C , крім того, на процес намагнічування сильно впливає наявність границь зерен (рис. 1.10, б). Як видно з рис. 1.10, в, порівняння СЕМ і МОЗ зображень показало, що темні немагнітні ділянки відповідають границям зерен.

В роботі [30] показано, що в монокристалі $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ манганіту проявляється КМО ефект тільки поблизу T_C і при великому магнітному полі (10 Т), на відміну від полікристалічного зразка того ж складу, де магнітоопір має

два різних типи: великий магнітоопір при малих полях в широкому діапазоні температур за рахунок спін-поляризованого тунелювання між зернами і магнітоопір при T_C у великому магнітному полі, величина якого незалежна від температури. Перший тип магнітоопору прийнято називати «зовнішнім» (extrinsic), за який відповідають розупорядкувані границі зерен, а другий тип - «внутрішнім» (intrinsic) або КМО, за який відповідає тіло зерна. В роботі [31] була запропонована модель поведінки двох типів магнітоопору в залежності від розміру зерна в керамічних $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ манганітах. По мірі збільшення розміру зерна об'ємна частка границі зерна зменшується, а це в свою чергу, зменшує внесок спін-тунельованого магнітоопору (або ТМО), що призводить до зниження низькотемпературного «зовнішнього» магнітоопору і зростання величини КМО (див. рис. 1.11.).

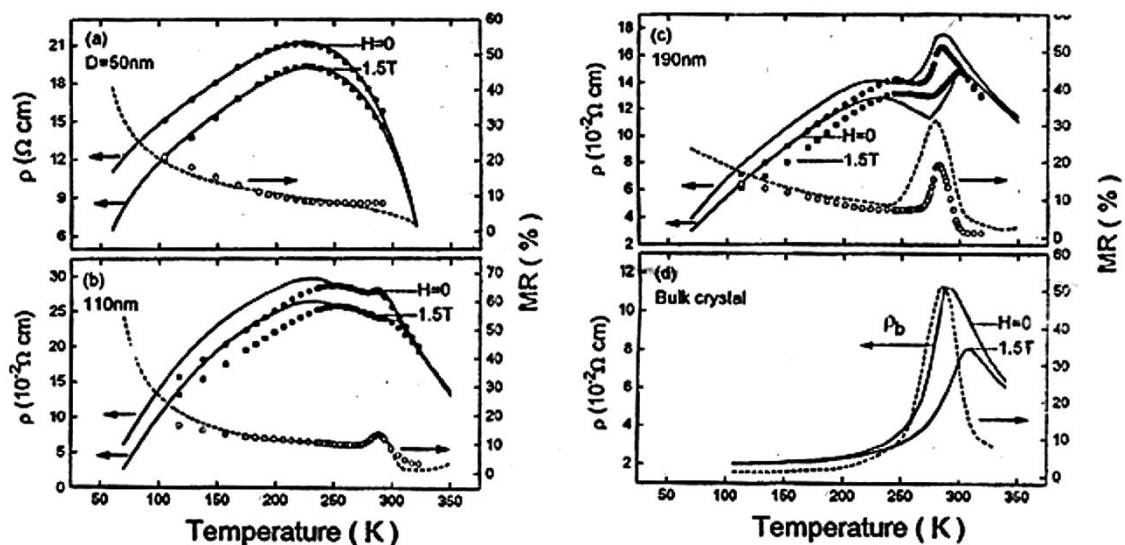


Рис. 1.11 - Температурні залежності питомого опору ρ в нульовому і магнітному полі $H=1,5$ Т та магнітоопір MR для полікристалічних зразків із різним розміром зерна і монокристала манганіту $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ [31].

Як видно з рисунку (bulk crystal) в монокристалі «зовнішній» магнітоопір відсутній. Аналогічні дослідження манганітів складу $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ в роботі [32] показали, що при досягненні деякого критичного розміру зерна (150 нм)

з'являється «внутрішній» магнітоопір і зменшується роль тунельної компоненти.

Отримані результати ініціювали величезну кількість нових досліджень легованих манганітів в цій області. Використовуючи різні методи отримання нанорозмірних матеріалів, призвело до можливостей вивчити еволюцію магнітних і транспортних властивостей легованих манганітів від наночастки розміром ~ 10 нм до об'ємного полікристалу, варіюючи температурою спікання (рис. 1.12).

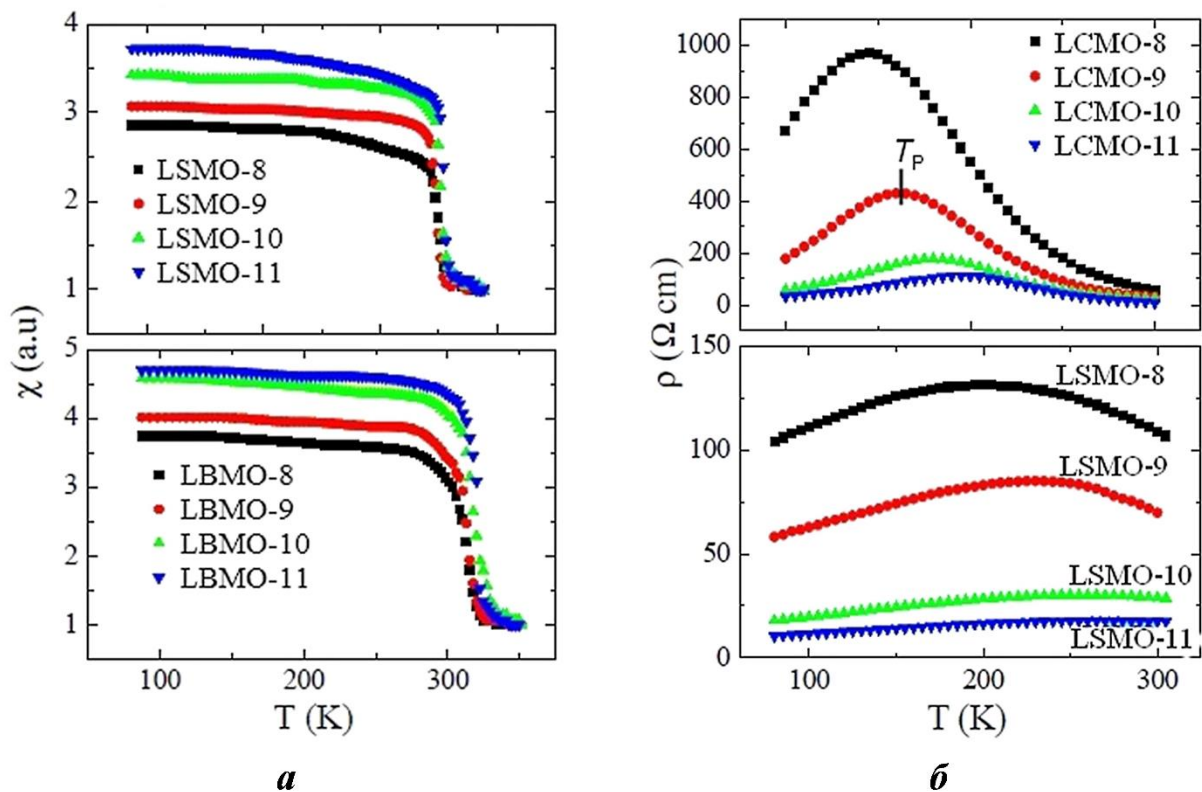


Рис. 1.12 - Температурні залежності магнітної сприйнятливості (а) і питомого опору (б) для манганітів $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$ (LCMO) и $\text{La}_{0,65}\text{Ba}_{0,35}\text{MnO}_3$ (LBM0), спечених при температурах 800 (8), 900 (9), 1000 (10) і 1100 $^{\circ}\text{C}$ (11) [39].

Дослідження розмірного ефекту в манганітах різних складів в феромагнітному стані [32-39] показали, що зі зменшенням розміру кристалітів зменшується частка феромагнітної фази, незначно зростає значення T_C ,

спостерігається різке збільшення питомого опору, яке супроводжується зміщенням температури піку T_p (точки переходу метал-напівпровідник) в зоні низьких температур і її сильною розбіжністю з T_C (див. рис. 1.12)

Така поведінка магнітотранспортних властивостей може бути пояснено за допомогою моделі «ядро-оболонка» (core-shell), запропонованою в [31]. У структурі «ядро-оболонка» (рис. 1.13) внутрішня частина зерна (ядро) матиме ті ж властивості, що і об'ємний манганіт, а зовнішній шар (оболонка товщиною w) буде містити більшість кристалографічних дефектів і дефектів за киснем, що призведе до утворення магнітно неупорядкованого «мертвого» шару. У міру зменшення розміру зерна товщина оболонки w збільшується.

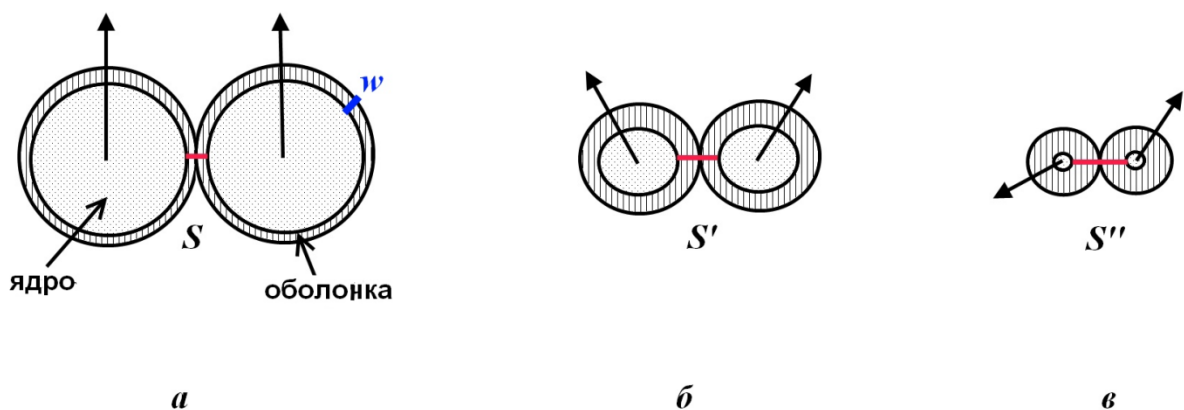


Рис. 1.13 - Феноменологічне уявлення про можливе впорядкування основних магнітних моментів у структурі «ядро-оболонка» з різними розмірами зерен манганіту в залежності від температури: а – феромагнітне (s мале, $T_B \approx T_C$), б – викривлене феромагнітне ($s' > s$, $T_B < T_C$), в – суперпарамагнітне ($s'' > s' > s$, $T_B \ll T_C$) [31].

Загальна товщина бар'єру між ядрами двох сусідніх зерен s визначається як $s = 2w + d$, де d – відстань між кристалітами. У разі великих розмірів зерен (рис. 1.13, а) s занадто мала і спостерігається феромагнітний зв'язок між сусідніми зернами. Зі зменшенням розміру зерен величина s зростає, тобто росте товщина неупорядкованого поверхневого шару, а об'ємна частка магнітно

впорядкованого ядра зменшується, і температура блокування магнітних моментів (T_B) знижується (рис. 1.13, б, в), що призводить до магнітно неупорядкованого стану зерен манганіту, тим самим зменшуючи значення температури піку T_P і збільшуючи величину опору (як видно з рис. 1.12, б).

Однак, дана модель може описувати лише порошкові матеріали, оскільки кераміка має більш складну структуру, яка може значно впливати на її властивості. Тому в світовій літературі з вивчення властивостей манганітів досі немає однозначної відповіді на питання про природу походження КМО в керамічних манганітах і це питання залишається досі відкритим.

1.5. Механізми провідності в керамічних манганітах

Щоб зрозуміти механізм провідності в керамічних манганітах з КМО ефектом, були зроблені зусилля по вивченню електротранспортних властивостей шляхом аналізу експериментальних даних феро-, а також парамагнітних регіонів з використанням різних теоретичних моделей.

Дані температурної залежності опору керамічних манганітів (рис. 1.12, б) показують металеву поведінку в ФМ області для всіх зразків. Хундлі і ін. [40] припустили, що нижче T_C переважає стрибковий механізм поляронної провідності і полярон складається з d -електронів. Характерний розмір полярона може змінюватися від "малого" при високій температурі до "великого" при низькій температурі. Великі полярони є делокалізовані і можуть мати питомий опір, порівняним з бідними металами.

Для опису температурної залежності питомого опору легованих манганітів в ФМ фазі $\rho_{FM} (T < T_P)$ використовуються наступні рівняння:

$$\rho_{FM} = \rho_0 + \rho_1 T, \quad (1.3)$$

$$\rho_{FM} = \rho_0 + \rho_2 T^2, \quad (1.4)$$

$$\rho_{FM} = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4,5} T^{4,5}, \quad (1.5)$$

де ρ_0 – залишковий опір, що характеризує процес розсіювання на границі зерен (або доменів) і точкових дефектах, член $\rho_1 T$ відповідає термічно дифузійному процесу провідності [41], $\rho_2 T^2$ – електрон-електронному процесу розсіювання [42], а $\rho_{4,5} T^{4,5}$ обумовлено комбінацією електрон-електронного, електрон-магнетонного й електрон-фононного процесів розсіювання [43]. Знаходження числових значень цих параметрів шляхом апроксимування експериментальних даних є необхідним для з'ясування природи і вкладу того чи іншого процесу розсіювання в процес провідності манганітів в ФМ області.

Дослідження магнітотранспортних властивостей (рис. 1.14, а) епітаксійних плівок [44,45] складів $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ (50 нм) і $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ (25 нм) при температурах істотно нижче температури Кюрі електроопір ρ слідує співвідношенню (1.5), коефіцієнти ρ_0 і ρ_2 в якому не залежать від температури і магнітного поля, а $\rho_{4,5}$ також не залежить від температури, але приблизно лінійно зменшується зі збільшенням напруженості магнітного поля (рис. 1.14, б).

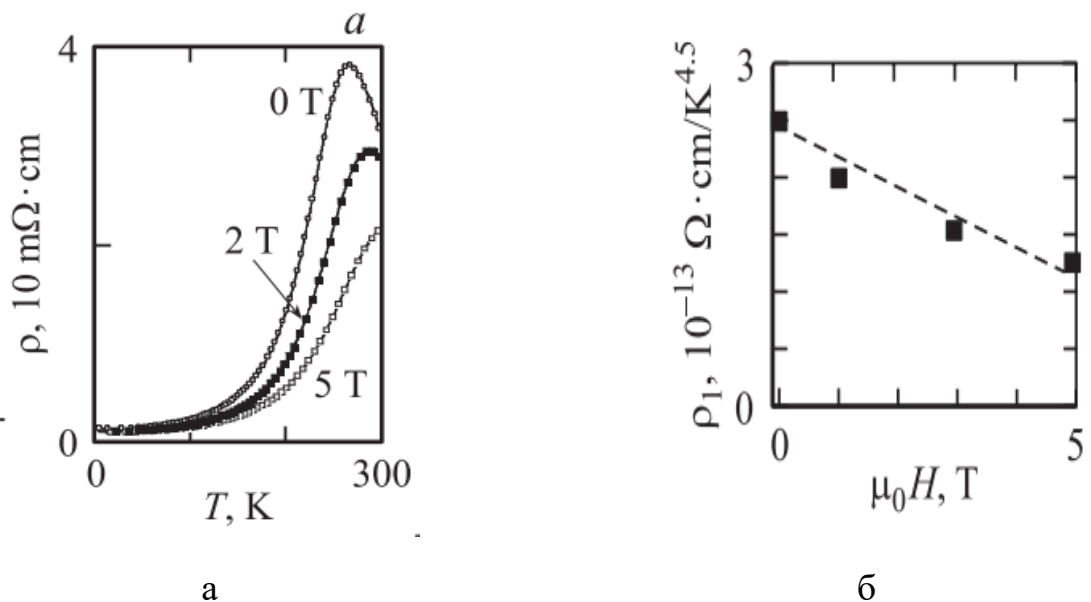


Рис. 1.14 - Залежності $\rho(T)$ для плівки $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ (25 нм), виміряні в різному магнітному полі (а) [45] і залежність коефіцієнта $\rho_{4,5}$ (позначений як ρ_1) від магнітного поля (б) для плівки $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ (50 нм) [44].

Великі значення параметра $\rho_{4,5}$ в плівках обумовлено збудженням спінової системи внаслідок низького рівня легування і неоднорідною релаксацією механічних напружень, що призводить до магнітного безладу.

Вивчення електротранспорту властивостей полікристалічних манганітів [33, 46, 47] виявило залежність коефіцієнтів з (1.3-1.5) не тільки від величини прикладеного магнітного поля, а й від розміру зерна (температури спікання), тобто участь границь зерен в процесах розсіювання носіїв заряду. При чому значення величин цих коефіцієнтів зменшуються нелінійно зі зростанням зерна (температури спікання), відсутні подробиці і пояснення причин їх зменшення, виявлення закономірностей і природи їх виникнення.

В роботі [48] було показано, що спін-поляризоване тунелювання і спінове розсіювання на кордонах поділу грають другорядну роль і що домінуючий внесок в низькотемпературний магнітоопір обумовлений мезомасштабним відгуком магнітних неоднорідностей, індукованих границями зерен. Границі зерен (рис. 1.15) можуть мати стехіометричні відхилення, нестехіометрія за киснем, невідповідність кристалографічної орієнтації, структурні викривлення, магнітні неоднорідності, деформації або інші дефекти, такі як кластери, границі субзерен, тощо, впливають на процеси намагнічування/розмагнічування, зміщення області фазового переходу і появи анізотропії магнітоопору в слабких полях.

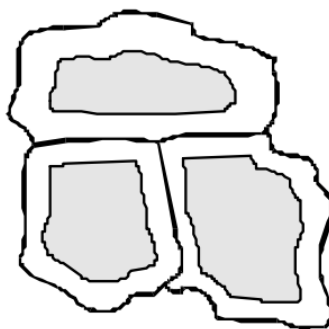


Рис. 1.15 – Схематичне зображення областей границь зерен. Области сірого кольору - гомогенна магніто-однорідна ФМ ділянка зерна, білого кольору - немагнітна або магніто-неоднорідна ділянка кордону зерна [48].

У парамагнітній області (ПМ) (вище T_p) зміни питомого опору з температурою можуть бути описані двома стрибковими моделями: адіабатичних поляронів малого радіусу зі змінною (VRH модель) або постійною довжиною стрибка (ASPH модель). Перша модель запропонована для пояснення електропровідності трохи вище T_p , тобто, в діапазоні $T_{p0} < T < \theta_{D/2}$, (θ_D - температура Дебая), а друга для температур вище $\theta_{D/2}$. Для опису температурної залежності питомого опору легованих манганітів в ПМ фазі використовуються наступні рівняння:

1. для поляронів зі змінною довжиною стрибка (VRH) використовують закон Мотта [49], виражений у вигляді

$$\rho_{\text{ПМ}} = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}, \quad (1.6)$$

де ρ_0 залежить від зробленого припущення про електрон-фононну взаємодію та в більшості випадків розглядається як стала, хоча і незначно залежить від температури. T_0 - характерна температура Мотта (енергія локалізації носіїв заряду в одиницях температури) [49];

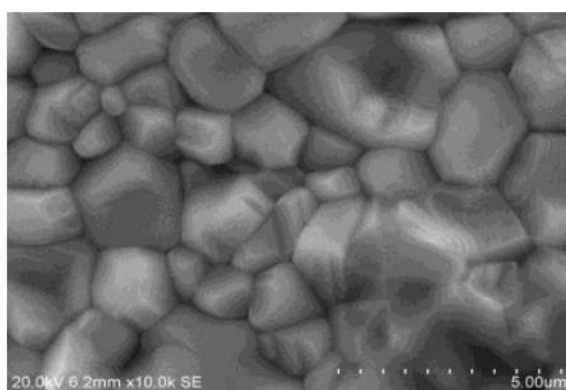
2. згідно адіабатичній теорії Еміна-Гольштейна [50] для моделі поляронів малого радіусу з постійною довжиною стрибка (ASPH) рівняння залежності питомої опір має такий вигляд

$$\rho_{\text{ПМ}} = BT \exp(E_a/k_B T), \quad (1.7)$$

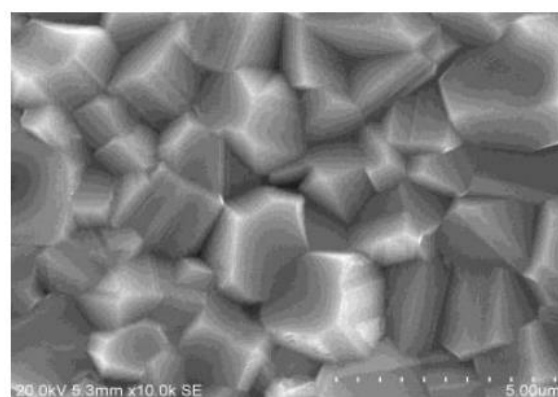
де E_a – енергія активації для стрибка поляронів провідності, B – залишковий опір в даній моделі.

Згідно з даними апроксимації експериментальних даних, обидві моделі добре описують зміни питомого опору з температурою в ПМ фазі, однак, друга модель дає найкращий коефіцієнт лінійної кореляції [38, 50].

Дослідження впливу температури спікання на магнітотранспортні властивості в ПМ області в керамічних манганітах [33, 46, 49] так само показали залежність значення величини E_a від мікроструктури кераміки. В роботі [33] авторами було виявлено, що в $\text{Nd}_{0,68}\text{Sr}_{0,32}\text{MnO}_3$ кераміці, спеченої при 1270 °С, зерна росли за спіральним напрямком (рис. 1.16, а), що викликало збільшення E_a і зсув T_p до більш високої температури. Згідно з аналізом експериментальних і розрахункових даних, зроблено висновок, що в керамічних манганітах з ростом температури спікання на електричні, мікроструктурні і магнітотранспортні властивості домінуючи впливає механізм зростання зерна.



а



б

Рис.1.16 – СЕМ фотографії поверхонь зразків $\text{Nd}_{0,68}\text{Sr}_{0,32}\text{MnO}_3$ керамічних манганітів, спечених при 1270 °С (а) і 1350 °С (б).

Однак, всі вище приведені моделі не можуть пояснити помітні зміни питомого опору поблизу T_p . Для вирішення цієї проблеми в роботах [51, 52] була запропонована нова феноменологічна модель, заснована на механізмі фазового розшарування. У цій моделі, загальний опір є сумою вкладів від ПМ і ФМ областей, і загальний опір ρ при будь-якій температурі визначається зміною об'ємних часток обох областей.

Загальний опір може бути виражено як

$$\rho = f \rho_{\text{ФМ}} + (1 - f) \rho_{\text{ПМ}} \quad (1.8)$$

де f - об'ємна частка ФМ області, яка може бути виражена через розподілення Больцмана як

$$f = \frac{1}{\{1 + \exp(\Delta U / k_B T)\}} \quad (1.9)$$

Де ΔU – різниця енергії між ФМ і ПМ станами, k_B – стала Больцмана.

При $T=0$ К ФМ є основним станом системи, а енергія стану ПМ вище, і різниця енергій ΔU досягає максимального значення - U_0 . Оскільки стан ФМ є спін-впорядкованим, то він дуже чутливий до температури. При підвищенні температури з'являються деякі ПМ області, але дальній порядок ФМ буде збережений до характерної температури T_C^{mod} (тут T_C^{mod} - температура ФМ-ПМ переходу, яка використовується в даній моделі і приблизно або рівна T_C). В області T_C^{mod} можна розширити $\Delta U(T)$ до першого порядку $(T - T_C^{mod})$ і вимагати, щоб $\Delta U \approx 0$ при $T = T_C^{mod}$, тоді можна записати наступний вираз

$$\Delta U \approx -U_0(T - T_C^{mod}) \quad (1.10)$$

де U_0 можна представити як різницю енергій між ФМ і ПМ для температури значно нижче T_C^{mod} , якщо екстраполювати вираз (1.10) до низьких температурах.

Апроксимації експериментальних даних залежності $\rho(T)$ за допомогою формули (1.8), використовуючи відповідні рівняння (1.3)-(1.7) для загального опору, можна отримати температурну залежність об'ємної частки ФМ фази $f(T)$, яка в першому наближенні відповідає наведеній намагніченості $f(T) = M/M_S$ де M_S - намагніченість насичення [51,52].

Вивчення значень величини U_0 має важливу роль у вивченні природи виникнення КМО ефекту і його управлінням. В роботі [53] теоретичний розрахунок показав, що в манганітах значення U_0 становить близько 0,2-0,4 еВ. Вивчення магніторезистивних властивостей в $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,95}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$ епітаксійних плівках [51] дало значення $U_0=0,3-0,4$ еВ, яке слабо залежить від величини напруженості магнітного поля. Результати дослідження транспортних властивостей $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_3$ керамічних манганітів [46] показали, що при збільшенні температури спікання від 1000 до 1300 °С значення U_0 збільшуються від 0,15 до 0,31 еВ і зменшуються у зовнішньому магнітному полі. Однак, наведені вище результати лише поодинокі роботи і не дають повної інформації для розуміння процесу виникнення КМО в керамічних манганітах.

Таким чином, апроксимування експериментальних даних температурних залежностей питомого опору зразків манганітів за формулами (1.3)-(1.10) за найкращим коефіцієнтом лінійної кореляції з даними дає числові значення температурних коефіцієнтів. Аналіз і порівняння числових значень цих коефіцієнтів дають дані про вплив того чи іншого фізичних процесів на транспортні властивості керамічних манганітів. Фактори, що впливають на провідні властивості манганітів, залежать не тільки від складу і розміру зерна, а й від мікроструктури манганітової кераміки, яка сформувалася в процесі спікання, що включає в себе розміри і форми зерен, границь, пор, проміжних фаз, домішки, присадок, тощо.

1.6. Основи спікання й отримання керамічних матеріалів

З вище описаних підрозділів було з'ясовано, що керамічні манганіти мають ряд переваг за різноманітністю властивостей. Крім того, керуючи мікроструктурою кераміки, можна отримати необхідні властивості для даного

матеріалу. Тому розгляд основ фізичних процесів при спіканні кераміки є важливим для дослідження властивостей керамічних манганітів.

1.6.1. Основи твердофазного спікання кераміки

Спіканням називають нагрівання і витримку порошкової формовки при температурі нижче точки плавлення основного компонента з метою забезпечення заданих механічних і фізико-хімічних властивостей. У процесі спікання заготованка або вільно насипаний порошок перетворюються в міцне керамічне тіло з властивостями, які наближаються до властивостей компактного (безпористого) матеріалу. Спікання у вирішальній мірі визначає кінцеві властивості порошкових матеріалів і виробів. Основними параметрами процесу спікання є температура, швидкість нагріву, середовище, в якому він протікає [55].

При нагріванні порошкових формовок відбувається складний комплекс різноманітних фізико-хімічних явищ, що протікають одночасно або послідовно. Під час спікання відбувається зміна розмірів, структури і властивостей вихідних порошкових тіл, протікають процеси поверхневої, граничної і об'ємної само- і гетеродифузії, різноманітні дислокаційні явища, здійснюються перенесення речовини через газову фазу, хімічні реакції, релаксація мікро- і макронапружень, рекристалізація частинок і ін. В даний час не існує загальноприйнятого визначення процесу спікання [53].

Рушійна сила спікання - надлишкова поверхнева енергія системи, що виявляється в поверхневому натягу, яка прагне скоротити площу вільної поверхні [53-57].

Механізми переносу речовини можуть бути різними (рис. 1.17): в'язка течія, об'ємна і поверхнева дифузія, дифузія по границі зерна, випаровування-конденсація.

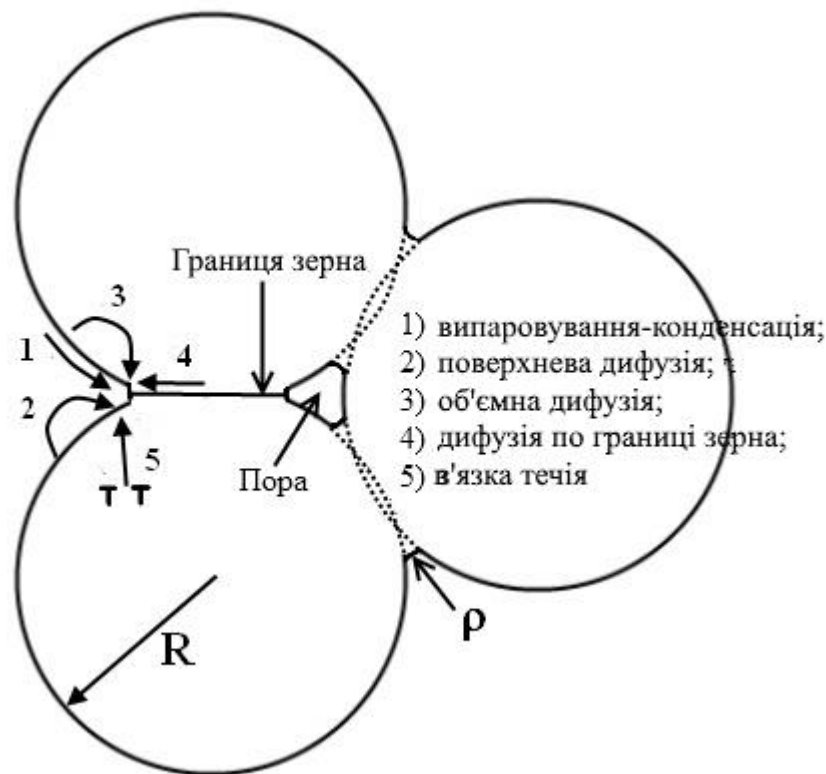


Рис. 1.17 – П'ять різних механізмів масопереносу при спіканні порошкових тіл.
 R – радіус кристаліту, ρ – радіус шийки

З атомістичної точки зору перенесення речовини при спіканні визначається відмінностями в значенні тисків і змін вільної енергії на поверхнях з різною кривизною. Вплив посилюється, коли радіуси кривизни менше декількох мікрометрів. При спіканні велика роль дефектів структури і домішок. Це є однією з головних причин того, що керамічна технологія базується на дисперсних матеріалах з невеликими розмірами частинок. Отримання кераміки з хімічно чистих вихідних матеріалів ускладнюється, тому що спікання ускладнюється і зберігається значна пористість. Оцінку спікання проводять за допомогою різних показників: уявна щільність, пористість, зміна маси, інше. При описуванні структури матеріалу, що спікається, виділяють три принципово відмінних станів порошкового тіла (рис. 1.18), кожний з яких відповідає певній стадії [54].

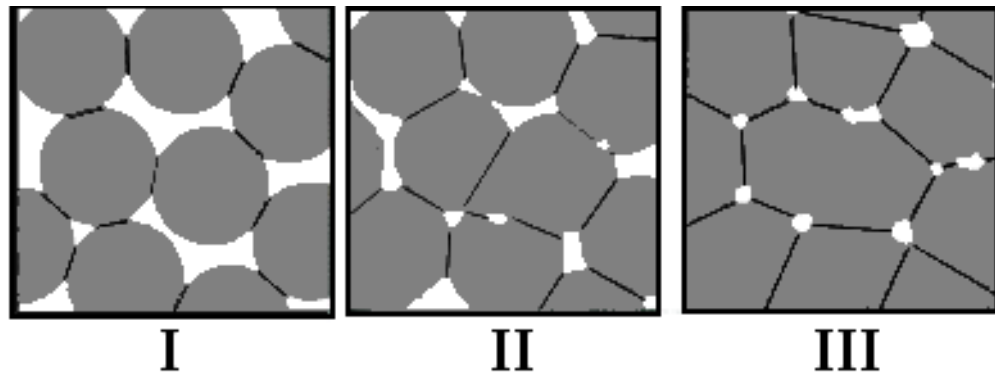


Рис. 1.18 - Стадії спікання кераміки: I – початкова, II – проміжна, III – заключна.

На першій (початковій) стадії відбувається припікання кристалітів (часток) один до одного, що супроводжується збільшенням площі контакту між ними. З підвищенням температури відбувається інтенсивне зростання контактів, зближення частинок і значне ущільнення, але механічна міцність збільшується мало. Пори перешкоджають переміщенню границь між кристалітами, і вони ще не є границями зерен. Загальна пористість змінюється в основному за рахунок відкритих пор. Вочевидь, при такому зближенні частинок великого значення набувають сили Ван-дер-Ваальса; ущільнення відбувається в результаті ковзання частинок залишковими напруженнями після пресування, а також, що найбільш ймовірно, силами поверхневого натягу, значення яких велике для малих частинок і пор (<10 мкм) і еквівалентно капілярному тиску. Можливий тут і механізм поверхневої дифузії. Рушійні сили створюються в основному надлишковою поверхневою енергією в системі [55-57].

На другій стадії пористе тіло може бути представлено у вигляді сукупності двох фаз - фази речовини (частки) і фази «порожнечі» (пори). Проміжна стадія характерна припіканням частинок в зонах контактів (рис. 1.18), які починають ущільнюватися. Утворюється сітка зерен. Пори, що мають вид сполучених каналів, поступово зменшуються і утворюють ізольовані області, які можуть розміщуватися як по границях зерен, так і всередині їх. Зі

збільшенням щільності зростає і механічна міцність матеріалу. Результируюча сил, що діють на будь-яку поверхню частинок, спрямована всередину зерна і завжди має тенденцією до скорочення поверхні. Рушійна сила тим більше, чим більше поверхнева енергія, значення на якій росте зі збільшенням кривизни поверхні. При спіканні порошків зонами з більшою кривизною є місця контактів частинок, тому за рахунок їх зменшується пористість і загальна поверхня. На проміжній стадії перенесення речовини може здійснюватися всіма механізмами, але тільки в'язка течія і об'ємна дифузія забезпечують ущільнення матеріалу. Поверхнева дифузія і перенесення через газову фазу не є спіканням.

Для третьої стадії характерною є ліквідація окремих пор і дефектів решітки в результаті зменшення вільної поверхні. В результаті відбувається заліковування пор; коалесценція пор, яка веде до зменшення їх поверхні при незмінному об'єму за рахунок злиття; збірна рекристалізація, що приводить до зменшення загальної поверхні кордонів зерен.

1.6.2. Спікання в присутності рідкої фази

Рідка фаза при спіканні утворюється в результаті розплавлення більш легкоплавкого компонента або за рахунок утворення легкоплавкої евтектики. Поява рідкої фази в більшості випадків призводить до активізації процесу спікання і заліковування пор. Важливого значення набувають такі явища: змочування і розтікання рідкої фази на границях зерен, що полегшують переміщення частинок приграничним ковзанням; капілярні явища і проникнення рідкої фази в щілини; збільшення швидкості дифузії. Все це сприяє збільшенню щільності матеріалу [53,58]. Ущільнення в цьому випадку відбувається під дією капілярних сил.

Весь процес спікання можна розбити на три фази (рис. 1.19). Початкова фаза характеризується перегрупуванням частинок за допомогою взаємного проковзування. Рідка фаза з'являється на ранній стадії спікання при $T=650-$

700 °С, розподіляється між частинками, зменшуючи міжчасткове тертя і полегшуючи взаємне переміщення частинок. Крім того, через часткове розчинення поверхневих нерівностей з малим радіусом кривизни змінюється форма частинок.

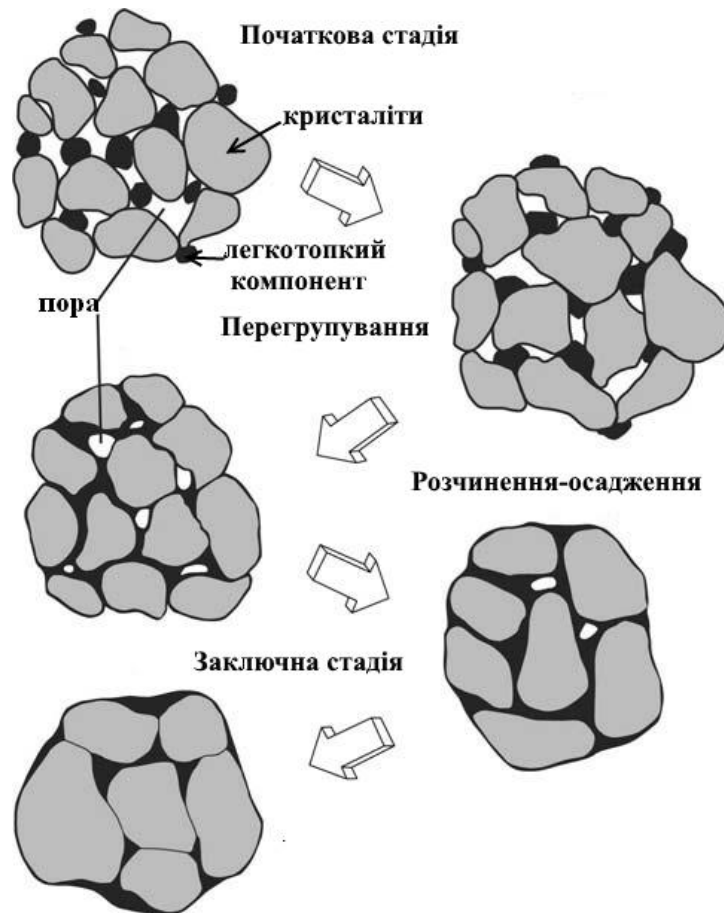


Рис.1.19 – Схематичне зображення зміни мікроструктури при рідинофазному спіканні.

На другій фазі здійснюється перенесення матеріалу через рідку фазу за допомогою розчинення-осадження. Пересичення рідкої фази відбувається в результаті розчинності найбільш дрібних частинок і їх контактних ділянок. Області, що прилягають до пор, знаходяться під впливом напруг, що розтягують, тому надлишок атомів в рідині кристалізується в цих областях, забезпечуючи ущільнення матеріалу. Зерно росте через відносно повільного процесу дифузії окремих атомів через рідку фазу. Тонка плівка розплаву по границях зерен перешкоджає їх росту і процесу міжзеренної збиральної

рекристалізації. Це уповільнення створює сприятливі умови для зменшення пористості в об'ємі зерен за рахунок стоку вакансій на границю.

На заключній стадії при наявності рідкої фази швидкість спікання зменшується у зв'язку з утворенням жорсткого скелету. При повній змочуваності формується дрібнозерниста структура, так як утворюється на поверхні частинок і по границях зерен рідка плівка призводить до їх ізоляції один від одного. Однак з підвищенням температури внаслідок випаровування і часткового витікання рідкої фази стає можливим безпосередній контакт між зернами, що призводить до зростання кристалів і збиральної рекристалізації. Якщо рідкої фази недостатньо, то відбувається припікання, міграція, зростання окремих зерен, які можуть виявитися центрами вторинної рекристалізації. Таким чином, в результаті рідино фазного спікання зменшується температура спікання і має місце інший механізм формування структури (чим без рідкої фази) [58].

1.7. Висновки до розділу 1

В цьому розділі проведено аналіз літературних даних про явище магнітоопору та його класифікацію, зокрема про відкриття КМО в легованих манганітах. Узагальнено та систематизовано відомості про основні властивості манганітів, а саме, взаємозв'язок між кристалічною, магнітною та електронною структурами в залежності від легуючого елемента Me і його концентрації x , вивчено фазові діаграми стану манганітів складів $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ і $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Встановлено, що явище КМО виникає в манганітах цих складів при концентрації $x=0,33$ при температурі фазового переходу з феромагнітної металевої в парамагнітну діелектричну фазу близької до кімнатної температури.

Розглянуто основи теорії подвійного обміну, за якою було пояснено виникнення феромагнітної металевої фази в манганітах та виявлено

обмеженість її використання. Також проаналізовано відомості про вплив різних видів нестехіометрії на магнітні та транспортні властивості манганітів, за яким було встановлено, що збільшення концентрації надлишкового марганцю від 0 до 0,3 приводить до зростання піку КМО ефекту в 2-3 рази.

Показано особливості магніторезистивних властивостей керамічних манганітів, а саме, зі зменшенням розміру кристалітів величина піку КМО зменшується аж до повного зникнення при розмірі частинки 150 нм та появи тунельного типу магнітоопору. Також проаналізовано різні феноменологічні моделі полярон-стрибкової провідності (Хундлі, Мотта, Еміна-Гольштейна) для опису температурної залежності електропровідності для легованих монокристалічних манганітів. Встановлено, що використання моделі фазового розшарування на основі дослідження вкладу об'ємних частин феромагнітних і парамагнітних областей в загальний електроопір в нульовому та при магнітному полі може надати нові знання в природі виникнення КМО ефекту в керамічних легованих манганітах.

Виявлено, що в літературі майже відсутня інформація про дослідження впливу надлишкового марганцю на формування мікроструктури кераміки після спікання та взаємозв'язок між мікроструктурою та магнітотранспортними властивостями легованих манганітів. Розглянуто основи твердо- та рідкофазного спікання для отримання кераміки із різною мікроструктурою.

На підставі аналізу викладених літературних даних показано, що управління структурою і вивчення закономірностей її взаємозв'язку з властивостями керамічних манганітів є новим і перспективним напрямком у фізиці твердого тіла.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Способи отримання нанокристалічних та керамічних зразків манганітів

Для отримання однофазних порошків з мінімальними розмірами кристалітів були використані різні методики отримання для різних складів. Порошок складу $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LMO) і $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LSMO) ($x=0; 0,2$) отримували методом спільного осадження з розчинів нітратів лантану, стронцію і марганцю сумішшю розчинів аміаку і карбонату амонію. Фільтрування осаду, що складається з гідроксидів або карбонатів відповідних металів, здійснювалося на паперовому фільтрі «синя стрічка». При синтезі матеріалу застосовувалася оригінальна запатентована ДонФТІ НАН України методика [59], що включала багаторазове холодне ізостатичне пресування (ХІП) тиском 1 ГПа з наступною термообробкою і диспергуванням. Синтез отриманих компонентів проводився при температурі 450 °С для LMO і 600 °С для LSMO.

Порошок складів $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LCMO) і $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (NSMO) ($x=0; 0,2$) були отримані золь-гель методом, оскільки саме цей метод дозволяє отримати гомогенну однофазну структуру з меншим розміром кристалітів для даних складів [60]. Стехіометрична суміш порошків оксидів лантану (неодиму), марганцю і карбонату кальцію (стронцію) високого ступеня чистоти розчинялися в оцтовій кислоті з додаванням перекису водню. До отриманого розчину в якості гелеутворюючого агента додали розчин сечовини. Отриманий гель повільно випарювали до сухого стану. Далі продукт розкладали при температурі 250-450 °С. Отримані порошки ретельно подрібнювалися і були спресовані в таблетки. Синтез манганітів проводився при температурі 600 °С.

Для дослідження магнітних і резистивних властивостей порошки компактувалися. Компактування проводилося ХІП в лабораторному пресі УВС-1 виробництва ВП ДонФТІ НАН України мультиплікаційного способу дії. Середовищем, що передає тиск, було масло «Індустріальне-20». Пресування здійснювалося відповідно до [61]. Для запобігання контакту порошку з передавальною тиск рідиною, поміщений в прес-форму порошок містився в латексну оболонку, вакуумувався і герметизувався. Після операції ХІП порошковий компакт витягувався з латексної і паперової оболонок. Схема холодного ізостатичного пресування порошків зображена на рис. 2.1.

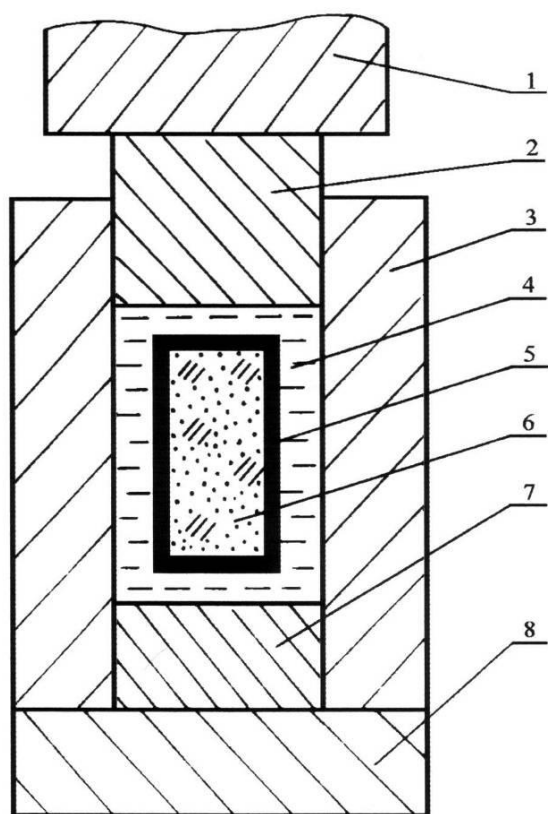


Рис. 2.1 - Схема холодного ізостатичного пресування порошків.

- 1 - плунжер преса;
- 2 - шток, що передає тиск на рідину;
- 3 - контейнер високого тиску;
- 4 - рідина, що передає тиск;
- 5 - латексна і паперова оболонки;
- 6 - порошок;
- 7 - заглушка контейнера;
- 8 - опорна нерухома плитка преса.

Для додання компактованим зразкам правильної геометричної форми прямокутника вони оброблялися алмазним шліфувальним кругом АСО 125U00-Б1-100 ГОСТ 16172-70 при швидкості обертання 1000 об/хв.

Спикання компактованих зразків проводилося при температурах 800, 900, 1000, 1200, 1300, 1400 и 1500 (1450) °С в продовж 3-х годин в атмосфері повітря у режимі нагріву/охолодження 100 °С/год в високотемпературної

лабораторної печі VP 04/16 з MoSi₂ нагрівальними елементами і похибкою $\pm 0,1\%$ від температурного діапазону.

Вимір щільності заготовок і спечених зразків здійснювалося геометричним способом, який включає в собі зважування зразків на електронних вагах Axis AD 200 (маса зразку m), вимір геометричних параметрів зразку (довжина l , ширина d , висота h) (рис. 2.2), та обчислення щільності за формулою:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{ldh} \quad (2.1)$$

Похибка вимірювання становила близько 0,05 г/см².

Після вимірювання щільності зразки, спечені при температурах вище 1000 °С, розколювались, і поверхні відколу термічно труїлися при температурі 1000 °С для візуалізації зерна і його внутрішньої структури. У зразках, спечених при температурах нижче 1400 °С, тріщина поширювалася по границям зерен, і тому візуалізувати внутрішню структуру зерна було неможливо. А в зразках, спечених при температурі 1500 (1450) °С, внутрішня структура зерна виявлялася після термічного травлення.

2.2. Рентгенофазовий та мікроструктурний методи

Рентгенофазовий аналіз (РФА) порошків і керамічних зразків здійснювався на установці Ultima IV в Cu K α випромінюванні (30 кВ/30 мА) із зігнутим графітовим кристалом-монохроматором, в кутовому інтервалі $2\theta=10-100^\circ$, з кроком 0.04° і часом експозиції в точці 3 с. Обробка даних цих вимірів проводилася з використанням програми PowderCell 2.4.

Розміри кристалітів визначали за даними трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) на приладі JEM-100СХ. Розміри зерен кераміки і кристалітів в порошкових компактах, а також ступінь однорідності розподілу елементів,

визначали за даними скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з застосуванням рентгенівського мікроаналізу на растровому електронному мікроскопі JSM-6490LV за допомогою:

- енергодисперсійного спектрометра (ЕДС) INCA Penta FETx3,
- хвильового спектрометра INCA Wave,
- детектора дифракції обернено розсіяних електронів HKL.

2.3. Магнітні методи

Однією з найпоширеніших експериментальних установок для вимірювання магнітної сприйнятливості матеріалів χ_{ac} є магнітометр змінного струму, який реалізує модуляційну методику вимірювань [62].

Принципова блок-схема установки АС-магнітометр представлена на рис. 2.2.

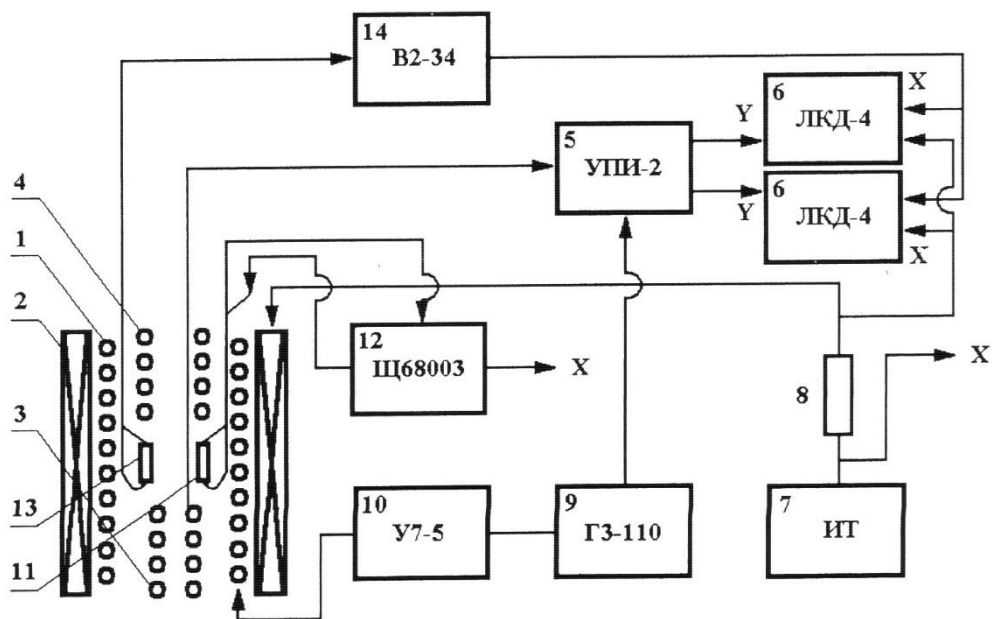


Рис. 2.2 - Блок-схема реєструючого пристрою установки.

Установка містить модуляційну котушку 1, соленоїд 2, вимірювальну котушку 3, компенсаційну котушку 4, широкопasmовий підсилювач (УПИ-2) 5,

самописний потенціометр 6 для запису температурних і польових залежностей магнітної сприйнятливості, джерело живлення струму соленоїда (ИТ) 7, шунт 8, джерело струму збудження (ГЗ-110) 9, підсилювач потужності (У7-5) 10, мідний термометр 11 з лінійним характером температурної залежності опору, цифровий універсальний омметр (Щ68003) 12, термопару 13, цифровий універсальний вольтметр (В2-34) 14.

При подачі сигналу на модуляційну котушку 1 з генератора ГЗ-110 через підсилювач потужності У7-5 в вимірювальної 3 і компенсаційної 4 котушках, включених протифазно, сигнал повністю компенсується і дорівнює нулю. При введенні в вимірювальну котушку 3 зразка з'являється сигнал розкомпенсації, пропорційний магнітній сприйнятливості зразка, який через підсилювач УПИ-2 подається для запису координати «Y» потенціометра 6. На рис. 2.2. позначені два потенціометра, один з яких використовується для реєстрації реальної або дійсної складової χ' , а другий - для відображення значень уявної частини χ'' сприйнятливості χ_{ac} . На координати «X» потенціометра 6 потрапляє або напруга, що знімається з шунта 8, пропорційне величині повільно мінливого магнітного поля H_{DC} (польові залежності), або напруга з цифрового вольтметра 12, яке пропорційне температурі (температурні залежності).

Визначення температурних залежностей диференціальної магнітної сприйнятливості проводили шляхом природного нагріву реєструючого пристрою (внаслідок теплообміну кріостату з навколишнім середовищем) після охолодження зразків до азотних температур в нульовому магнітному полі. При цьому швидкість нагріву не перевищувала 1 К в хвилину, а абсолютна похибка вимірювання температури $\sim 0,2$ К. При проведенні вимірювань вище кімнатної температури (до 400 К) використовували біфілярно намотаний нагрівальний елемент.

Для вимірювань польових залежностей $\chi_{ac}(H)$ в слабких магнітних полях (< 700 Е) використовували спеціальну вставку (соленоїд) без магнітного осердя

(для виключення впливу залишкової намагніченості). Напруженість магнітного поля контролювали зі зміни струму в соленоїді.

Основні технічні характеристики установки:

- чутливість по сприйнятливості $1 \times 10^{-7} \text{ см}^3/\text{Г}$;
- діапазон постійних магнітних полів $H=0 \div 5 \text{ кЕ}$;
- для визначення коерцитивної сили - $500 \text{ Е} \leq H \leq +500 \text{ Е}$;
- діапазон змінних модуляційних магнітних полів $0,05 \div 28 \text{ Е}$;
- можливість зміни частоти модулюючого сигналу від 20 Гц до 20 кГц ;
- в діапазоні частот модуляції $133\text{--}1273 \text{ Гц}$, амплітуда модулюючого поля

H_{mod} становила 800 А/м ;

- діапазон температурних вимірювань $77 \div 400 \text{ К}$.

В експерименті визначали зміну намагніченості зразка M в відповідь на зміну зовнішнього магнітного поля H , тобто визначали сприйнятливість χ зразка, яка відрізняється від магнітної сприйнятливості χ_0 речовини в результаті наявності внутрішнього розмагнічуючого поля H .

$$\chi_0 = \frac{\Delta M}{\Delta H_0} = \chi(1 + 4\pi N \chi_0) \quad (2.2)$$

де N - фактор розмагнічення, значення якого залежить від форми і геометричних розмірів зразка. З (2.2) отримуємо простий зв'язок між магнітною сприйнятливістю зразка χ і магнітною сприйнятливістю речовини χ_0 :

$$\chi = \frac{\chi_0}{(1+4\pi N \chi_0)} \quad (2.3)$$

$$\chi_0 = \frac{\chi}{(1-4\pi N \chi)} \quad (2.4)$$

У загальному випадку диференціальна магнітна сприйнятливість χ_{ac} складається з реальної та уявної частин. Мікроскопічна модель для комплексної магнітної сприйнятливості враховує час релаксації τ , яке показує, як швидко

система наближається до рівноваги після збудження. Результируючий вираз для комплексної магнітної сприйнятливості має вигляд [63]:

$$\chi_{ac} = \frac{\chi_0}{(1+i\omega\tau)} = \chi' - i\chi'' \quad (2.5)$$

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = \frac{1}{1+(\omega\tau)^2} \quad (2.6)$$

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \quad (2.7)$$

де ω – циклічна частота модуляційного магнітного поля.

Вплив частоти модуляційного поля на значення χ_{ac} залежить від часу релаксації τ . Існують низькочастотна ($\omega\tau \ll 1$) і високочастотна ($\omega\tau \gg 1$) межі вимірювань.

У низькочастотній межі ($\omega\tau \ll 1$) магнітна система перебуває в рівновазі зі ґраткою і при малих магнітних полях значення χ_{ac} рівні значенню статистичної сприйнятливості. Ця низькочастотна межа диференціальної магнітної сприйнятливості називається ізотермічною сприйнятливістю (χ'), оскільки спіни знаходяться в термічній рівновазі з оточенням. При цьому підході для визначення значень диференціальної магнітної сприйнятливості досить виміряти її дійсну частину.

Для визначення абсолютних значень магнітної сприйнятливості використовували феромагнітний нікель. Калібрування проводили на зразках нікелю сферичної форми ($N=4\pi/3$) при температурі рідкого азоту (77 К). З урахуванням (2.3) зв'язок χ_{ac} зразка кінцевої форми з фактором розмагнічення N , що знаходиться в феромагнітному стані, має вигляд:

$$\chi_{ac} = \frac{1}{4\pi N} \quad (2.8)$$

При більших частотах змінного поля ($\omega\tau \gg 1$), магнітний момент зразка не встигає «слідувати» за змінним магнітним полем і з'являється, так званий зсув фаз $\omega' \neq \omega$. Сприйнятливість в цьому випадку називається адіабатичною (χ'') і сильно залежить від магнітного поля. При цьому уявна частина магнітної сприйнятливості $\chi''(T)$ має максимум в області температур, при яких час релаксації τ досягає значення $1/\omega$, тобто відповідало температурі фазового переходу T_C .

Уявна частина магнітної сприйнятливості χ'' виміряна модуляційним методом на індуктивно-частотній установці (робоча частота ~ 5 МГц) в діапазоні частот модуляції 133-1273 Гц, амплітуда модулюючого поля H_{mod} становила 800 А/м [64, 65]. Зразки поміщалися в виносну котушку індуктивності, яка фіксувалася в температурній комірці. Вплив зовнішнього змінного магнітного поля призводить до зміни магнітного стану зразка. Це служить модулюючим сигналом для вимірювального пристрою. Амплітуда модуляції пропорційна уявній частині магнітної сприйнятливості досліджуваної речовини ($A \sim \chi''$), тому хід залежності $A=f(T)$ еквівалентний ходу температурної залежності сприйнятливості $\chi''(T)$.

Коерцитивне поле визначалось за максимумом в залежності магнітної сприйнятливості χ від напруженості магнітного поля при $T=77$ К. Інтервал полів, в яких вимірювалися сприйнятливості, у всіх випадках складав 1 кЕ.

2.4. Резистивний і магніторезистивний методи

Питомий електроопір вимірювалося стандартним чотирьохзондовим методом [65], при якому на плоскій грані зразка розміщуються в лінію чотири зонда на рівних відстанях, через крайні пропускається струм, на центральних вимірюється падіння напруги. Теорія методу заснована на рішенні рівняння Лапласа:

$$\Delta\varphi = 0 \quad (2.9)$$

де φ – функція розподілу потенціалу. Оскільки розподіл потенціалу зразка не одномірний, справедлива диференціальна форма закону Ома. З огляду на зв'язок напруженості поля з потенціалом, можна отримати наступну формулу:

$$\rho = S \frac{|\nabla\varphi|}{I} \quad (2.10)$$

де S – площа контакту зонда з поверхнею зразка; I – струм між зондами.

Зона локальності чотирьохзондового методу відповідає мінімальним розмірам [67]: товщині 2 мм, довжині сторони поперечної зондам 5 мм і довжині боку паралельної зондам 6 мм, тому що збільшення розмірів цієї області не приводить до уточнення результату, а зменшення робить непридатною використовувану формулу (2.6). Електрична схема установки представлена на рис. 2.3.

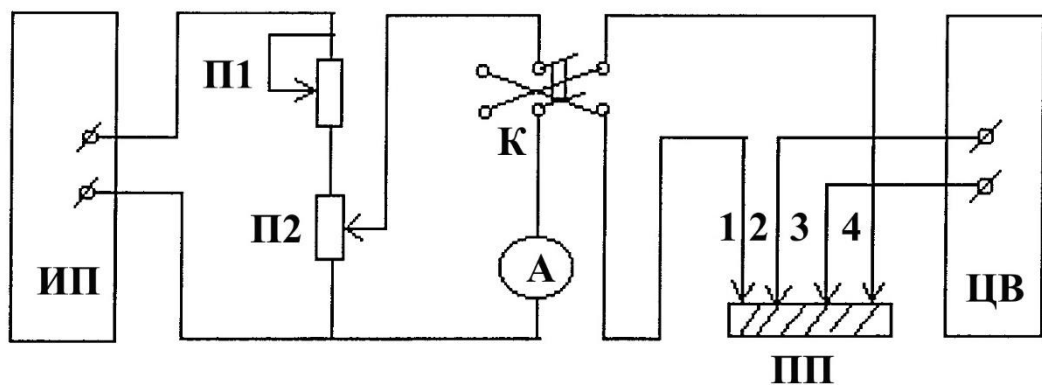


Рис. 2.3 – Електрична схема установки. ПП – платівка напівпровідника; К - ключ-комутатор, що дозволяє змінювати напрямок струму через зонди 1-4; П1, П2 - потенціометри установки струму «Грубо» і «Точно»; ИП - стабілізоване джерело живлення (наприклад, П-36-1 або УИП-2); А - мікроамперметр; ЦВ - цифровий вольтметр, що дозволяє виміряти напругу з

точністю до 1 мкВ з внутрішнім опором $\geq \text{М}\Omega$.

За допомогою ЦВ визначається падіння напруги на зондах 3-4. Величину струму встановлюють по можливості невеликою ($50\div 100$ мкА) і постійною для однієї і тієї ж серії вимірювань. Зонди 1, 2, 3, 4 наносилися механічним способом з використанням індію і срібної пасти. Для порошкових і поруватих зразків спочатку наносилося азотно-кисле срібло, яке випалювалося протягом 10 хв при температурі 300 °С, потім вже на ці контакти наносилася срібна паста.

Величина магнітоопору КМО визначається величиною стрибка електропровідності в районі T_C і тим, наскільки температура Кюрі зміщується під дією магнітного поля в бік високих температур, тобто чутливістю параметра магнітного порядку до зовнішнього магнітного поля [68]. Вимір питомого опору зразка в полі $H = 0$ і 5 кЕ проводився в інтервалі температур 77-400 К. Розрахунок значення магніторезистивності проводився за формулою (1.1).

Обробка даних вимірів резистивних та магніторезистивних властивостей проводилася з використанням програми Origin Pro 8.5. Апроксимація експериментальних даних температурних залежностей питомого опору зразків манганітів за формулами (1.3)-(1.10) проводилась за допомогою програми Curve Expert Profesional 2.2.0. Числові значення температурних коефіцієнтів із формул (1.3)-(1.10) було отримано за методом апроксимації (лінійної і нелінійної інтерполяції) з показниками коефіцієнта лінійної кореляції $R^2 \approx 0,999$.

2.5. Висновки до розділу 2

Використання різних методик отримання однофазних порошків з мінімальними розмірами кристалітів для різних складів дозволило дослідити еволюцію властивостей легованих манганітів в залежності від розміру кристалітів.

За допомогою ХІП компактування порошкових зразків було здійснено дослідження магнітних і резистивних властивостей порошків, а також для отримання заготівель для спікання при різних температурах.

Підбор діапазону температур від 800 до 1500 °С з кроком 100 °С при однакових режимах спікання (повітря, швидкість нагріву/охолодження, час ізотермічної витримки) дозволив дослідити еволюцію структури легованих манганітів з різним вмістом надлишкового марганцю, що є абсолютно новим підходом для вивчення властивостей даних матеріалів і проведено вперше.

Використання багатьох різних експериментальних методик досліджень структури і магніторезистивних властивостей керамічних легованих манганітів дало можливість скласти повну картину взаємозв'язку структури і властивостей та достовірність отриманих результатів в дисертаційній роботі.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ НАДЛИШКОГО МАРГАНЦЮ НА ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ МАНГАНІТІВ

3.1. Особливості властивостей нанорозмірного манганіту



Для початку дослідження впливу надлишкового марганцю на властивості манганітів був обраний склад $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, оскільки самолеговані манганіти є модельною системою для вивчення магнітних станів і їх еволюції, і крім того, вибір даного складу пояснюється його найкращими магнітними і резистивними властивостями (підрозділ 1.2).

Нанокристалічні зразки манганіту складу $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ були отримані методом спільного осадження і синтезовані при температурі 450 °С з використанням багаторазового ХІП. Результати рентгенофазового аналізу і ТЕМ (рис. 3.1) показали, що отриманий матеріал є однофазним і має розмір кристалітів 6 ± 1 нм [60].

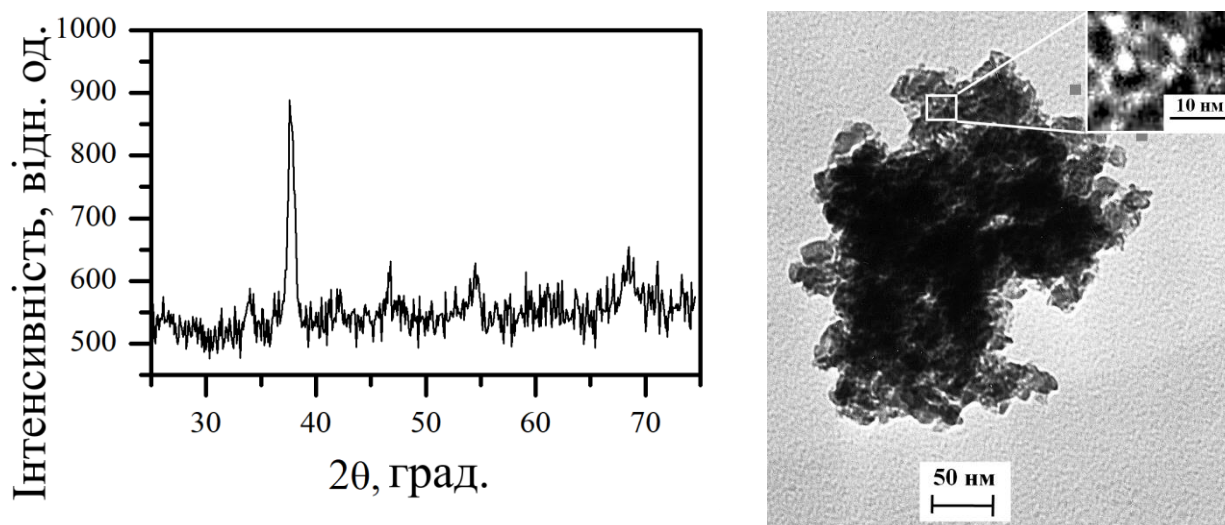


Рис.3.1 - Рентгенограма и ТЕМ зображення $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ манганіту, синтезованого при 450 °С.

Для отримання різних розмірів кристалітів порошок поділявся на рівні частини, які піддавалися термообробці при температурах 600, 700, 800, і 900 °C на протязі 3-х годин. Для дослідження магнітних властивостей отримані порошки були скомпактовані в заготовки за допомогою ХІП тиском 1 ГПа. Отримані спресовані заготівлі відпалювалися при 300 °C на протязі 5-6 годин для вирівнювання кисневої нестехіометрії і зняття внутрішніх напружень. Розмір кристалітів визначався за СЕМ зображенням поверхонь зразків в режимі вторинних електронів (рис. 3.2).

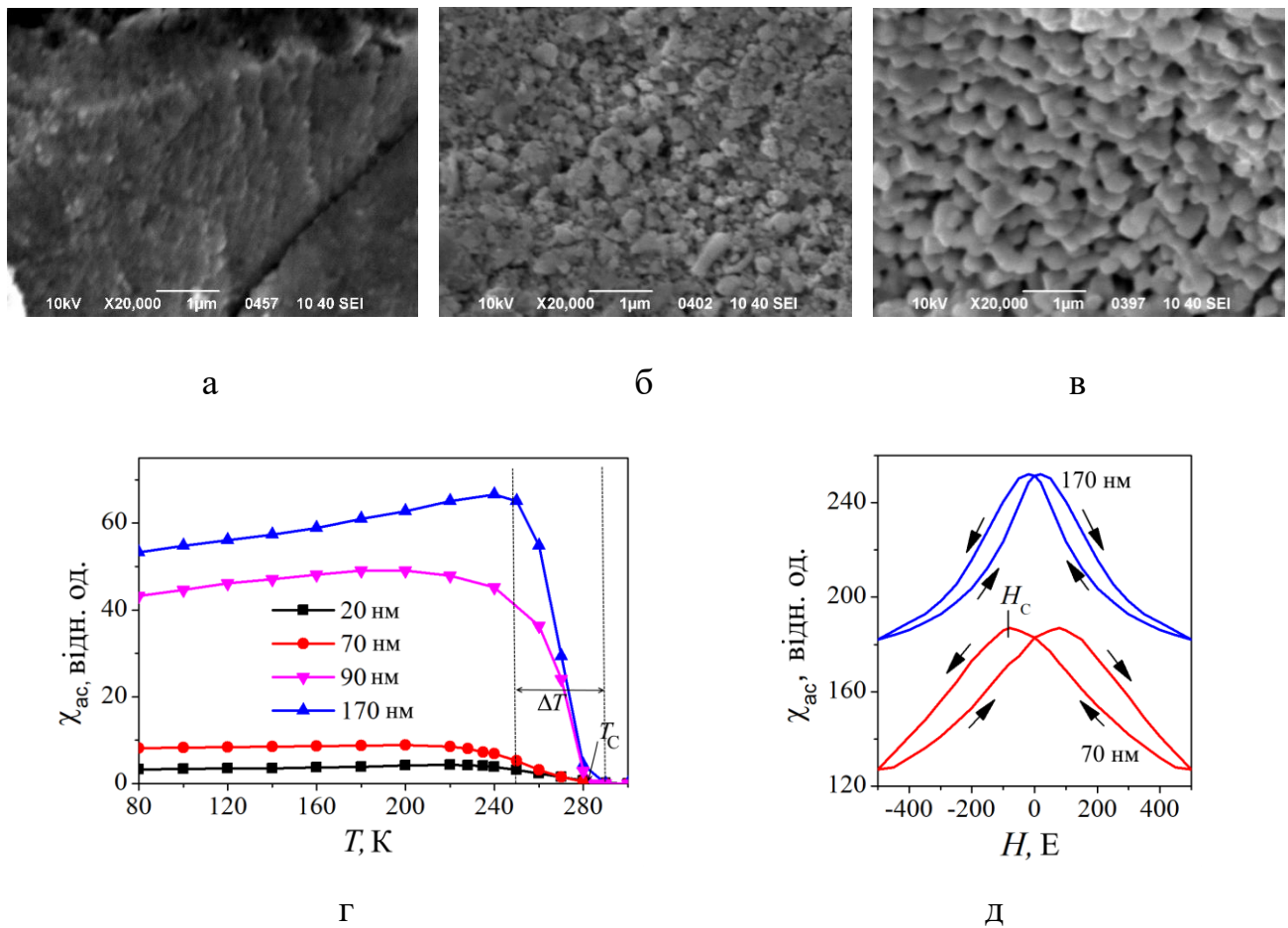


Рис. 3.2 - СЕМ фотографії поверхонь зразків манганіту лантана $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ після термообробки при температурах 700 (а), 800 (б) и 900 °C (в). Температурна (г) і польова (д) залежності магнітної сприйнятливості χ_{ac} .

На рис. 3.2, г, д зображені температурна і польова залежності динамічної магнітної сприйнятливості χ_{ac} нанорозмірних манганітів з різними розмірами кристалітів. Основні результати цих вимірювань представлені в Таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Магнітні властивості нанорозмірних $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ манганітів

Температура термообробки, °C	Середній розмір кристалітів, d , нм	T_C , К	ΔT , К	H_C , Е
450	6 ± 1	-	-	-
500	10 ± 2	238	85	20
550	20 ± 3	255	80	35
700	70 ± 5	255	72	80
800	90 ± 7	272	70	60
900	170 ± 20	268	60	20

Як видно з рис. 3.2, г і табл. 3.1, отримані нанорозмірні манганіти лантану є феромагнітними матеріалами, крім зразка з розміром кристалітів ~ 6 нм, в якому феромагнітний відгук не зафіксовано [69]. Аналіз експериментальних даних показав, що зі збільшенням розміру кристалітів манганіту збільшуються об'ємна частка феромагнітної фази і температура фазового переходу в парамагнітний стан T_C , причому ширина області переходу ΔT зменшується. Така поведінка вказує на зниження внеску поверхневого натягу зі зростанням розміру частки, що призводить до зменшення товщини «магнітно мертвого» приповерхневого шару і збільшення магнітної однорідності матеріалу всередині кристалітів [70, 71].

Ці зміни також відбилися і на процеси намагнічування (див. рис. 3.2, д). Як показано в табл. 3.1, зі збільшенням розміру кристалітів значення коерцитивної поля H_C змінюється нелінійно. Зі збільшенням розміру кристалітів до 70 нм значення H_C поступово зростає, досягаючи значення 80 Е,

що добре узгоджується з вище сказаним твердженням про збільшення магнітної однорідності матеріалу з ростом кристалітів. Однак в зразках з розмірами кристалітів >70 нм спостерігається зниження значення H_C аж до 20 Е. Це зниження H_C пояснюється переходом магнітних частинок в багатодомений стан і збільшенням ролі зміщення міждомених границь при перемагнічуванні [72,73].

Таким чином, дослідження властивостей манганітів лантану складу $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ розмірами кристалітів від 6 до 170 нм показало, що в самолегованих манганітах з надлишком марганцю в 30 % феромагнітна стан виникає при розмірі кристалітів 10 ± 2 нм, об'ємна частка якого збільшується з ростом частинок. Крім того, встановлено критичний розмір частки в однодоменому стані для манганіту - 70 нм [70,74].

3.2. Порівняльна характеристика властивостей нанорозмірних манганітів з і без надлишкового марганцю

Для дослідження впливу надлишкового марганцю на властивості легованих манганітів були обрані класичні склади $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ і $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0, 0,2$), які володіють ефектом КМО при температурах близьких до кімнатної, що є важливим для використання їх в прикладних цілях (розділ 1).

Для отримання однофазних порошків різних складів з мінімальними розмірами кристалітів були використані різні методики отримання. Порошки складу $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LSMO) ($x=0; 0,2$) були отримані методом спільного осадження і синтезовані при температурі 600 °С з використанням багаторазового ХІП (підрозділ 2.1). Згідно з результатами дослідження магнітних властивостей встановлено, що при даній температурі синтезу отримані LSMO манганіти є феромагнітним матеріалом з $T_C=320$ К [75].

Порошки складів $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LCMO) і $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (NSMO) ($x=0; 0,2$) отримані золь-гель методом і синтезовані при температурі 600°C , оскільки саме цей метод дозволяє отримати гомогенну однофазну структуру з меншим розміром кристалітів для даних складів [76]. Дифрактограми отриманих всіх нанокристалічних легованих манганітів представлені на рис. 3.3.

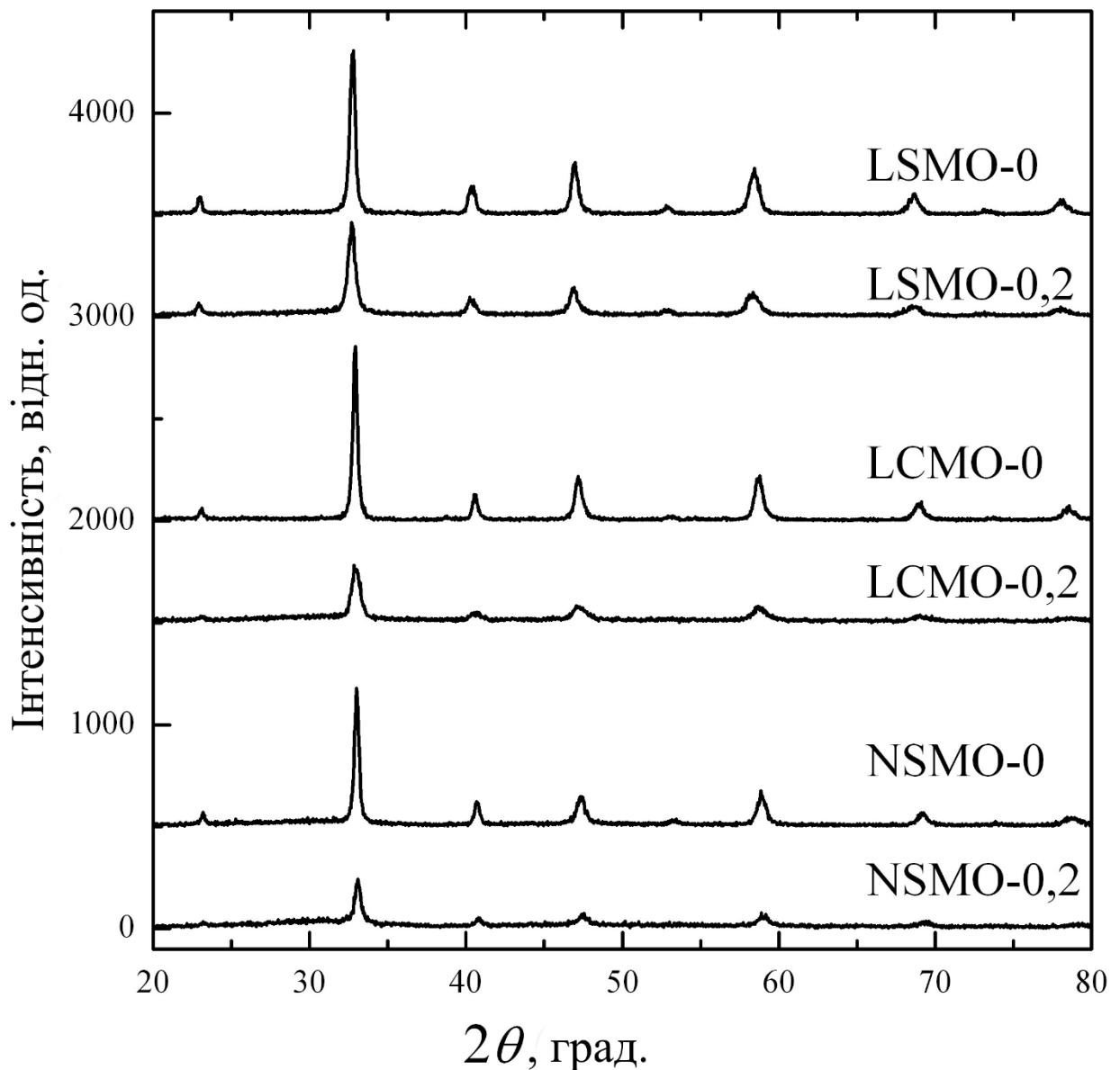


Рис. 3.3 – Дифрактограми отриманих нанокристалічних легованих манганітів.

Результати аналізу рентгенівських досліджень отриманих порошкових манганітів представлені в табл. 3.2. Згідно з аналізом рентгенівських даних всі порошкові зразки є однофазними з перекрученою перовскітоподібною структурою, яким відповідає просторові групи $R-3c$ для LSMO, $Pnma$ для LCMO и $Pbnm$ для NSMO, що добре узгоджується з діаграмами стану для даних складів (підрозділ 1.4). Крім того, фазовий склад манганітів в залежності від x не відрізняється для всіх зразків [77].

Таблиця 3.2 - Фазовий складі параметри структури нанокристалічних манганітів в залежності від концентрації x .

Зразок	x	Фаза	Прост. група	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	Середній розмір кристаліта, d , нм
LSMO	0	$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	167: $R-3c$	5,48	5,48	13,36	347,77	30,0
	0,2	$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	167: $R-3c$	5,50	5,50	13,36	349,60	16,3
LCMO	0	$\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$	62: $Pnma$	5,43	7,69	5,47	228,59	33,2
	0,2	$\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{MnO}_3$	62: $Pnma$	5,45	7,69	5,49	230,30	14,9
NSMO	0	$\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	62: $Pbnm$	5,44	5,44	7,67	227,00	49,4
	0,2	$\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	62: $Pbnm$	5,42	5,44	7,70	226,70	24,4

Різниця полягає лише у величині параметрів решітки і середньому розмірі кристалітів вихідних порошків. Як видно з даних табл. 3.2 об'єми кристалічних

решіток зразків з $x=0$ на 1-2 Å³ менше, ніж у зразків з $x=0,2$, однак середній розмір кристалітів з $x=0$ майже в два рази більше, ніж з $x=0,2$, при однакових умовах синтезу. Менший розмір кристалітів у зразках з надлишковим марганцем ($x=0,2$), ймовірно, пов'язаний зі збільшенням швидкості хімічної реакції і зростанням числа зародків нової фази за час синтезу, оскільки початкової кількості речовини Mn на 20 % більше, ніж з $x=0$ [78]. Крім того, більший об'єм елементарної комірки для малих розмірів кристалітів говорить про меншу кількість дефектів структури, які витісняються з обсягу на поверхню кристалітів за рахунок поверхневого натягу [79,80].

3.3. Роль надлишкового марганцю в формуванні структури нанорозмірного манганіту

У нанорозмірних консолідованих матеріалах, таких як нанокристалічні манганіти, величезну роль у формуванні структури і властивостей відіграє поверхневий шар, структура і склад якого відмінні від об'єму [78-80]. У легованих манганітах склад, отже, і властивості поверхневого шару можуть змінюватися в залежності від кількості та величини іонного радіуса легованих елементів, температури відпалу і парціального тиску кисню [81-83]. Для складів $\text{La}_{0,65}\text{A}_{0,35}\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) поверхневим шаром є оксид Mn-O, а легуючі катіони A зі збільшенням температури сегрегуються в приповерхневий шар, що зменшує їх концентрацію всередині об'єму [84,85]. Крім того, великі невідповідності в величинах радіусів рідкоземельного і легуючого іонів так само є рушійною силою їх дрейфу в приповерхневий шар [85]. В табл. 3.3 представлені відносні величини радіусів легованих катіонів (R_A) в порівнянні з радіусом рідкоземельного катіона (R_{Re}), розраховані за формулою

$$\delta = \frac{R_A - R_{Re}}{R_{Re}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

Таблиця 3.3 - Відносні величини радіусів легуємих і рідкоземельних катіонів δ (%) в манганітах LaMnO_3 и NdMnO_3 .

	Легуємий катіон, A^+		
Рідкоземельний катіон, Re^+	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}
La^{3+}	7,7	-3,0	-21,0
Nd^{3+}	12,6	1,4	-17,5

Як видно з табл. 3.3, великі невідповідності в величинах радіусів (δ) легованих катіонів є у Mn^{2+} , крім того, марганець може приймати кілька різних валентних станів, отже, надлишковому марганцю набагато простіше дрейфувати в поверхневий шар, ніж іншим легуємим катіонам. Така сегрегація надлишкового марганцю на поверхню дозволяє знизити надлишкову поверхневу енергію і збалансувати зарядовий стан на поверхні, що призводить до врівноваження всієї системи при малих розмірах кристалітів в легованих манганітах. Ця обставина призводить до можливості формування однорідної кристалічної структури і, відповідно, магнітопорядкованим станом всередині кристалітів при розмірах від ~ 15 нм [77].

3.4. Висновки до розділу 3

На основі аналізу даних експериментальних досліджень структури і магнітних властивостей нанорозмірних порошкових легованих манганітів $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ і $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0, 0,2$) зроблено наступні висновки:

1. Вперше встановлено, що в $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ манганітах із зменшенням розміру кристаліту до 70 нм матеріал переходить в однодомений стан, при розмірах кристалітів менше 10 ± 2 нм зникає феромагнітна фаза.
2. Вперше виявлено, що наявність надлишкового марганцю ($x=0,2$) сприяє отриманню нанорозмірних манганітів з розмірами кристалітів у два рази меншими у порівнянні з манганітами без надлишкового марганцю.
3. Показано, що надлишковий марганець дрейфує в поверхневий шар і ускладнює рух до поверхні інших легованих катіонів, що сприяє їх рівномірному розподілу в об'ємі кристаліту і призводить до феромагнітного упорядкування в манганіті розміром ≥ 15 нм.

РОЗДІЛ 4

ЕВОЛЮЦІЯ МІКРОСТРУКТУРИ І МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАНГАНІТОВОЇ КЕРАМІКИ ПРИ СПІКАННІ В ДІАПАЗОНІ ТЕМПЕРАТУР 800-1500 °С

Для дослідження впливу температури спікання на формування мікроструктури і магніторезистивних властивостей манганітової кераміки нанопорошки складів $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ і $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0, 0,2$) були скомпактовані за допомогою ХП тиском 1 ГПа. Спікання виконувалося при температурах 800, 900 °С протягом 5 годин і при 1000, 1200 1300, 1400, 1450 і 1500 °С протягом 3-х годин в атмосфері повітря. Для відновлення кисневої стехіометрії всі зразки відпалювали на повітрі при температурі 300 °С протягом 5-6 год.

4.1. Вплив температури спікання на формування структури і властивості $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ кераміки

На рис. 4.1 представлені результати вимірювання щільності ρ і середнього розміру зерна $\langle D \rangle$ в залежності від температури спікання. Точки при $T_{\text{сп}}=450$ °С (температура синтезу порошку) відповідає значенню щільності спресованого компакта і початкового розміру кристалітів порошку перед спіканням. Як видно, з ростом температури спікання обидві величини збільшуються немонотонно - динаміки зростання до і після 1000 °С різні.

Розглянемо першу ділянку залежності (до 1000 °С). З графіків видно, що в цьому інтервалі температур відбувається інтенсивне ущільнення матеріалу при незначному зростанні зерна. На рис. 4.2 наведені фотографії поверхней сколів зразків, спечених при 800, 900 і 1000 °С.

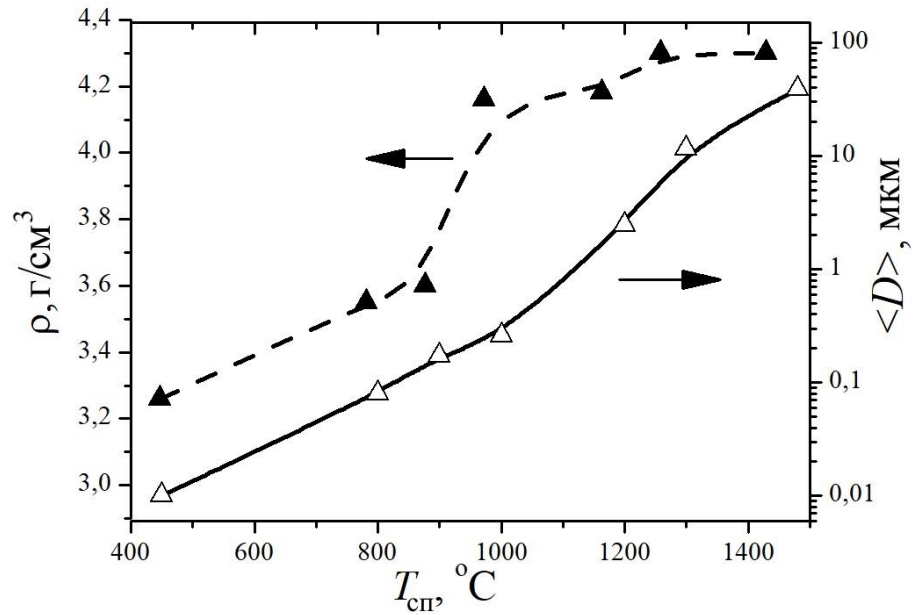


Рис. 4.1 – Щільність ρ і середній розмір зерна $\langle D \rangle$ керамічних зразків $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ манганітів в залежності від температури спікання $T_{сп}$.

На рис. 4.2 б видно припіканням частинок порошку в зонах контактів, що свідчить про проміжну фазу формування кераміки [54] при температурі 900 °С, і збільшення температури спікання до 1000 °С призвело до формування кераміки з чітко оформленими границями між зернами [86]. При подальшому підвищенні температури спікання (рис. 4.1, ділянка температур вище 1000 °С) спостерігається значне збільшення розміру зерна (до 50 мкм) при практично незмінній щільності.

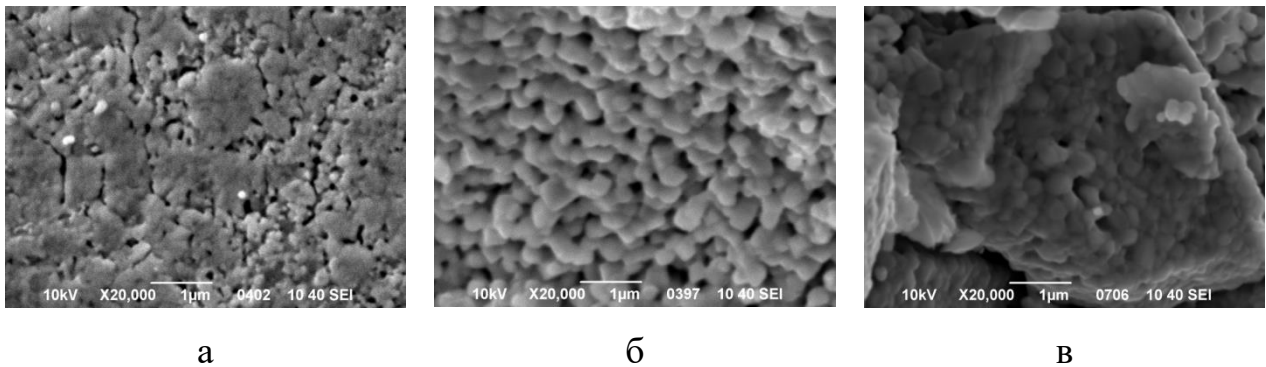


Рис. 4.2 - СЕМ фотографії поверхні сколів керамічних зразків $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, спечених при 800 (а), 900 (б) и 1000 °С (в).

На рис. 4.3 наведені фотографії поверхней сколів керамічних зразків, спечених при температурах від 1200 до 1480 °С. Як видно, зі збільшенням температури на кожні 100 °С зерна інтенсивно зростають за рахунок збиральної рекристалізація, що приводить до зменшення загальної поверхні границь зерен (на фотографіях видно ділянки, де велике зерно оточене більш дрібними зернами). Крім того, великі зерна мають складну шарувату структуру, і на границях зерен спостерігається велике скупчення марганцю (рис. 4.3, б, в) [86,87].

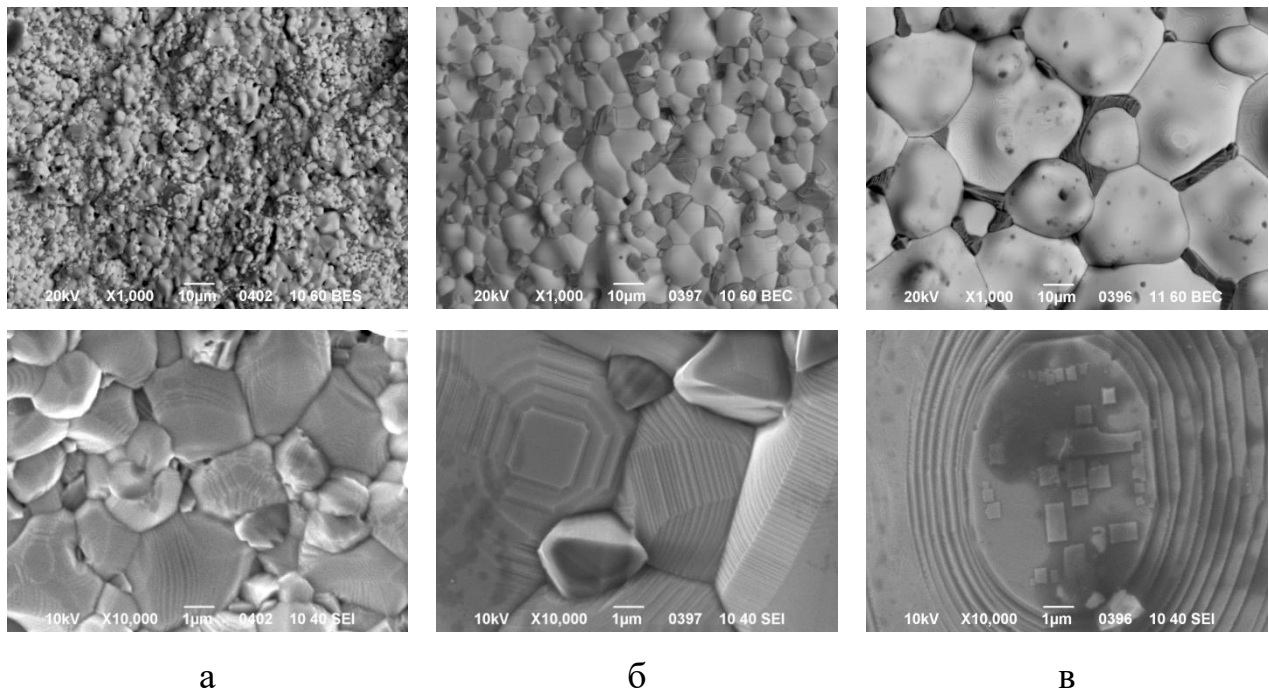


Рис. 4.3 - СЕМ фотографії при різному збільшенні поверхней сколів керамічних зразків $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, спечених при 1200 (а), 1300 (б) і 1480 °С (в).

Поелементний аналіз всіх зразків показав, що спочатку співвідношення елементів La:Mn відповідало 0,7:1,3 (рис. 4.4, а), а з підвищенням температури спікання від 1200 до 1480 °С (рис. 4.4, б) в зерні манганіту (світлі ділянки) це співвідношення прямує до 1:1 і з'являються зерна нової фази - оксиду марганцю (темні ділянки). Спостережуване явище вочевидь пов'язано з тим фактом, що надлишковий марганець (у кількості 30 % від загального), що знаходиться в

приповерхневому шарі зерна [83,84], при температурах спікання вище 1200 °С починає підплавлятися (стає рідким) (підрозділ 1.6.2). І в рідкому стані надлишковий марганець може сегрегувати в окрему фазу, що зменшує його кількість в приповерхневому (або прикордонному) шарі з ростом температури.

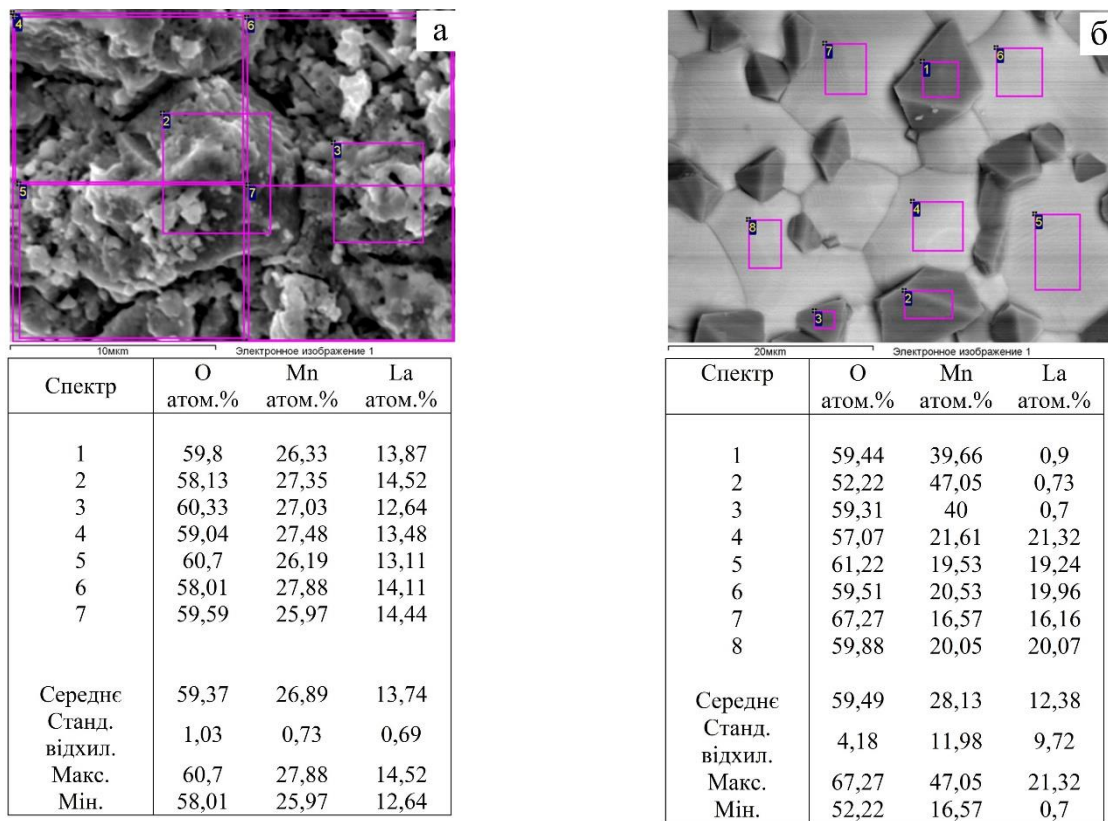


Рис. 4.4 - Поелементний аналіз $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ керамічних зразків, спечених при 900 (а) и 1400 °С (б).

Ці зміни мікроструктури та хімічного складу зерна кераміки з підвищенням температури спікання відбилися і на її магнітні властивості. На рис. 4.5 представлені температурні і польові залежності диференціальної магнітної сприйнятливості χ_{ac} зразків манганіту, спечених при різних температурах.

Як видно з рис. 4.5, а, збільшення температури спікання до 1000 °С призводить до зниження температури фазового переходу, звуження області переходу і збільшення частки феромагнітної фази, а також, в петлях гістерезису

$\chi_{ac}(H)$ спостерігається зменшення значення коерцитивного поля H_c . Однак в зразку, спеченому при 1300 °С, реєструється різке зниження частки феромагнітної фази, спостерігається кілька перегинів на кривій $\chi_{ac}(T)$ і їх розмитість. Крім того, в зразках, спечених при 1200 і 1300 °С, виявлений «аномальний» [27] гістерезис (див. рис. 4.5, б). У зразках, спечених при 1400 і 1480 °С, феромагнітні властивості не були виявлені [87].

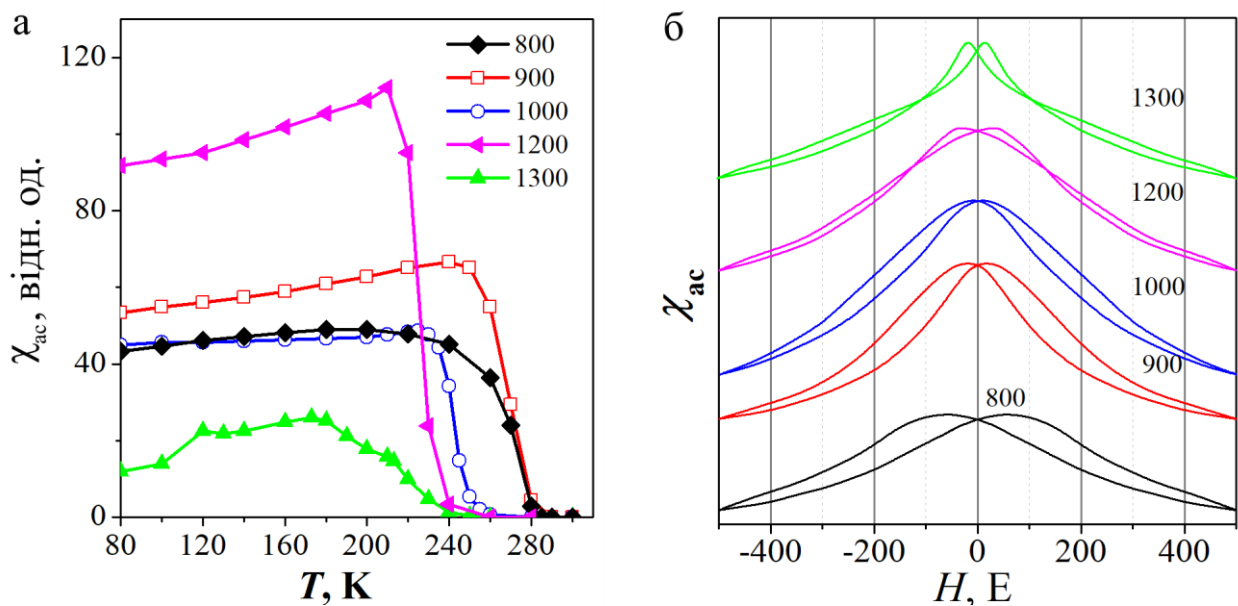


Рис. 4.5 - Температурні (а) і польові (б) залежності динамічної магнітної сприйнятливості χ_{ac} керамічних зразків $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, спечених при температурах 800-1300 °С.

Особливо чітко видно динаміку змін основних магнітних властивостей на рис. 4.6, де представлені значення величин температури Кюрі та коерцитивного поля для досліджених зразків.

Таким чином, за результатами проведеного аналізу експериментальних даних можна зробити наступний висновок. Зі зростом температури спікання до 1000 °С спостерігаються різні етапи формування манганітової кераміки, які супроводжується збільшенням щільності і незначним рівномірним ростом

зерна, що призвело до збільшення об'єму феромагнітної фази і магнітної однорідності в зерні кераміки.

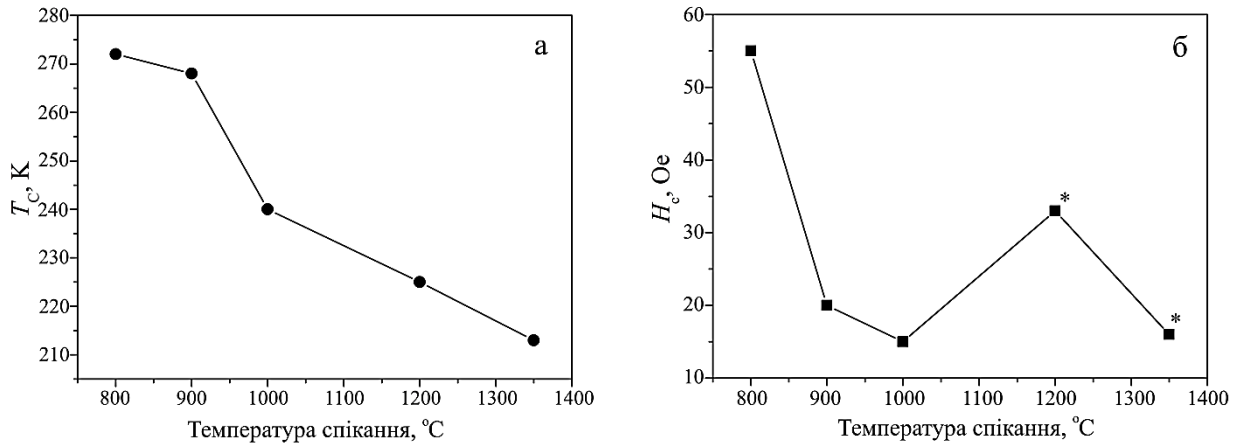


Рис. 4.6 - Температура Кюрі T_c (а) и коерцитивне поле H_c (б) керамічних зразків $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, спечених при різних температурах.* - аномальний гістерезис.

Подальше збільшення температури спікання до 1480 °C сприяло інтенсивному росту зерна майже на два порядки і виділенню в якості окремої фази надлишкового марганцю на границях зерен, що призвело до появи магнітної неоднорідності в цих зразках [86,87], тобто співіснуванню і взаємодії декількох феромагнітних і антиферомагнітних фаз, які відрізняються хімічним складом і, отже, концентрацією Mn^{+4} [25,27]. Крім того, появи аномального гістерезису обумовлена появою магнітних фаз з різним коерцитивним полем H_c (магнітом'які і магнітотверді) [88], різниця яких може впливати на внутрішнє магнітне поле, а також впливають геометрія і розміри взаємодіючих магнітних фаз [89]. Така поведінка пов'язана з виділенням надлишкового марганцю на границях зерен, який ймовірно стає рідким при температурах вище 1200 °C, що призводить до зменшення концентрації Mn^{+4} аж до повного зникнення ФМ стану в самолегованих манганітах.

4.2. Особливості формування мікроструктури і властивостей манганітової кераміки без і з надмірним марганцем при її спіканні в діапазоні температур 800-1400 °С.

4.2.1. $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LSMO) ($x=0; 0,2$) кераміка

Результати вимірювань щільності і середнього розміру зерен зразків LSMO манганітів з різним вмістом надлишкового марганцю після спікання при різних температурах представлені на рис. 4.7. Початкові точки на графіках відповідають щільностям спресованих компактів і розмірам кристалітів вихідних порошків обох складів перед спіканням.

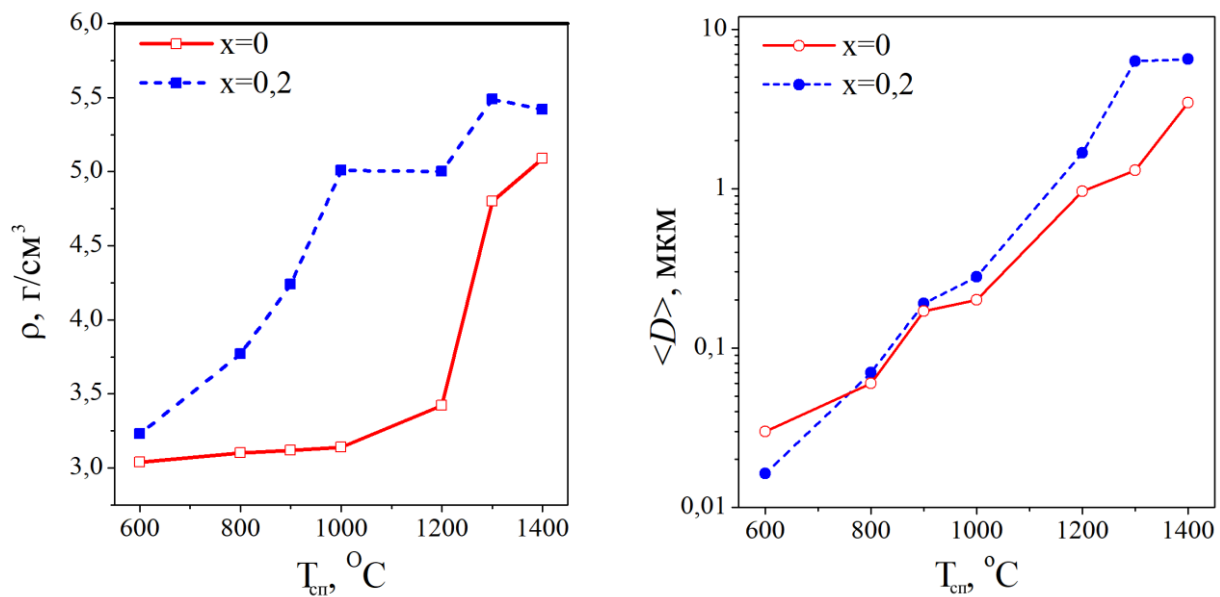


Рис. 4.7 –Щільність ρ (а) и середній розмір зерна $\langle D \rangle$ (б) керамічних LSMO ($x=0; 0,2$) зразків в залежності від температури спікання $T_{\text{сп}}$.

Як видно з рисунку, властивості зразків з $x=0$ відмінні від зразків з $x=0,2$. З графіків залежності на рис. 4.7, а видно, що при низьких температурах (до 1200 °С) ущільнення в зразках з $x=0$ не спостерігається, на відміну від зразків з $x=0,2$, де вже при температурі спікання 1000 °С відбувається істотне ущільнення зразків, яке поступово збільшується при подальшому підвищенні

температури [90,86]. Крім того, щільності зразків з $x=0,2$ значно більше щільності зразків з $x=0$ при будь-яких температурах спікання. Максимальне значення $\rho=5,5 \text{ г/см}^3$ відповідає зразку з $x=0,2$, спеченого при 1300°C . Для манганіту з $x=0$ максимальне значення щільності $\rho=5,1 \text{ г/см}^3$ досягнуто після спікання при 1400°C .

Розглянемо графіки залежності на рис. 4.7, б. В інтервалі температур $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ зразки з $x=0$ і $x=0,2$ мають практично однакову динаміку зростання розміру зерна. Це добре видно на фотографіях поверхней сколів даних зразків, представлених на рис. 4.8.

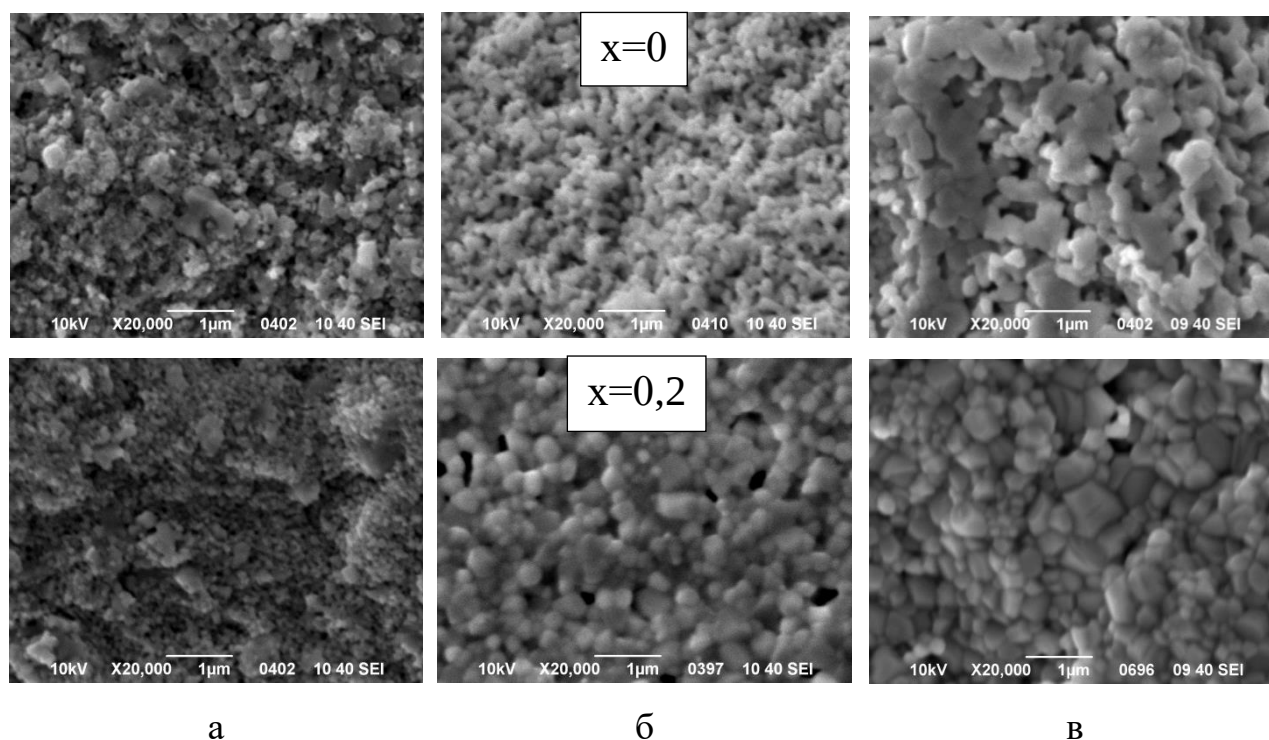


Рис. 4.8 - СЕМ фотографії поверхней сколів керамічних зразків LSMO ($x=0$; 0.2), спечених при 800 (а), 900 (б) и 1000°C (в).

Подальше збільшення температури спікання призводить до істотного зростання зерна з різною інтенсивністю для зразків без і з надлишковим марганцем. На рис. 4.9 наведені фотографії поверхней сколів зразків спечених в інтервалі температурі $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$.

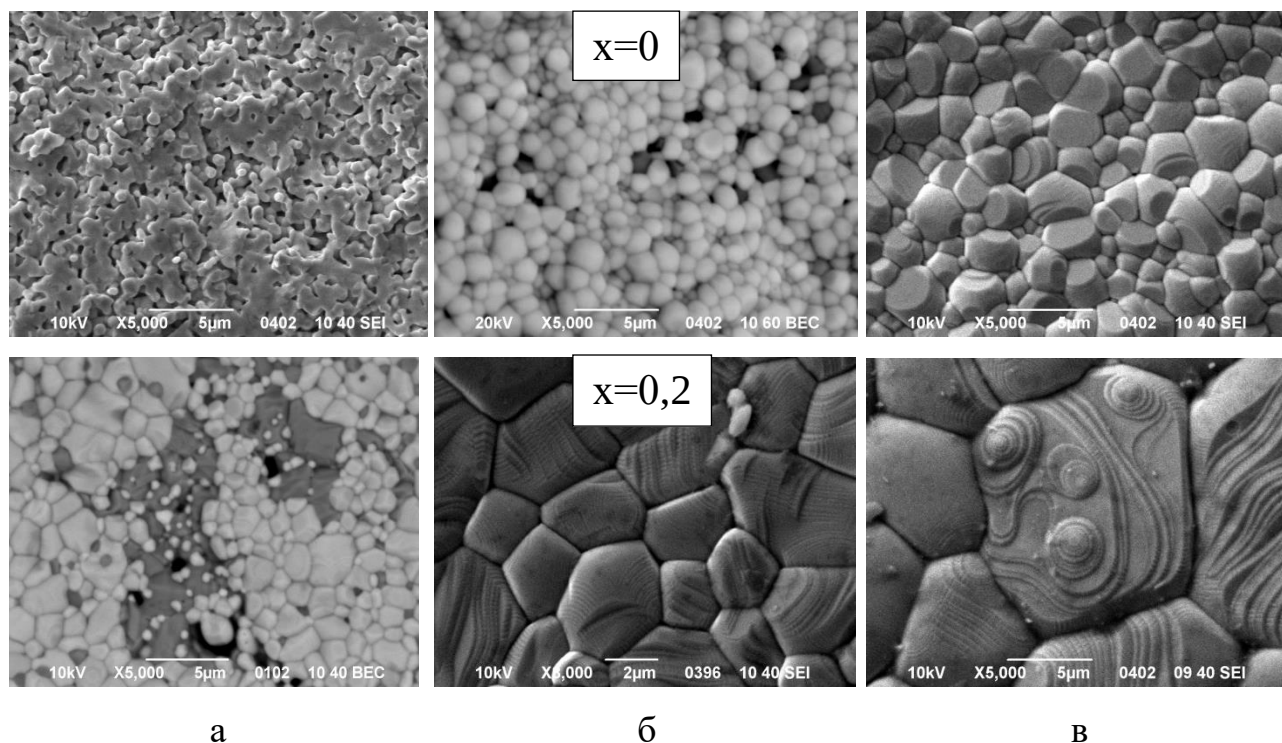


Рис. 4.9 - СЕМ фотографії при різному збільшенні поверхонь сколів керамічних зразків LSMO ($x=0$; 0.2), спечених при 1200 (а), 1300 (б) и 1400 °C (в).

Як видно з рисунка, у кераміці з $x=0$ температури 1200 °C ще недостатньо для завершальної фази формування кераміки (підрозділ 1.6). І лише підвищення температури до 1300 °C призвело до завершення даного процесу, яке супроводжується значним ущільненням і спостерігаються чітко обмежені зерна, які щільно прилягають один до одного (див. рис. 4.9, б). У манганітах з $x=0,2$ даний процес відбувся вже при температурі спікання 1000 °C (див. рис. 4.8, б). Зі збільшенням температури спікання від 1200 до 1400 °C спостерігається інтенсивне нерівномірне зростання зерна, при чому великі зерна мають складну шарувату структуру (рис. 4.9, б,в) [91]. Крім того, як і у разі $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ манганітів, після спікання при даних температурах виявлено виділення марганцю на границях зерен (рис. 4.9, а).

Поелементний аналіз окремих ділянок поверхней керамічних зразків показав, що в зразку з $x=0$ стехіометричний склад зберігається (рис. 4.10, а).

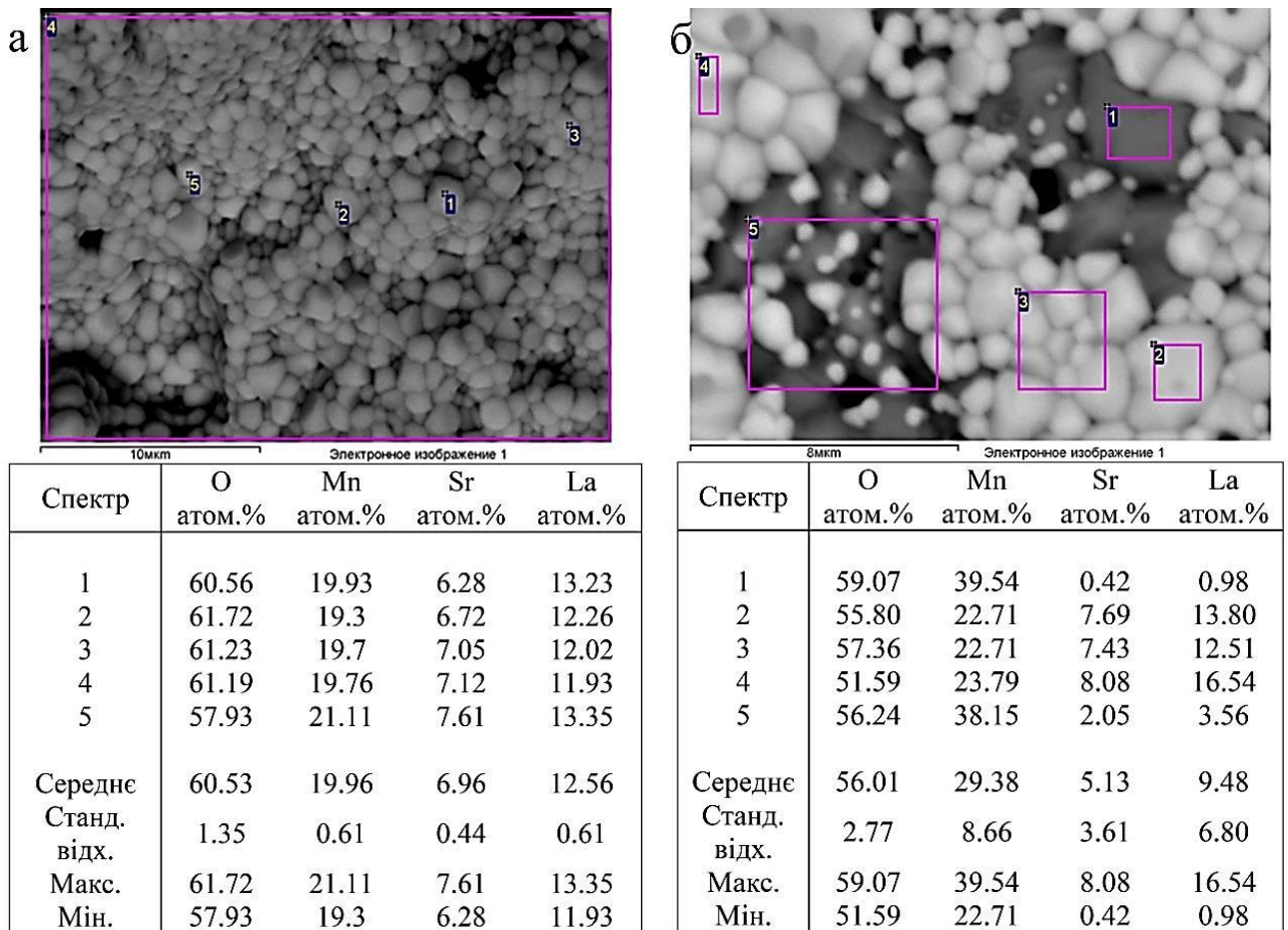


Рис. 4.10 - Поелементний аналіз поверхней сколів керамічних зразків LSMO з $x=0$, спеченого при 1300 °C (а), та з $x=0,2$, спеченого при 1200 °C (б).

Зразок з $x=0,2$ (рис. 4.10, б) демонструє наявність зерен манганіту (світлі ділянки), де кількість елементів La і Sr збігаються з кількістю цих елементів у зразку з $x=0$, однак кількості Mn (початкова кількість становить 24 %) стало менше на 2% за рахунок сегрегації його до границь зерен (темні ділянки) [91].

Такі зміни і відмінності мікроструктури LSMO манганітів в залежності від вмісту надлишкового марганцю зі зміною температури спікання відбилися на їх магнітних властивостях. На рис. 4.11 наведені результати вимірювань температурних залежностей динамічної магнітної сприйнятливості χ_{ac} для керамічних зразків досліджуваних манганітів, спечених при різних температурах.

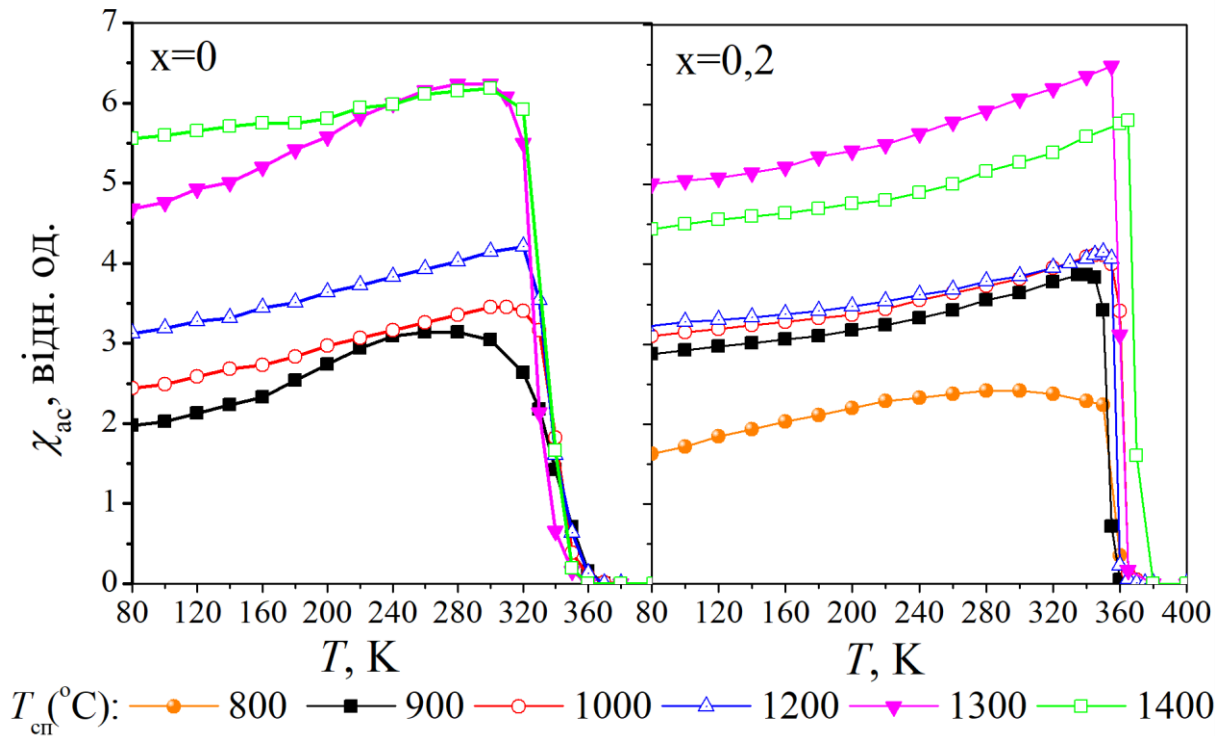


Рис. 4.11 - Температурні залежності динамічної магнітної сприйнятливості χ_{ac} керамічних зразків складу LSMO ($x=0; 0,2$), спечених при різних температурах $T_{сп}$.

Як видно, всі зразки є феромагнітними однофазними, крім того, з ростом температури спікання збільшується об'єм цієї фази. Однак спостерігаються і деякі відмінності у величинах температур Кюрі і ширині фазового переходу з феромагнітного в парамагнітний стан. У табл. 4.1 представлені дані величин, що характеризують магнітні властивості керамічних зразків.

За даними значень в таблиці видно, що в кераміці з $x=0$ зі зростом температури спікання T_C знижується на 7 K, ширина переходу звужується, проте залишається досить широким, що говорить про неповну магнітну однорідність в зерні малого розміру, в якому товщина неупорядкованого поверхневого шару велика в порівнянні з об'ємною часткою магнітно впорядкованого ядра [31]. Ця обставина пояснює і велике значення величини H_C .

Таблиця 4.1 - Значення величин температури Кюрі T_C , ширини фазового переходу ΔT , коерцитивної сили H_C , форми петлі гістерезису для керамічних зразків LSMO ($x=0$; 0,2), спечених при різних температурах $T_{сп}$.

Зразок	$T_{сп}, ^\circ\text{C}$	T_C, K	$\Delta T, \text{K}$	H_C, E	Гістерезис
$x=0$	900	345	23	100	Н
	1000	356	21	65	Н
	1200	347	16	50	Н
	1300	336	18	27	Н
	1400	337	16	50	Н
$x=0,2$	800	358	15	75	Н
	900	353	12	50	Н
	1000	362	11	50	А
	1200	358	8	45	А
	1300	360	12	25	А
	1400	365	5	15	А

Н – нормальний гістерезис, А - аномальний гістерезис.

Трохи інша картина в кераміці з $x=0,2$ [91]. Зі зростом температури спікання спостерігається збільшення T_C на 7 К, зменшення ширини фазового переходу і величини H_C , що вказує про збільшення магнітної однорідності матеріалу із ростом зерна. Однак, у зразках $x=0,2$, спечених при температурах вище 1000 $^\circ\text{C}$, виявлено «аномальний» гістерезис, виникнення якого обумовлена появою шаруватої субструктури зерна, шари якої мають різні магнітні властивості з різним полем розмагнічування H_C (магнітом'які і магнітотверді), які розділені немагнітним прошарком або тонкої фізичної границею між шарами всередині зерна [88]. Виникнення «аномалії» також залежить від геометрії і розмірів взаємодіючих магнітних фаз (шарів) [89].

З проведеного вище аналізу експериментальних результатів можна зробити висновок, що значну роль у формуванні мікроструктури і властивостей манганітової кераміки LSMO ($x=0$; 0,2) шляхом спікання при різних температурах грає надлишковий марганець. По-перше, наявність надлишкового марганцю ($x=0,2$) дозволяє отримати щільну кераміку вже при температурі спікання 1000 °С. По-друге, підвищення температури спікання вище 1200 °С для зразків з $x=0,2$ призводить до більш інтенсивному зростанню зерна, появою шаруватої структури зерна і виділенню надлишкового марганцю на границях зерен. По-третє, така еволюція мікроструктури кераміки з надлишковим марганцем супроводжується збільшенням магнітної однорідності матеріалу і появою «аномального» гістерезису.

4.2.2 $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LCMO) і $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (NSMO) ($x=0$; 0,2) кераміка

Із вище наведених результатів для вивчення еволюції формування мікроструктури і властивостей манганітової кераміки складів LCMO і NSMO ($x=0$; 0,2) було обрано три характерні температури спікання, при яких відбуваються кардинальні зміни властивостей - 1000, 1200 і 1400 °С.

На рис. 4.12 представлені фотографії поверхней сколів керамік LCMO і NSMO ($x=0$; 0,2) [92-94].

Як і у випадку з LSMO, манганіти з $x=0$ не спікаються при $T_{\text{сп}}=1000$ °С, на відміну від зразків з надлишком марганцю ($x=0,2$) (див. рис. 4.12, а). Крім того, мікроструктура керамік з $x=0,2$ обох складів, практично однакова при однаковій температурі спікання (див. рис. 4.12, б,в): виділення надлишкового марганцю на границях зерен і укрупнення зерен манганіту [92,93].

Для манганітів LCMO і NSMO ($x=0$) при даних температурах мікроструктури істотно відрізняються, як один від одного, так і від керамік з $x=0,2$ (рис. 4.12, б,в).

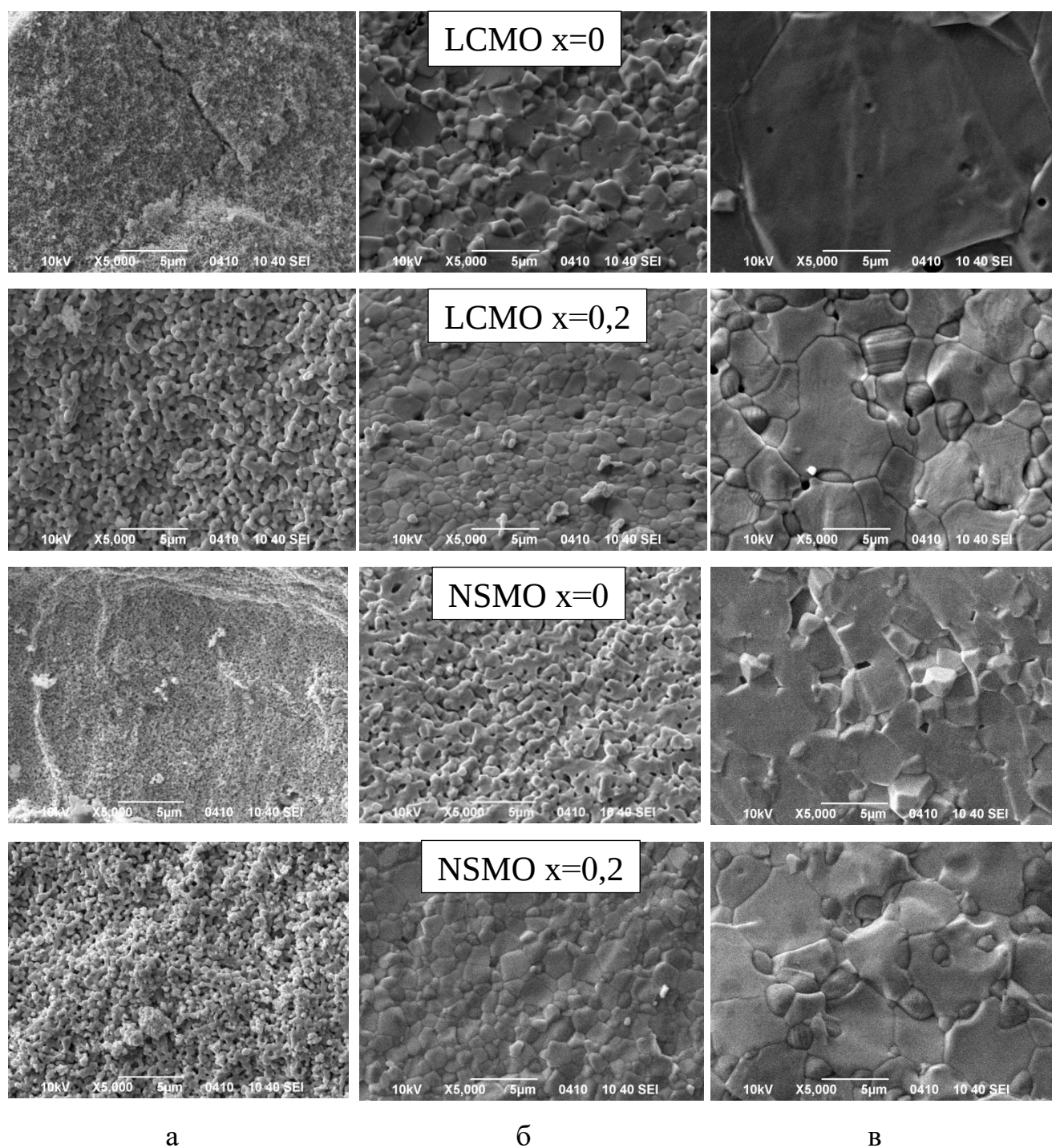


Рис. 4.12 - СЕМ фотографії поверхній сколів керамічних зразків LCMO і NSMO ($x=0$; 0,2), спечених при 1000 (а), 1200 (б) и 1400 °C (в).

Результати вимірювання щільності та середнього розміру зерна отриманих керамік в залежності від температури спікання представлені на рис.

4.13. Точки при 600 °С відповідають значенням щільності компактів і розмірами кристалітів вихідних порошків перед спіканням.

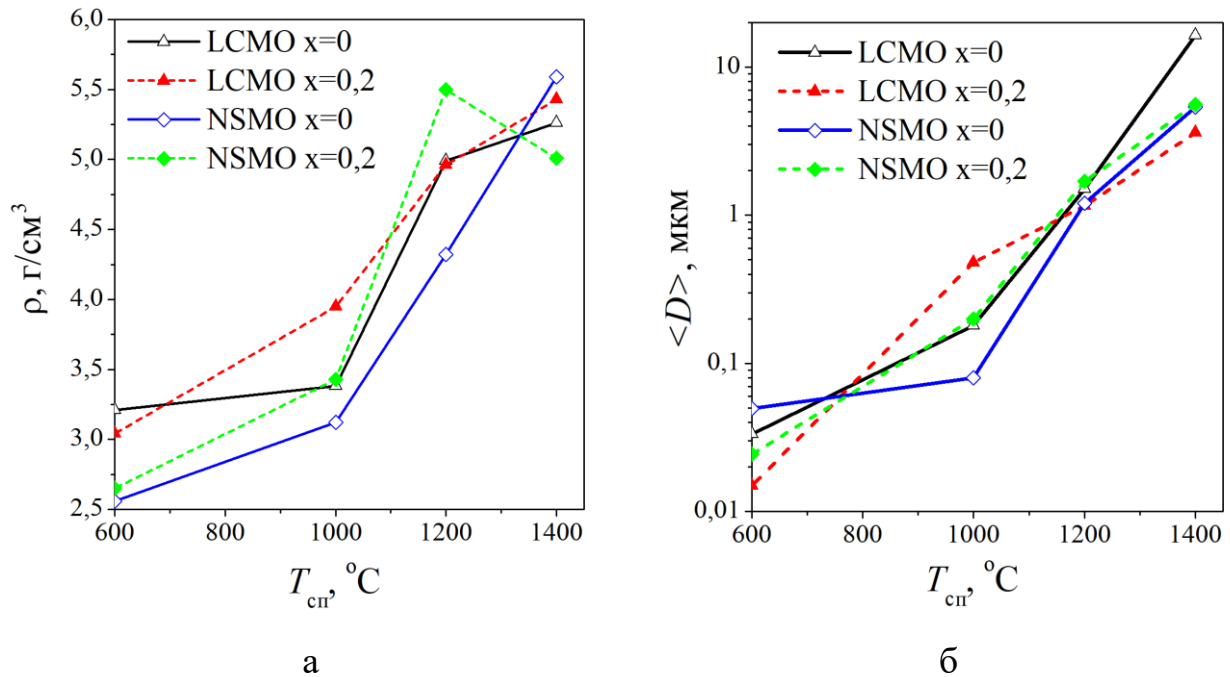


Рис. 4.13 -Щільність ρ (а) і середній розмір зерна $\langle D \rangle$ (б) керамічних зразків LCMO і NSMO ($x=0$; 0,2) манганітів в залежності від температури спікання $T_{\text{сп}}$.

З рис. 4.13, а видно, що значення щільності керамічних зразків з $x=0,2$ вище значень щільності для зразків з $x=0$ при будь-яких температурах спікання (за винятком NSMO кераміки, спечених при 1400 °С, де для зразка з $x=0,2$ щільність знизилася до 5 г/см³, а для зразка з $x=0$ - зросла до 5,6 г/см³) [94, 95]. На графіку залежності $\langle D \rangle$ від температури спікання (рис. 4.13, б) видно, що динаміка зростання зерна для кераміки з $x=0$ кардинально змінюється при температурах вище 1000 °С, де спостерігається більш різке зростання в розмірі зерна, на відміну від $x=0,2$.

Результати поелементного аналізу поверхней сколів керамічних зразків LCMO і NSMO ($x=0$ і 0,2), спечених при 1400 °С, представлені на рис. 4.14.

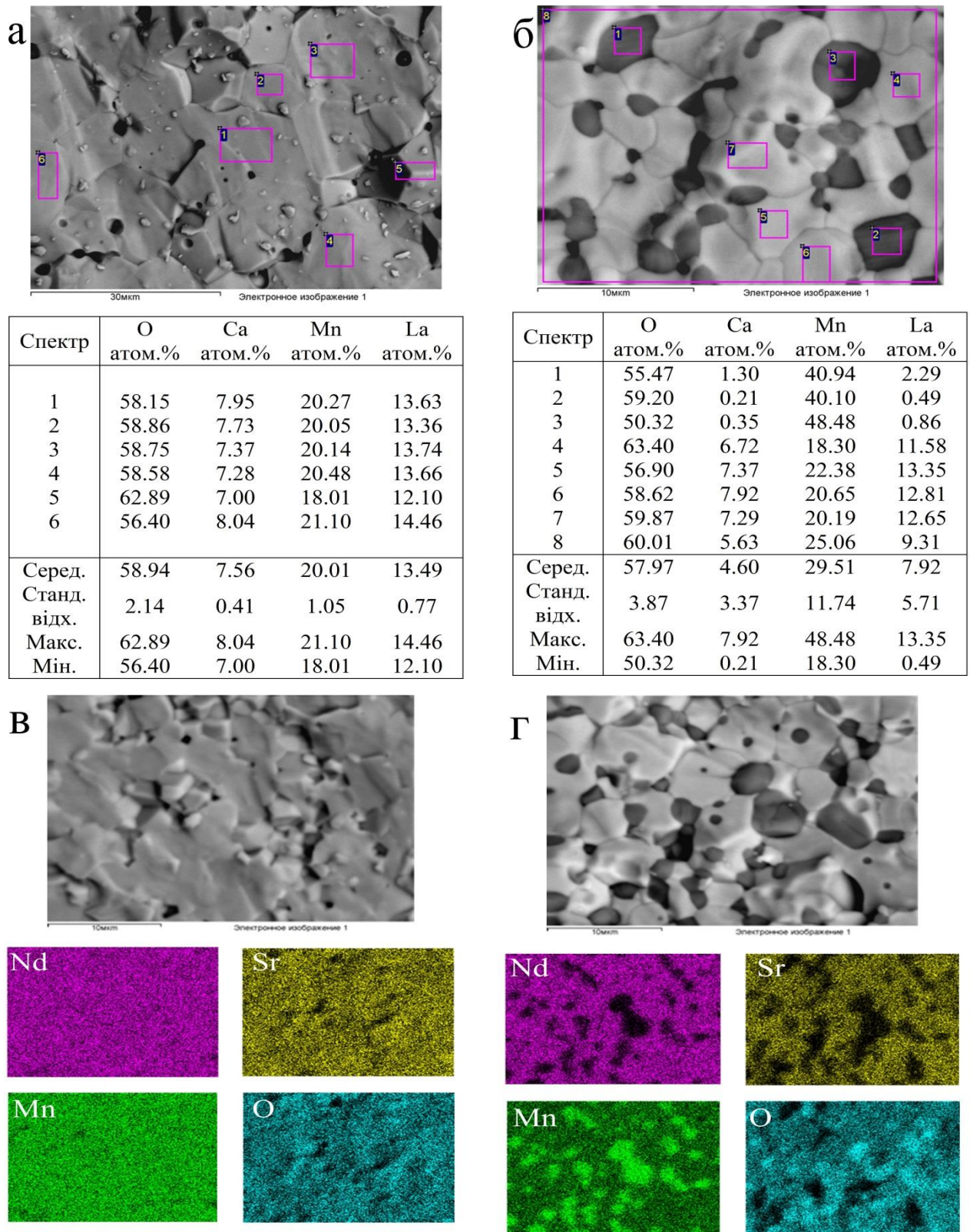


Рис. 4.14 - Поэлементный анализ поверхностной сколов керамических зразків LCMO $x=0$ (а) і $x=0,2$ (б) і картування з кольорокодуванням за елементами складу поверхней керамических зразків NSMO $x=0$ (в) і $x=0,2$ (г), спечених при 1400 °С .

Як і у випадку з LSMO, елементний аналіз всіх керамічних зразків після спікання при 1400 °C (рис. 4.14) показав, що у зразку з $x=0,2$ на границях зерен виділяється лише марганець, який був в надлишку, а кількість інших елементів збігаються із зразком з $x=0$. Крім того, зберігається і рівномірний розподіл даних елементів по зерну (рис. 4.14, в), особливо чітко видні темні ділянки (рис. 4.14, г), які займає надлишковий марганець.

Такі невідповідності в мікроструктурі відбилися на магнітні і резистивні властивості отриманих керамічних зразків. Вимірювання температурної залежності динамічної магнітної сприйнятливості показали плавні і широкі переходи з ФМ в ПМ стан і кілька перегинів на цих переходах, яке свідчить про присутність кількох магнітних фаз в зразках [96].

Це дозволило використовувати інший метод визначення кількості магнітних фаз і їх T_C , а саме, вимір температурних залежностей уявної частини динамічної магнітної сприйнятливості χ'' , графіки яких представлені на рис. 4.15 для LCMO і NSMO ($x = 0; 0,2$) керамік, спечених при різних температурах.

З малюнка видно, що криві залежностей $\chi''(T)$ мають складний вигляд, нормовані по амплітуді і відображають наявність особливостей, які відповідають різним ФМ фазам. Крім основних максимумів також спостерігаються додаткові максимуми і перегини, як прояв наявності неявних максимумів, що можна інтерпретувати як наслідок багатофазності деяких досліджуваних зразків, а положення максимумів відповідає T_C кожної з існуючих фаз.

Для точного визначення точок Кюрі можливих фаз були побудовані залежності $d^2\chi''/dT^2$. Положення точок мінімумів, де $d^2\chi''/dT^2$ негативні, приймалися за значення T_C магнітних фаз.

Як видно з рис. 4.15, всі зразки манганітів обох складів, спечених при 1000 °C, є однофазними. Відмінність полягає лише в величинах значень T_C для зразків з $x=0,2$, значення яких більше на 15-20 K, ніж для зразків з $x=0$.

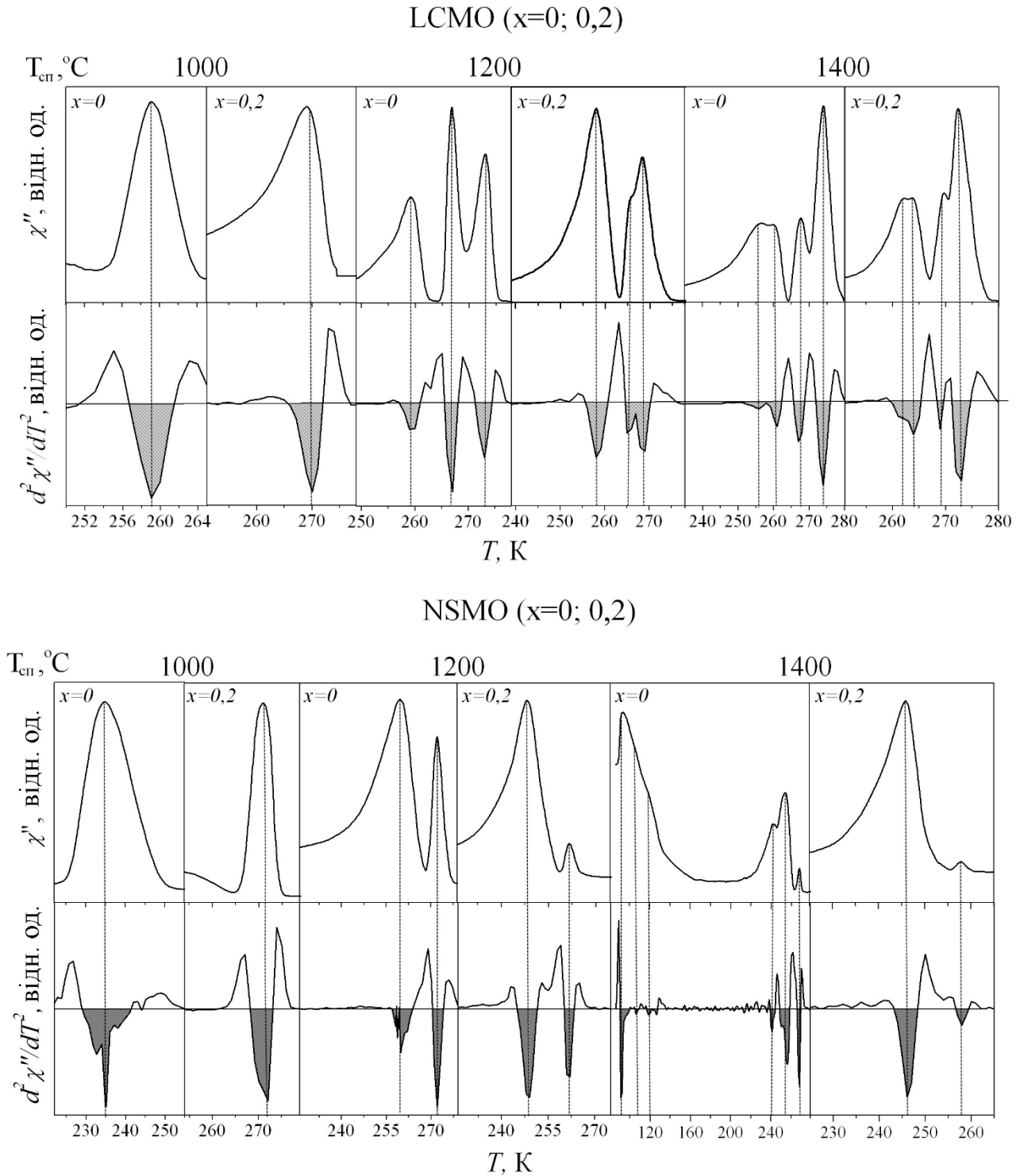


Рис. 4.15 - Температурні залежності уявної частини динамічної магнітної сприйнятливості χ'' керамік LCMO і NSMO ($x = 0; 0,2$), спечених при різних температурах $T_{\text{сп}}$. Знизу кожного графіка наведена друга похідна $d^2\chi''/dT^2$ (негативні значення заштриховані). Пунктирні прямі вказують на T_C існуючих магнітних фаз.

Ця різниця вказує на більшу об'ємну частину феромагнітної фази за рахунок надлишкового марганцю в Mn^{+4} стані у приверхневому шару в манганітах з надлишковим марганцем [77].

Підвищення температури спікання до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить до появи нових магнітних фаз, при чому манганіти з $x=0,2$ є більш магнітооднорідними в порівнянні зі зразками $x=0$, в яких більша розбіжність в значенні T_c по температурі. Окрім цього, у зразку NSMO з $x=0$, спеченого при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, виявлені магнітні фази СО-типу з температурой фазового переходу в парамагнітний стан нижче 120 K , що згідно фазової діаграми (підрозділ 1.2) відповідає складу $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. Згідно [14-18] така багатофазність можлива при нерівномірному розподілу леганта (Sr, Ca) в зерні, що виникає при інтенсивному зростанні зерна, як це видно в манганітах з $x=0$. Однак наявність надлишкового марганцю, який знаходиться в при поверхневому шарі і ймовірно стає рідким при температурах вище $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, призводить до зміни механізмів спікання і зростання зерна. А саме, надлишковий марганець «контролює» процес рівномірного розподілу елементів.

4.3. Особливості мікроструктури і магнітних властивостей манганітової кераміки без і з надлишковим марганцем, спечених при $1450\text{-}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Зразки досліджуваних манганітів з різним вмістом надлишкового марганцю були спечені при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однак манганіти складів LCMO і NSMO ($x=0$ і $0,2$) розплавився, тому температуру спікання знизили до $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для дослідження внутрішньої структури зерна всі зразки розколювались і термічно тріуїлися при температурі $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Оскільки в даних зразках тріщина поширювалася транскристалітно, то вдалося візуалізувати внутрішню структуру зерна.

Експериментальні результати дослідження мікроструктури керамічних зразків складу LSMO з різним вмістом надлишкового марганцю ($x=0$; 0,1; 0,2) представлені на рис. 4.16 [97-101].

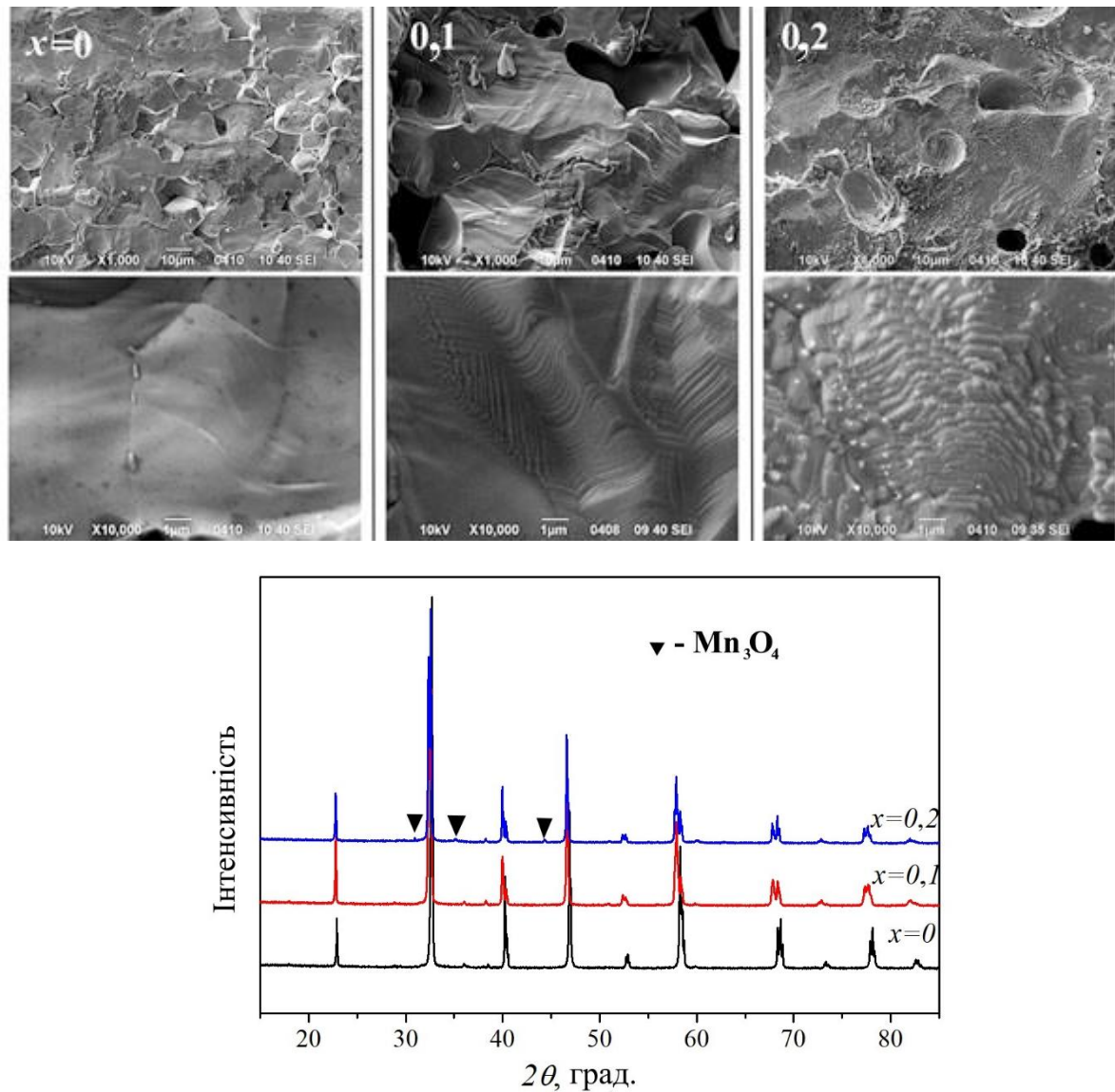


Рис. 4.16 - СЕМ фотографії поверхней сколів при різному збільшенні і діаграми РФА керамічних зразків LSMO, спечених при 1500 °С, з різним вмістом надлишкового марганцю (x).

З фотографій поверхней сколів видно, що зі збільшенням x від 0 до 0,2 розмір зерна істотно зростає, на кордонах зерен виділяється надлишковий марганець у вигляді окремої фази (Mn₃O₄), появу якої демонструє і РФА

діаграми (рис. 4.16). Крім того, в зразках кераміки з $x=0,1$ і $0,2$ (див. рис. 4.16) вперше виявлена складна шарувата структура зерна з середньою товщиною шарів ~ 190 і 290 нм, відповідно. Причому, шари мають не тільки різну товщину, але і різне орієнтування. У зразках з $x=0$ термічне травлення не виявило присутності шарів всередині зерна [97,98].

Аналогічні результати показали дослідження мікроструктур зразків кераміки LCMO і NSMO манганітів з і без надлишковим марганцем, які представлені на рис. 4.17.

Із фотографій видно, що мікроструктури кераміки в залежності від наявності надлишкового марганцю (x) мають істотні розходження, як в розмірі зерен, так і в самій структурі і формі зерен. Кераміка з надлишковим марганцем ($x=0,2$) практично є композиційним матеріалом, що складається з зерен власне манганіту і зерен оксиду марганцю. Окрім цього, як видно на рис. 4.17 для кераміки LCMO ($x=0,2$) спостерігається наявність шарів всередині зерна різної товщини і форми [92, 93]. У зразку NSMO ($x=0,2$) не вдалося візуалізувати внутрішню структуру зерна шляхом термічного травлення [94]. Діаграми РФА також демонструють неодноразність кераміки LCMO і NSMO манганітів з і без надлишковим марганцем після спікання при $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Всі результати вимірювань щільності, середнього розміру зерна відповідно до СЕМ фотографій, кількісного і якісного РФА досліджуваних керамік представлені в таблиці 4.2.

Із даних таблиці видно, що зі збільшенням x від 0 до $0,2$ розмір зерна зростає в два рази, а у випадку з LSMO манганітами - на один порядок. При цьому наявність надлишкового марганцю мало впливає на щільність зразків, яка незначно збільшується з ростом x .

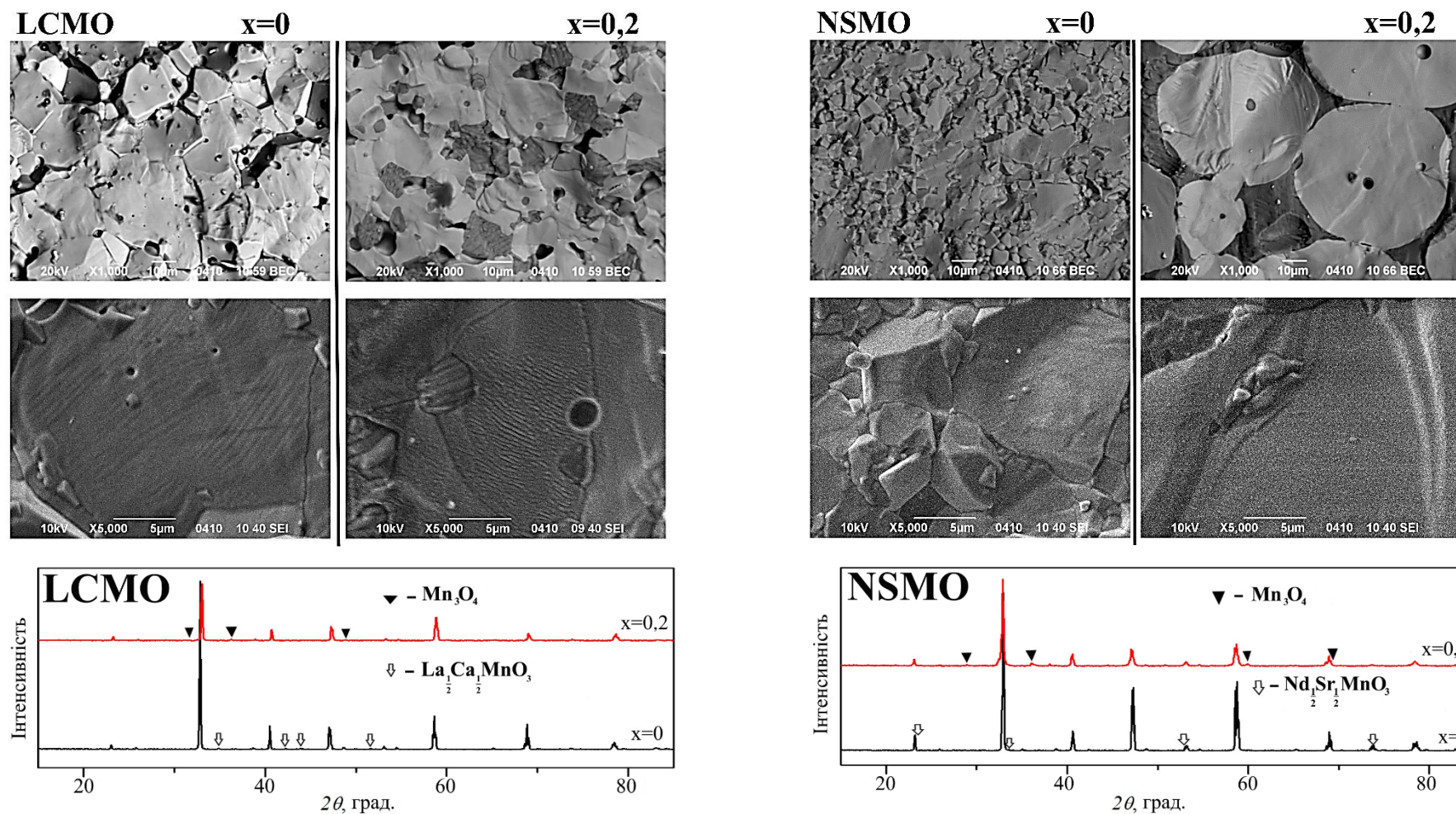


Рис. 4.17 - СЕМ фотографії поверхній сколів при різному збільшенні і діаграми РФА для керамічних зразків LCMO і NSMO манганітів, спечених при 1450 °С, в залежності від наявності надлишкового марганцю ($x=0$; 0,2).

Таблиця 4.2 - Результати дослідження структурних властивостей керамічних зразків манганітів, спечених при 1450-1500 °С, в залежності від концентрації х.

Зразок	х	ρ , г/см ³	<D>, мкм	Параметри решітки						Зміст, %
				Фаза	Пр. група	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	
LSMO	0	4,84	10	La _{0,67} Sr _{0,33} MnO ₃	R-3c	5,48	5,48	13,34	346,85	100
	0,1	4,95	60	La _{0,67} Sr _{0,33} MnO ₃	R-3c	5,52	5,52	13,37	352,52	100
	0,2	5,18	102	La _{0,67} Sr _{0,33} MnO ₃	R-3c	5,52	5,52	13,39	353,22	98
			*	Mn ₃ O ₄	I41/amd	5,76	5,76	9,44	313,61	2
LCMO	0	5,46	20,91	La _{0,25} Ca _{0,75} MnO ₃	Pnma	5,47	7,71	5,45	230,02	66
				La _{0,65} Ca _{0,35} MnO ₃	Pnma	5,45	7,70	5,47	229,70	34
	0,2	5,41	17,48	La _{0,65} Ca _{0,35} MnO ₃	Pnma	5,43	7,70	5,44	227,70	98
			12,15	Mn ₃ O ₄	I41/amd	5,76	5,76	9,44	313,30	2
NSMO	0	5,7	24,7	Nd _{0,5} Sr _{0,5} MnO ₃	Imma	5,44	7,69	5,47	229,20	99
				Nd _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	Pnma	5,0	6,63	5,40	178,0	1
	0,2	5,0	47	Nd _{0,67} Sr _{0,33} MnO ₃	Pbnm	5,45	5,46	7,70	229,17	98
			26	Mn ₃ O ₄	I41/amd	5,76	5,76	9,44	313,61	2

* вимірювання не були проведені.

Однак, результати якісного і кількісного РФА показали абсолютно різні властивості для різних складів манганітів. З даних табл. 4.2 видно, що для LSMO манганітів з ростом х фазовий склад зберігається і спостерігається лише

незначне збільшення елементарного об'єму V. Єдину відмінність показав зразок з $x=0,2$, в якому виявлена гаусманітна фаза Mn_3O_4 .

Зовсім інша картина з манганітами інших складів. У зразку LCMO з $x=0$ спікання при температурі $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ призвело до появи нової нестехіометричної фази, вміст якої складає 66 %, тобто фазовий склад при даній температурі не зберігся, не дивлячись на інтенсивне зростання зерна (рис. 4.17). Зразок кераміки LCMO з $x=0,2$ демонструє наявність двох фаз – 98% манганітової стехіометричного складу і 2% гаусманітної [107].

Аналогічні результати в залежності від x показали і зразки кераміки NSMO манганітів (див. табл. 4.2). У зразку з $x=0$ виявлено дві манганітові фази з різним вмістом стронцію, що призвело до зміни структурних параметрів і об'ємів ґраток і зниження сингонії ґраток. Це свідчить про сильне викривлення структури перовскіту в цьому манганіті. Зовсім інша картина спостерігається в кераміці з надлишковим марганцем. Зразок з $x=0,2$ демонструє наявність манганітової фази $Nd_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ і гаусманітної фази Mn_3O_4 . Причому, як видно з табл. 4.2, просторова група манганітової фази не змінилася, а значення параметрів і об'єм ґратки збільшилися, що очевидно пов'язано з ростом зерна [94].

Згідно вище викладеним експериментальним результатам слід визнати, що такий інтенсивний ріст і поява шаруватої структури зерна, вочевидь, пов'язані з присутністю надлишкового марганцю і його участю у формуванні мікроструктури при спіканні. Згідно [54], при нагріванні багатокомпонентного матеріалу можливо плавлення будь-якої складової (в даному випадку надлишкового марганцю). Поява рідкої фази робить істотний вплив на спікання і формування мікроструктури. Крім того, поява шарів всередині зерна, найімовірніше, пов'язане з механізмом секторального і зонального зростання [102,103], який реалізується при зростанні кристала в присутності домішок. В даному випадку таке пошарове зростання може здійснюватися в

процесі розчинення-осадження при спіканні в присутності рідкої фази, якої є розплавлений надлишковий Mn.

Така відмінність мікроструктури кераміки в залежності від x суттєво позначилася і на її магнітні властивості. На рис. 4.18 представлені температурні залежності реальної та уявної частин диференціальної магнітної сприйнятливості χ_{ac} зразків манганіту LSMO з різним вмістом надлишкового марганцю (x).

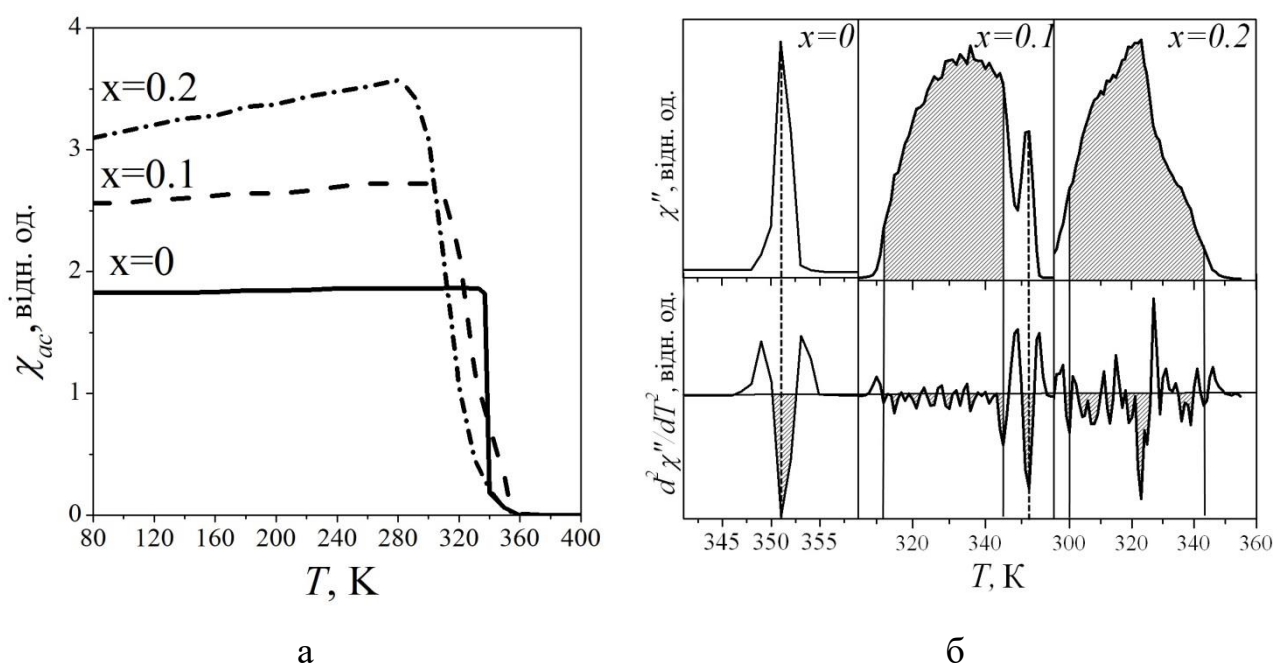


Рис. 4.18 - Температурні залежності дійсної χ'_{ac} (а) та уявної частини χ'' (б) динамічної магнітної сприйнятливості зразків LSMO ($x=0$; 0,1; 0,2) керамік, спечених при 1500 °С. Знизу кожного графіка наведена друга похідна $d^2\chi''/dT^2$ (негативні значення заштриховані). Пунктирні прямі вказують на T_C існуючих магнітних фаз.

Як видно з рис. 4.18, а, збільшення x до 0,2 супроводжується зростанням частки феромагнітної фази, збільшенням розмитості фазового переходу і зниженням T_C . Цей факт свідчить про те, що незначне збільшення частки вмісту надлишкового марганцю сприяло різкому зростанню розміру зерна і, отже, збільшенню об'ємної частки феромагнітної фази. Однак, розмитість

фазових переходів і зниження T_C говорить про магнітну неоднорідність зерен [98]. На рис. 4.18, б показано, що в зразку з $x=0,1$ присутні три феромагнітні фази з $T_C = 351, 329$ і 321 К, а в зразку з $x=0,2$ - феромагнітні фази з $T_C = 321$ і 310 К [99,100]. Цей факт свідчить про магнітну неоднорідність зерен кераміки, що найімовірніше пов'язано з присутністю шаруватої структури зерна.

Такі ж результати дослідження магнітних властивостей показали зразки складів LCMO і NSMO в залежності від x (див. рис. 4.19). При чому магнітну неоднорідність демонструють зразки без і з надлишковим марганцем.

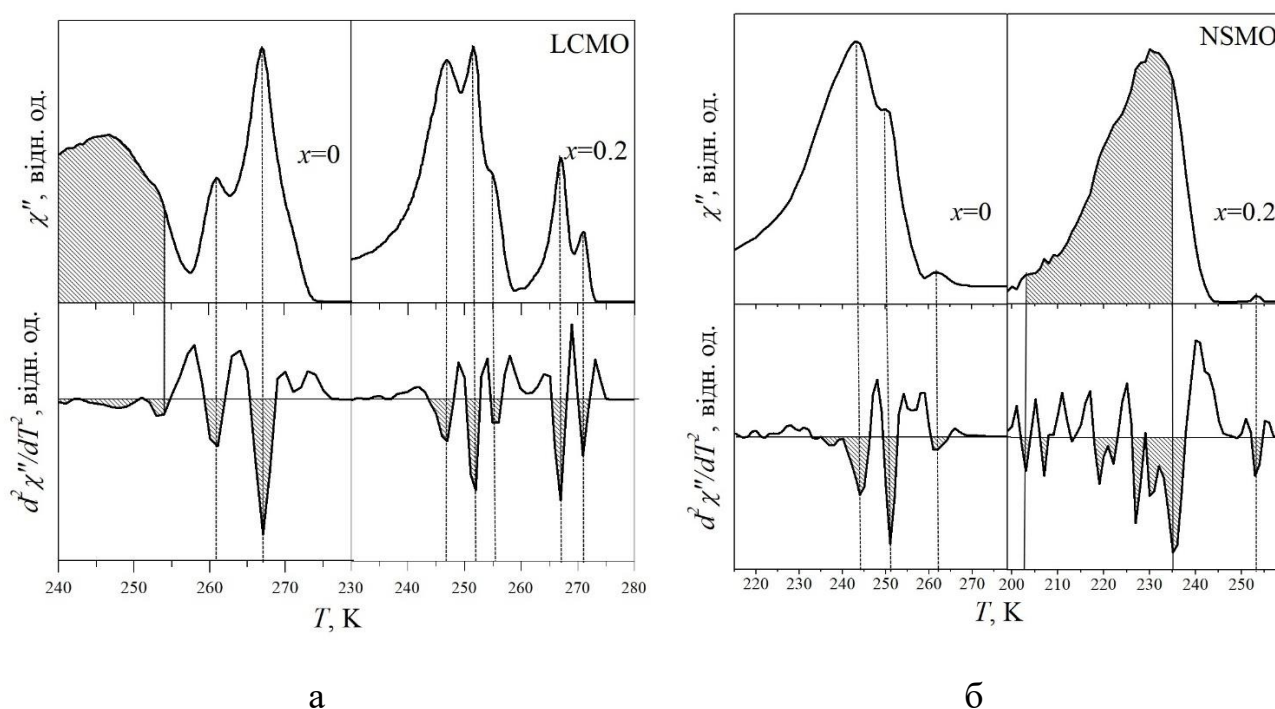


Рис. 4.19 - Температурні залежності уявної частини динамічної магнітної сприйнятливості χ'' зразків LCMO (а) і NSMO (б) ($x=0; 0,2$) керамік, спечених при 1450°C . Знизу кожного графіка наведена друга похідна $d^2\chi''/dT^2$ (негативні значення заштриховані). Пунктирні прямі вказують на T_C існуючих магнітних фаз.

Згідно з даними в табл. 4.2 манганіти LCMO і NSMO з $x=0$ є неодноразними і містять дві манганітові фази різні за змістом легуючого

елемента (Ca або Sr), і результати вимірювань для визначення T_C повністю узгоджуються з фазовими діаграмами для цих манганітів [14,15], де новим фазам відповідає СО-стан (зарядове впорядкування). Що стосується кераміки з надлишковим марганцем ($x=0,2$), то на рис. 4.19 спостерігається широкий по температурі набір піків, які відповідають температурам фазового переходу, так само як і в разі LSMO, що вказує на магнітну неоднорідність зерен кераміки. І найімовірніше пов'язано з присутністю шаруватої субструктури зерна, шари якої можуть відрізнятися розміром (товщиною) або хімічним складом (різний зміст Ca або Sr) [104].

Таким чином, згідно з викладеними результатами дослідження впливу надлишкового марганцю на формування структури і магнітних властивостей легованої манганітової кераміки, спечений при температурі 800-1500 (1450) °C вперше було виявлено, що наявність надлишкового марганцю призводить до рівномірного зростання зерна та зміни механізму росту при температурах спікання вище 1200 °C, завдяки якому формується шарувата субструктура зерна і зберігається фазовий склад стехіометричної манганітової фази. Вперше встановлено, що зі збільшенням x від 0,1 до 0,2 змінюється структура і товщина шарів, які, можливо, відрізняються і за змістом легуючого елемента. Такі зміни мікроструктури привели до появи магнітної неоднорідності кераміки і зниження значень T_C .

4.4. Висновки до розділу 4

За результатами проведеного аналізу результатів експериментальних досліджень структури і магнітних властивостей керамічних легованих манганітів $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ і $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0, 0,2$), спечених в діапазоні температур 800-1500 °C, зроблено наступні висновки:

1. Вперше виявлено, що зі зростом температури спікання вище 1000 °С в манганітовій кераміці $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ спостерігаються інтенсивний рост зерна і виділення в якості окремої фази надлишкового марганцю на границях зерен. Така поведінка надлишкового марганцю призводить до появи магнітної неоднорідності і аномального гістерезису в цих зразках, обумовлених зменшенням концентрації Mn^{+4} в зерні манганіту аж до повного зникнення феромагнітного стану.
2. Вперше виявлено, що наявність надлишкового марганцю призводить до рівномірного зростання зерна та зміни механізму роста при температурах спікання вище 1200 °С, завдяки якому формується шарувата субструктура зерна і зберігається фазовий склад стехіометричної манганітової фази.
3. Вперше встановлено, що зі збільшенням x від 0,1 до 0,2 змінюється структура і товщина шарів, які, можливо, відрізняються і за змістом легуючого елемента. Такі зміни мікроструктури привели до появи магнітної неоднорідності кераміки і зниження значень T_C .

РОЗДІЛ 5

МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ МАНГАНІТОВОЇ КЕРАМІКИ, СПЕЧЕНОЇ В ДІАПАЗОНІ ТЕМПЕРАТУР 800-1500 °С

Вимірювання температурних залежностей питомого електроопору і ефекту КМО проводилися в інтервалі температур 77-400 К в магнітному полі напруженістю $H=0$ і 5 кЕ. Експериментальні дані для всіх керамічних зразків манганітів, спечених при різних температурах, апроксимувались рівняннями (1.3)-(1.5) в ФМ стані ($T < T_p$) і рівняннями (1.6)-(1.7) в ПМ фазі (вище T_p). Кращі результати апроксимації оцінювалися шляхом порівняння квадратичних коефіцієнтів лінійної кореляції (R^2), отриманих для кожного рівняння, які підставлялися в рівняння (1.8) для вираження загального опору і для отримання температурної залежності об'ємної частки ФМ фази $f(T)$ для визначення модельної температури ФМ-ПМ фазового переходу T_C^{mod} з (1.10).

5.1. $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ кераміка

На рис. 5.1 наведені результати вимірювань температурних залежностей питомого опору і КМО ефекту для зразків $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ кераміки, спечених при температурах 800-1300 °С. Як видно з рис. 5.1, а зі збільшенням температури спікання до 1000 °С, а отже, і з ростом зерна спостерігається зменшення питомої опору, при чому, вид кривих мають куполоподібну форму і T_p зміщується в бік високих температур. Однак, подальше збільшення температури спікання призводить до значного збільшення питомої опору на кілька порядків і зміщення T_p в зоні низьких температур [86, 105].

Аналогічна ситуація спостерігається при дослідженні КМО ефекту. На рис. 5.1, б показано, що величина піку КМО зростає зі збільшенням температури спікання, і досягає максимального значення 7,2 % в зразку, спеченого при 1000 °С. Подальше підвищення температури термообробки

призводить до зниження величини піку КМО аж до повного його зникнення (рис. 5.1, б) [87,105].

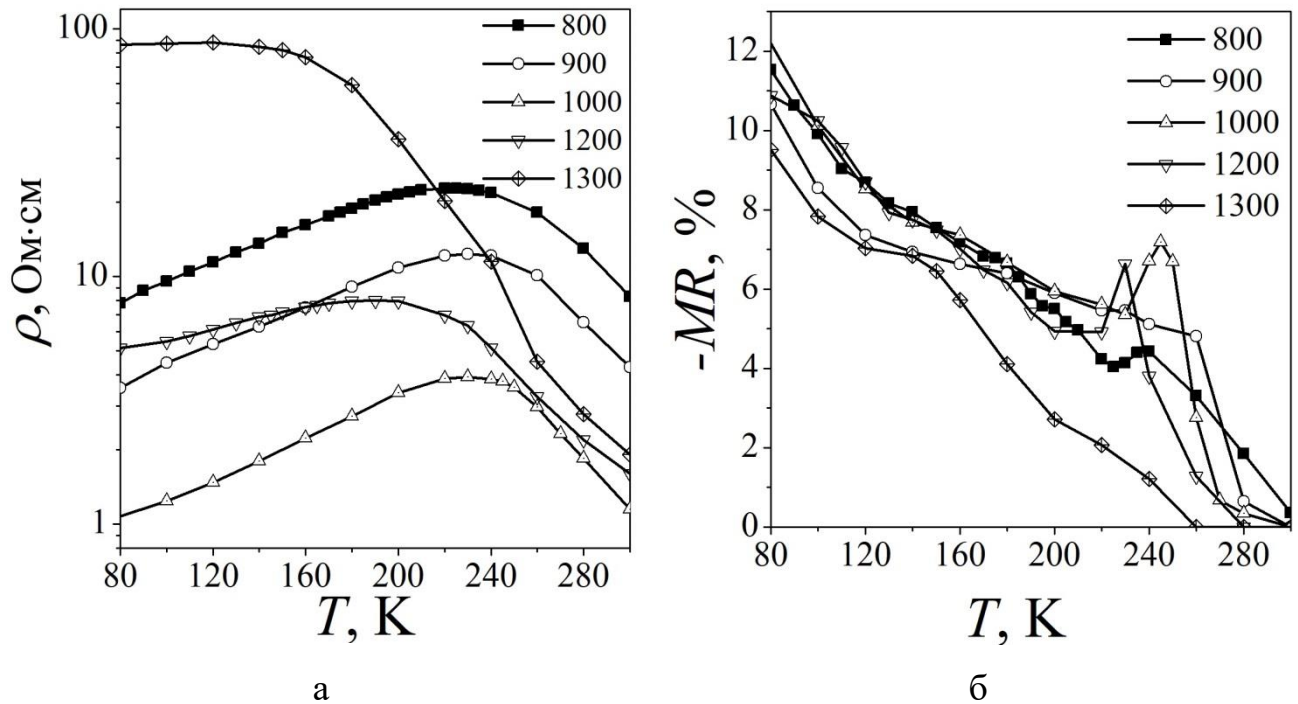


Рис. 5.1 - Температурні залежності питомого опору ρ (а) та негативного магнітоопору MR в магнітному полі 5 кЭ (б) керамічних зразків $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, спечених при температурах 800-1300 °С.

Найкращі показники квадратичних коефіцієнтів лінійної кореляції ($R^2 \approx 0,99$) апроксимації експериментальних даних дали рівняння (1.5) і (1.7) для ФМ і ПМ областей вимірювання, відповідно. Таким чином, вираз для загального опору виглядає так:

$$\rho_{total} = f(\rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4,5} T^{4,5}) + (1 - f) B T \exp(E_a / k_B T), \quad (5.1)$$

де f – об’ємна доля ФМ області і виражається як

$$f = \frac{1}{\{1 + \exp(-U_0(1 - T/T_C^{mod})/k_B T)\}} \quad (5.2)$$

На рис. 5.2 наведені результати апроксимації (лінії) експериментальних даних(точки) температурних залежностей електричного опору і КМО ефекту для деяких зразків. Отримані шляхом підгонки значення коефіцієнтів, що характеризують внесок в питомий опір і магнітоопір різних фізичних процесів, з рівнянь (5.1) і (5.2) представлені в таблиці 5.1.

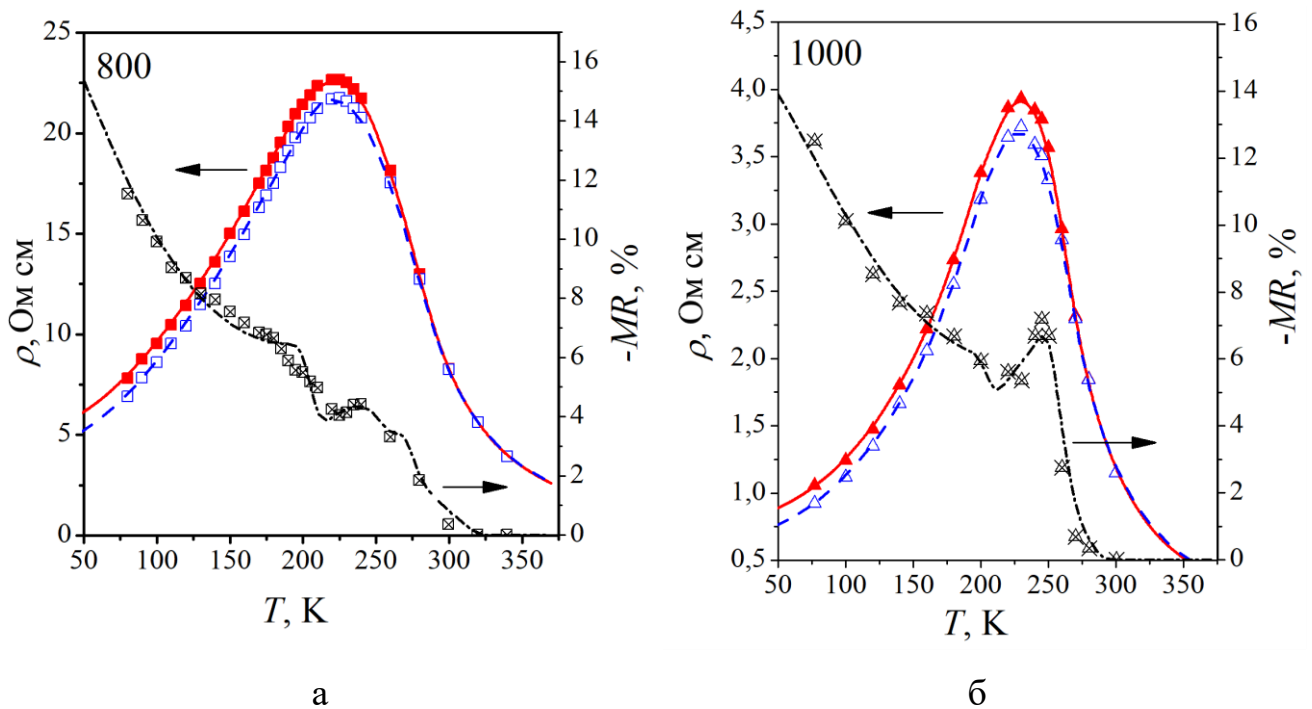


Рис. 5.2 – Температурні залежності питомого електроопору при $H=0$ і 5 кЕ і КМО ефект для зразків $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ кераміки, спечених при температурах 800 (а) і 1000 °С (б). Точкам відповідають експериментальні дані, лініях - результати апроксимації.

Розглянемо значення параметрів в ФМ області ($T < T_p$). Зі збільшенням температури спікання до 1000 °С, а відповідно, з ростом зерна і збільшенням об'ємної частки ФМ фази, спостерігається динаміка зниження всіх значень коефіцієнтів, що говорить про зниження внеску в ρ структурних дефектів (ρ_0), електрон-електронного (ρ_2) і електрон -магнетонного ($\rho_{4,5}$) взаємодій.

Крім того, з ростом зерна величини ρ_0 , ρ_2 и $\rho_{4,5}$ залежать від магнітного поля H (5 кЕ), тобто зменшується об'ємна частка магнітно неоднорідних і

структурно деформованих областей границі зерна, спини якої під дією магнітного поля упорядковуються [48], що призводить до збільшення часу релаксації носіїв заряду [106] і зниження загального опору ρ .

Таблиця 5.1 - Розрахункові параметри, які найкращім чином відповідають експериментальним даним для кераміки $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, спечених при температурах 800-1300 °С.

$T_{cn}, ^\circ\text{C}$	$T < T_P$			$T > T_P$	
	$\rho_0, \text{Ом см}$	$\rho_2 \times 10^{-5}, \text{Ом см К}^{-2}$	$\rho_{4,5} \times 10^{-12}, \text{Ом см К}^{-4,5}$	$B \times 10^{-6}, \text{Ом см} \cdot \text{К}^{-1}$	E_a, eV
800	4,89	47,14	115	18,62	0,19
900	2,47	18,52	41	12,03	0,18
1000	0,77	4,34	38	8,11	0,18
1200	4,57	7,45	189	19,19	0,14
1300	78,58	135,58	4475	5,71	0,18
$H=5 \text{ кЕ}$					
800	3,96	47,06	96	21,04	0,18
900	2,13	18,21	33	12,03	0,18
1000	0,65	4,31	35	4,83	0,17
1200	3,98	8,01	182	20,33	0,14
1300	71,38	129,14	3922	5,71	0,18

Подальше збільшення температури спікання призвело до кардинальних змін (табл. 5.1): зростання значень ρ_0 , ρ_2 и $\rho_{4,5}$. Вочевидь, це пов'язано з виділенням надлишкового марганцю на кордонах зерен, і, отже, появою

магнітної неоднорідності зерен манганітової кераміки, що призводить до значного зменшення областей провідності для носіїв заряду і збільшення внеску комбінації електрон-електронного, електрон-магнетонного і електрон-фононного процесів розсіювання [43] в питомий опір зразка кераміки, незважаючи на істотне зростання розміру зерна.

Така ж динаміка спостерігається і в ПМ області ($T > T_P$): зі зростанням температури спікання параметр B зменшується незначно, що пов'язано з ростом зерна і зменшення об'ємної частки структурно недосконалої границі зерна. Згідно з даними табл. 5.1 зразок, спечений при 1200 °С, демонструє найбільше значення B і мінімальне значення величини E_a , яке може бути пов'язане з виділенням надлишкового та іншим механізмом зростання зерна при даній температурі [33].

Апроксимація експериментальних даних $\rho(T)$ за допомогою формули (5.1) дозволило отримати температурні залежності об'ємної частки феромагнітної фази $f(T)$ для всіх зразків, графіки яких представлені на рис. 5.3, а.

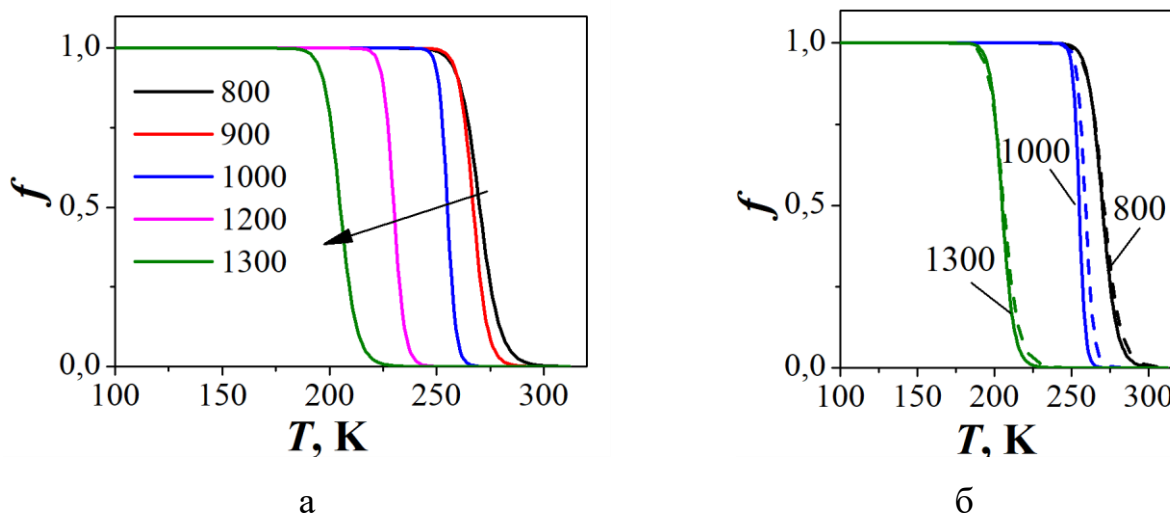


Рис. 5.3 – Температурні залежності об'ємної частки феромагнітної фази для $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ керамік, спечених при температурах від 800 до 1300 °С (а), в нульовому магнітному полі (прямі лінії) і в полі 5 кЕ (пунктир) (б).

Як видно з графіків, отримані шляхом апроксимації криві залежності $f(T)$ добре узгоджуються з експериментальними кривими $\chi(T)$ (розділ 4. Рис. 4.5). На рис. 5.3, б представлені графіки залежності $f(T)$ в нульовому магнітному полі (суцільна лінія) і в магнітному полі 5 кЕ (пунктир) для деяких зразків, де видно, що накладення магнітного поля збільшує об'єм ФМ фази і точка переходу в ПМ фазу зміщується в зону високих температур, при чому максимальний зсув спостерігається в зразку, спеченого при 1000 °С. Апроксимація кривих $f(T)$ за допомогою формули (5.2) дозволило отримати значення різниці енергій між ФМ і ПМ станами U_0 і T_C^{mod} , які представлені в таблиці 5.2 разом з експериментальними даними значень піку КМО і T_C для досліджуваних керамік.

Таблиця 5.2 - Розрахункові параметри за формулою (5.2) і експериментальні дані піка КМО і точки Кюрі кераміки $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, спечених при температурах 800-1300 °С.

$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	U_0, eV		$\Delta U_0, \text{eV}$	КМО, %	T_C^{mod}, K		T_C, K
	0	5 кЕ			0	5 кЕ	
800	1,36	1,19	0,17	3,42	270	271	272
900	1,88	1,58	0,30	5,46	267	268	268
1000	2,83	2,19	0,63	7,18	255	259	240
1200	1,84	1,33	0,51	6,63	230	233	225
1300	0,96	0,76	0,20	0	205	206	213

З даних табл. 5.2 видно, що значення T_C^{mod} в $H=0$ і T_C добре узгоджуються один з одним, вказуючи на правильність обраної моделі. Крім того, з ростом температури спікання до 1000 °С спостерігається збільшення значення U_0 , що пов'язано з ростом об'ємної частки ФМ фази, формування якої залежить від

концентрації Mn^{+4} в зерні. А подальше підвищення температури спікання і виділення надлишкового марганцю призводить до зменшення ФМ фази і зниження U_0 . Так само спостерігається залежність U_0 від магнітного поля. Величина $\Delta U_0 = U_0 - U_0(H)$ означає різницю значень U_0 в магнітних полях $H=0$ і 5 кЕ (див. табл. 5.2). Як видно з даних, значення величини ΔU_0 корелює зі значенням піку КМО, що виявлено вперше, і максимальні значення для даної кераміки відповідають зразку, спеченого при 1000 °С.

5.2. Магніторезистивні властивості манганітової кераміки без і з надлишковим марганцем при її спіканні в діапазоні температур 800-1400 °С

5.2.1. $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LSMO) ($x=0; 0,2$) кераміка

Результати вимірювання електротранспортних властивостей LSMO манганітів з $x=0$ і 0,2 представлені на рис. 5.4.

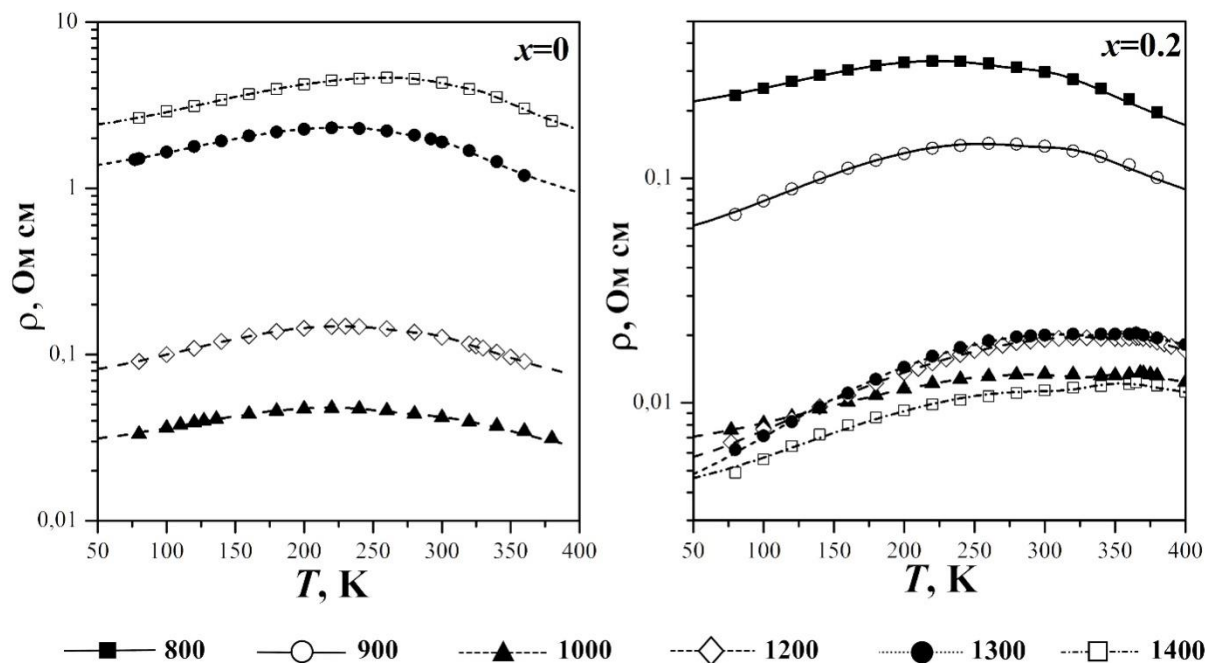


Рис. 5.4 - Температурні залежності питомого опору ρ для LSMO ($x=0; 0,2$) керамік, спечених при температурах 800-1400 °С.

З рис. 5.4 видно, що різниця величин питомого опору становить 1-2 порядки в залежності від вмісту надлишкового марганцю. Криві $\rho(T)$ для зразків з $x=0$, спечених при 800 і 900 °С, тут не наведено, оскільки їх опір великий (~ 100 Ом·см) в порівнянні з ρ інших зразків. З графіків залежності $\rho(T)$ для зразків з $x=0$ (рис. 5.4) видно, що з ростом температури спікання питомий опір збільшується, а для зразків з $x=0,2$ - зменшується. Результати апроксимації експериментальних даних за допомогою рівняння (5.1) (лінії на рис. 5.4) наведені в табл. 5.3.

Таблиця 5.3 - Розрахункові параметри, які найкращим чином відповідають експериментальним даним для LSMO ($x=0$; 0,2) кераміки, спечених при різних температурах $T_{\text{сп}}$.

x	$T_{\text{сп}},$ °C	$T < T_P$						$T > T_P$			
		$\rho_0 \times 10^{-3},$ Ом см		$\rho_2 \times 10^{-6},$ Ом см К ⁻²		$-\rho_{4,5} \times 10^{-12},$ Ом см К ^{-4,5}		$B \times 10^{-6},$ Ом см·К ⁻¹		E_a, eV	
		0	5 кЕ	0	5 кЕ	0	5 кЕ	0	5 кЕ	0	5 кЕ
0	1000	30	24	0,7	0,8	0,45	0,47	4,4	5,4	0,10	0,09
	1200	75	65	2,6	2,7	1,49	1,42	13,0	12,5	0,09	0,09
	1300	1296	1106	36	39	21,17	21,52	91	93	0,11	0,11
	1400	2265	1931	64	67	26,70	26,40	170	183	0,12	0,12
0,2	800	209	162	4,56	5,16	2,79	2,81	17,7	19,8	0,11	0,11
	900	55,5	43,3	2,48	2,57	1,11	1,08	10,02	11,13	0,10	0,10
	1000	6,73	5,49	0,15	0,16	0,047	0,05	3,92	5,04	0,07	0,06
	1200	5,14	4,25	0,25	0,25	0,057	0,06	3,60	3,61	0,08	0,08
	1300	4,06	3,01	0,31	0,32	0,082	0,09	5,25	6,67	0,07	0,07
	1400	4,26	3,56	0,15	0,16	0,048	0,05	3,43	3,94	0,07	0,07

З даних таблиці видно, що в залежності від кількості надлишкового марганцю (x) зміна параметрів, що відповідають за різні процеси розсіювання, відбувається по-різному з ростом температури спікання.

Розглянемо значення параметрів в ФМ області ($T < T_P$) для LSMO з $x=0$. Збільшення $T_{сп}$ до 1400 °C призводить до збільшення значень параметрів ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4,5}$ на 2 порядки, що вказує на зменшення ФМ упорядкованих областей провідності з ростом зерна і зменшенням числа границь зерен. Зменшення областей провідності ймовірно пов'язано з нерівномірним розподілом Sr по зерну і іншими структурними неоднорідностями, що виникають в процесі росту зерна. Це припущення підтверджується сильною залежністю ρ_0 від поля $H=5$ кЕ, що обумовлено мезомасштабним відгуком магнітних неоднорідностей [48]. Цим же пояснюється і збільшення E_a з ростом $T_{сп}$ в ПМ області ($T > T_P$).

Зовсім інша картина спостерігається в манганітах LSMO з $x=0,2$. Звертає увагу значення питомого опору для манганітів з $x=0,2$, які менше значень для $x=0$ на три порядки при всіх температурах спікання. Також, за даними табл. 5.3 видно, що збільшення $T_{сп}$ до 1000 °C призводить до зменшення значень величин ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4,5}$ на 2 порядки, а подальше збільшення $T_{сп}$ і, відповідно, зростання зерна (підрозділ 4.2) супроводжується практично незмінністю цих параметрів. При чому, значення ρ_2 і $\rho_{4,5}$ збільшуються в 2 рази з ростом $T_{сп}$, проте ці величини значно менше, ніж значення аналогічних параметрів для зразків з $x=0$. Особливу увагу звертає на себе, незмінність величини ρ_0 із істотним зростанням зерна, що ймовірно пов'язано з існуванням шаруватої субструктури зерна (розділ 4), яка сформувалася в процесі спікання в присутності рідкої фази [58]. Так само, сталість значення величини E_a зі збільшенням $T_{сп}$ від 1000 до 1400 °C в ПМ області ($T > T_P$), яка залежить від мікроструктури кераміки і субструктури зерна, сформовані в залежності від того чи іншого механізму зростання зерна [33].

На рис. 5.5 представлені температурні залежності магніторезистивності $MR(T)$ для LSMO ($x=0$ і $0,2$) керамічних зразків, спечених при різних температурах.

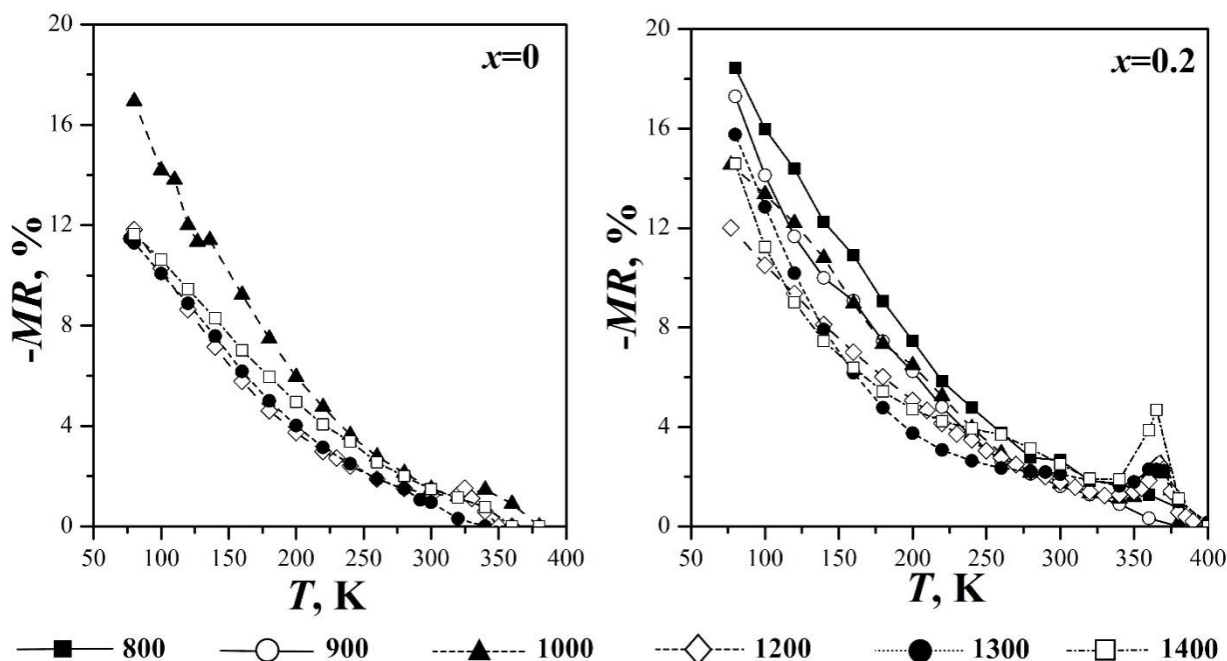


Рис. 5.5 - Температурні залежності негативного магнітоопору MR в магнітному полі ($H=5$ кЕ) LSMO ($x=0$; $0,2$) керамік, спечених при температурах 800-1400 °С.

Як видно з рис. 5.5, що зі збільшенням температури спікання «зовнішній» магнітоопір (низькотемпературна частина кривої MR) знижується, а «внутрішній» зростає. Максимальні значення піку КМО рівні 1,52 % для зразка з $x=0$, спечених при 1200 °С, і 4,69 % для зразка з $x=0,2$, спечених при 1400 °С.

На рис. 5.6 представлені графіки температурної залежності об'ємної долі феромагнітної фази $f(T)$ для LSMO ($x=0$; $0,2$) керамічних зразків, спечених при різних температурах. Отримані шляхом апроксимації криві добре узгоджуються з експериментальними кривими залежностей $\chi(T)$ (рис. 4.11).

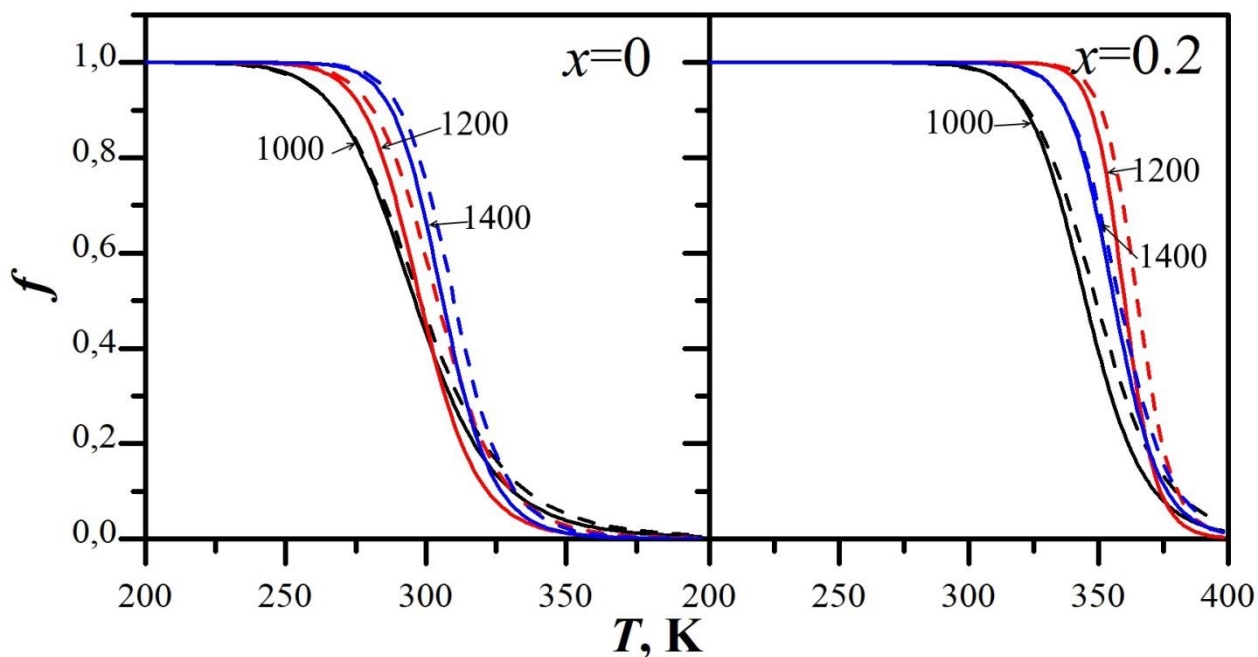


Рис. 5.6 - Температурні залежності об'ємної долі феромагнітної фази для LSMO ($x=0$; $0,2$) кераміки, спеченої при 1000, 1200 та 1400 °С, в нульовому магнітному полі (суцільні лінії) і в полі 5 кЕ (пунктир).

З рис. 5.6 видно, що для зразків манганітів з $x=0$ з ростом температури спікання спостерігається незначне збільшення об'єму ФМ фази і всі фазові переходи розтягнуті по температурі, що вказує про магнітну неоднорідність цих зразків. У табл. 5.4 представлені апроксимованими по (5.2) параметри і експериментальні дані, де видно різницю між T_C^{mod} і T_C , яка зменшується зі збільшенням температури спікання, що пов'язано з магнітною неоднорідністю зразків з $x=0$. Як і у випадку з манганітами $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, збільшення об'єму ФМ фази супроводжується збільшенням значення величини U_0 , максимальне значення якої відповідає зразку, спечених при 1400 °С.

Для зразків з $x=0,2$, спечених при температурах понад 1000 °С, точки переходу на 50 К вище в порівнянні зі зразками з $x=0$, і значення T_C^{mod} і T_C практично збігаються. Як видно з рис. 5.6 лінії переходу для манганітів з $x=0,2$ крутіші, що вказує на магнітну однорідність матеріалу, що також підтверджується великими значеннями U_0 і ΔU_0 (див. табл. 5.4). Як і у випадку з

$\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ керамікою, в даних дослідженнях також спостерігається кореляція між значеннями ΔU_0 і піку КМО ефекту. Максимальне значення ΔU_0 рівне 0,15 еВ і відповідає максимальному значенню піку КМО - 4,67 % для кераміки з $x=0,2$, спеченої при 1400 °С.

Таблиця 5.4 - Розрахункові параметри за формулою (5.2) і експериментальні дані піка КМО і точки Кюрі керамічних LSMO ($x=0$ і 0,2) манганітів, спечених при різних $T_{\text{сп}}$.

x	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	U_0, eV	$\Delta U_0, \text{eV}$	КМО, %	$T_C^{\text{mod}}, \text{K}$		T_C, K
					0	5 кЕ	
0	1000	0,53	0,01	1,47	298	296	356
	1200	0,76	0,05	1,52	288	294	347
	1300	0,91	0,02	0,96	295	293	335
	1400	1,81	0,03	1,47	324	328	337
0,2	800	0,6	0,01	-	302	306	358
	900	0,71	0,03	-	315	317	353
	1000	0,91	0,05	2,22	345	345	362
	1200	1,84	0,08	2,52	360	374	358
	1300	1,24	0,1	2,27	348	343	360
	1400	0,85	0,15	4,67	338	337	365

Таким чином, виходячи з вище викладених результатів, можна зробити наступний висновок. Вперше показано, що наявність надлишкового марганцю в керамічних LSMO легованих манганітах призводить до зменшення вкладу різних процесів розсіювання на провідність, яке практично не залежить від розміру зерна зі збільшенням температури спікання, а ймовірно пов'язано з

механізмом зростання зерна і формуванням субструктури зерна. Формування цієї субструктури сприяє збільшенню об'ємної частки ФМ фази, магнітної однорідності і зниження електроопору на 3 порядки в порівнянні із зразками з $x=0$. Встановлено, що значення піку КМО корелює зі значенням зміни енергії переходу в зовнішньому магнітному полі.

5.2.2. $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LCMO) і $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (NSMO) ($x=0; 0,2$) кераміка

Дослідження резистивних властивостей керамічних LCMO і NSMO легованих манганітів, спечених при різних температурах, так само показали істотні відмінності в залежності від наявності надлишкової марганцю (x). На рис. 5.7 представлені температурні залежності питомого електроопору для LCMO ($x=0$ і $0,2$) манганітів.

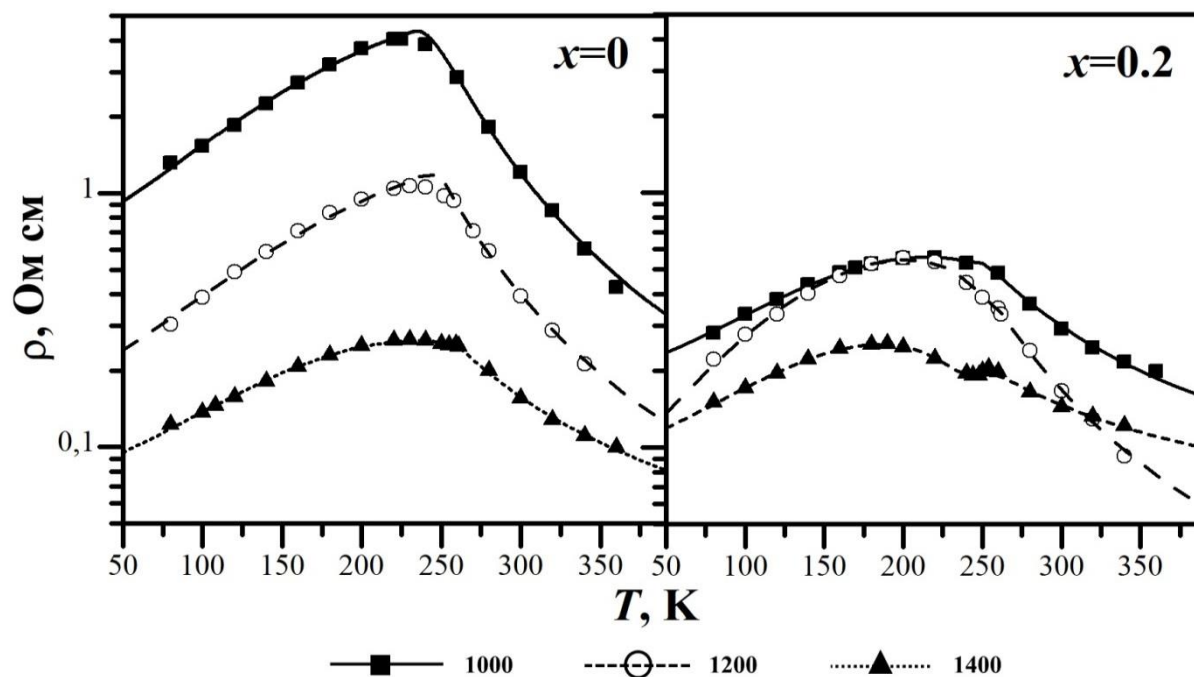


Рис. 5.7 - Температурні залежності питомого опору ρ керамічних зразків складу LCMO ($x=0; 0,2$), спечених при температурах 1000-1400 °C. Точкам відповідають експериментальні дані, лініям - результати апроксимації по формулі (5.1)

Як видно з рис. 5.7, криві залежності $\rho(T)$ для LCMO зразків з $x=0$ відрізняються від кривих для $x=0,2$ як за формою, так і в значеннях величин. Для обох зразків спечених при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ криві мають куполоподібну форму з точками піків (T_p), значно нижче T_c (див. рис. 4.15), однак значення величини $\rho(T)$ для $x=0,2$ на один порядок нижче значення для $x=0$, що пояснюється наявністю припечених контактів між кристалітами в зразку з $x=0,2$ (рис. 4.14). Решта кривих мають двухпікову форму, де перший пік відповідає низькотемпературній куполоподібній частини кривої $\rho(T)$, а другий - гострий в високотемпературній частини (або виглядає як точка перегину), особливо це видно на кривій $\rho(T)$ для зразка $x=0,2$, спеченого при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5.7). Другий пік лежить в області температур T_c існуючих магнітних фаз [93]. Дещо інша картина на графіках залежності $\rho(T)$ і для керамічних NSMO ($x=0; 0,2$) легованих манганітів, які представлені на рис. 5.8.

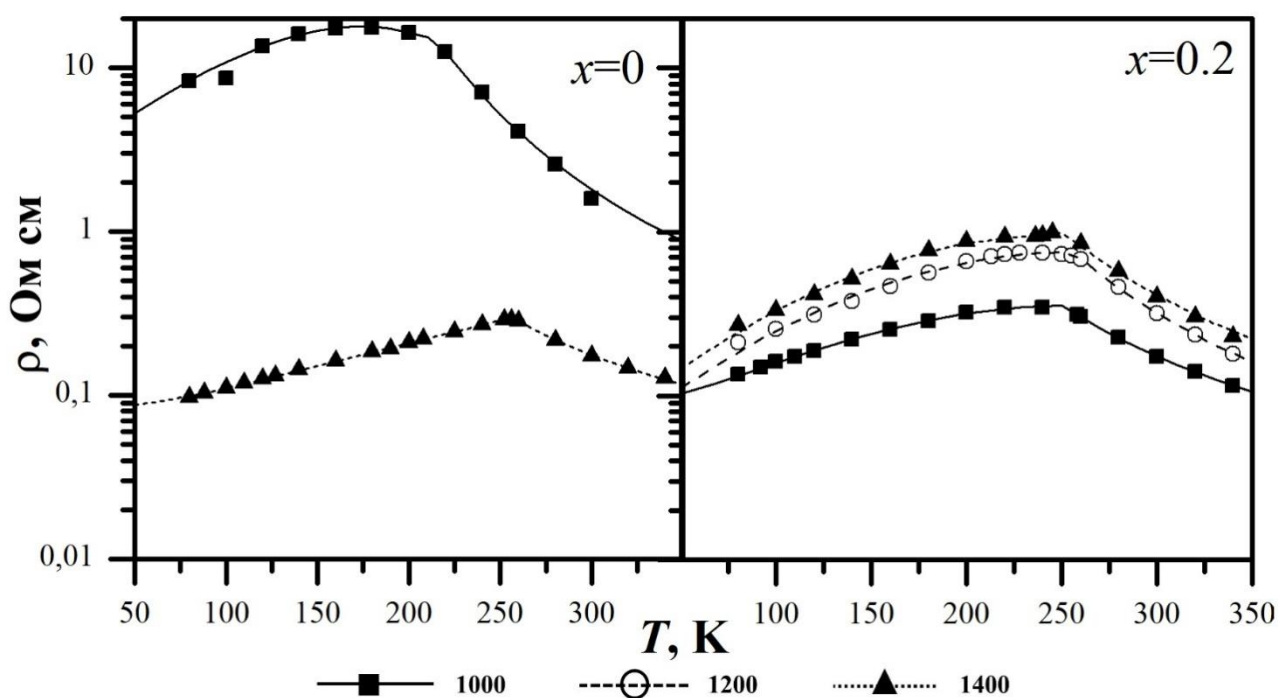


Рис. 5.8 - Температурні залежності питомого опору ρ керамічних манганітів складу NSMO ($x=0; 0,2$), спечених при температурах $1000\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Точкам відповідають експериментальні дані, лініях - результати апроксимації по (5.1).

З рис. 5.8 видно, що для кераміки з $x=0,2$ збільшення температури спікання призводить до поступового зростання опору, проте, форма кривих залежностей $\rho(T)$ (наявність і точки піків або перегинів) аналогічні кривим для зразків LCMO $x=0.2$. Результати апроксимації експериментальних даних за допомогою рівняння (5.1) (лінії на рис. 5.7 і 5.8) наведені в табл. 5.5.

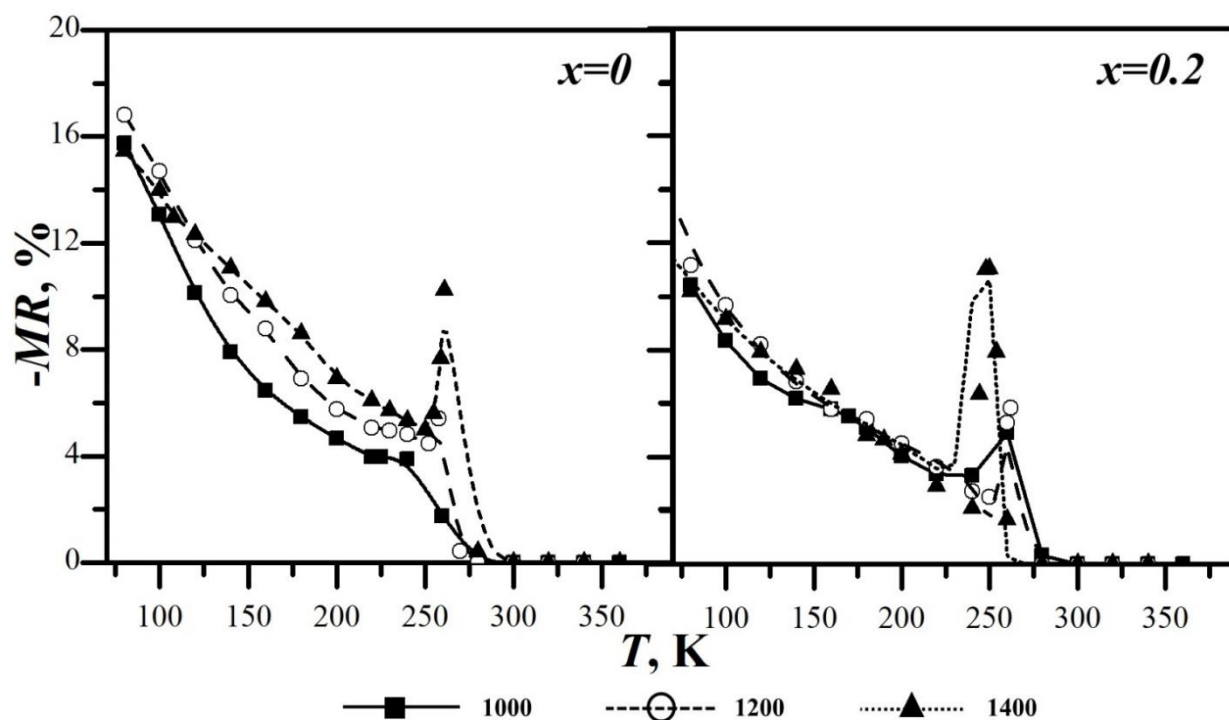
Таблиця 5.5 - Розрахункові параметри, які найкращім чином відповідають експериментальним даним для LCMO и NSMO легованих манганітів, спечених при різних $T_{\text{сп}}$

x	$T_{\text{сп}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$\rho_0, \text{ Ом см}$		$\rho_2 \times 10^{-6},$ Ом см K^{-2}		$-\rho_{4,5} \times 10^{-12},$ $\text{Ом см K}^{-4.5}$		$B \times 10^{-6}$ Ом см K^{-1}		$E_a, \text{ eB}$	
		0	5 кЕ	0	5 кЕ	0	5 кЕ	0	5 кЕ	0	5 кЕ
LCMO											
0	1000	0,71	0,47	85,7	91,1	22,5	29,5	5,20	5,66	0,17	0,17
	1200	0,19	0,12	20,8	22,1	4,14	6,09	2,86	3,76	0,16	0,15
	1400	0,08	0,06	5,99	6,01	3,18	3,12	9,78	9,41	0,10	0,10
0,2	1000	0,20	0,17	13,9	14,1	9,02	9,09	19,7	23,5	0,10	0,10
	1200	0,08	0,06	20,3	19,9	15,7	15,0	1,87	1,87	0,15	0,15
	1400	0,10	0,08	7,99	7,93	7,51	7,20	29,9	29,9	0,07	0,07
NSMO											
0	1000	3,14	2,02	871	830	960	882	12,30	14,13	0,16	0,16
	1400	0,079	0,065	3,16	3,34	0,16	0,07	10,87	12,91	0,10	0,10
0,2	1000	0,083	0,069	7,95	7,84	3,70	3,60	6,30	7,82	0,12	0,11
	1200	0,063	0,040	19,4	19,3	8,53	8,59	2,97	3,32	0,15	0,15
	1400	0,081	0,061	26,1	25,7	12,3	12,1	6,33	5,19	0,14	0,14

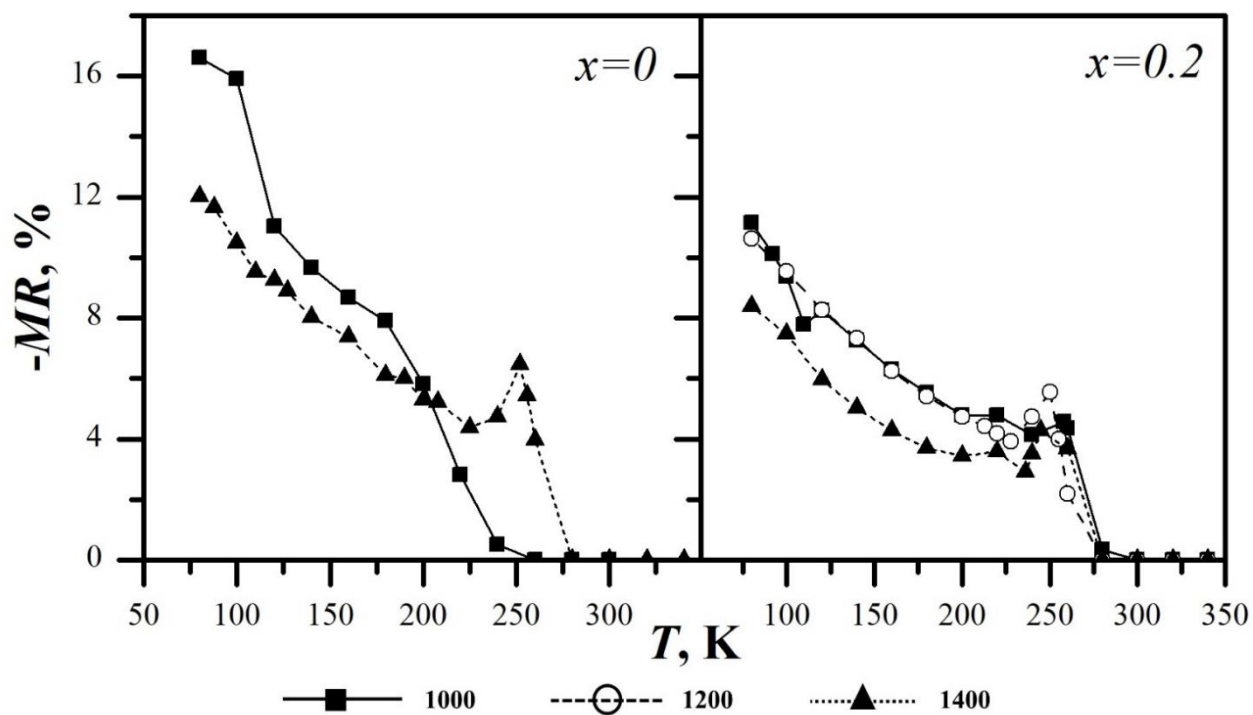
Із даних таблиці видно, що в залежності від кількості надлишкового марганцю (x) зміна параметрів, що відповідають за різні процеси розсіювання, відбувається по-різному з ростом температури спікання. Для манганітів с $x=0$ збільшення $T_{\text{сп}}$ до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить до зменшення значень параметрів ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4,5}$ на 1-2 порядки, що вказує на зменшення релаксації носіїв заряду з ростом зерна, тобто зі зменшенням структурних і магнітних неоднорідностей. Цим же пояснюється і зменшення E_a з ростом $T_{\text{сп}}$. Однак значення даних величин досить великі в порівнянні зі значеннями аналогічних параметрів для кераміки з $x=0,2$, не дивлячись на істотне збільшення розміру зерна (рис. 4.14). Як і у випадку з LSMO ($x=0$) керамікою, така поведінка пов'язана з незначним збільшенням ФМ областей провідності при інтенсивному зростанні зерна, а саме, через нерівномірний розподіл легуючих елементів (Ca, Sr) по тілу зерна і виникнення інших магнітних фаз (рис. 4.15).

Для керамік з $x=0,2$ значення параметрів ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4,5}$ і E_a , аналогічно LSMO ($x=0,2$) манганітам, зі збільшенням температури спікання практично залишаються постійними (табл. 5.5). Винятком є зразки, спечені при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, де значення ρ_2 , $\rho_{4,5}$ зростають в 2 рази, що ймовірно пов'язано зі зміною механізму зростання з твердофазного на рідиннофазне [58] і формуванням субструктури зерна. Так само спостерігається чутливість значень ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4,5}$ до зовнішнього магнітного поля $H=5\text{ кЕ}$, зміна яких призводить до появи низькотемпературного магнітоопору (нижче T_C).

На рис. 5.9 представлені температурні залежності негативного магнітоопору $MR(T)$ для LCMO і NSMO ($x=0$ і $0,2$) керамічних зразків, спечених при різних температурах, відповідно. З рис. 5.9, а видно, що значення низькотемпературної частини кривої $MR(T)$ для зразків з $x=0,2$ нижче значень для всіх зразків з $x=0$. Крім того, ці значення для $x=0$ збільшуються зі збільшенням температури спікання, що не характерно для керамічних манганітів при такому інтенсивному зростанні зерна.



а



б

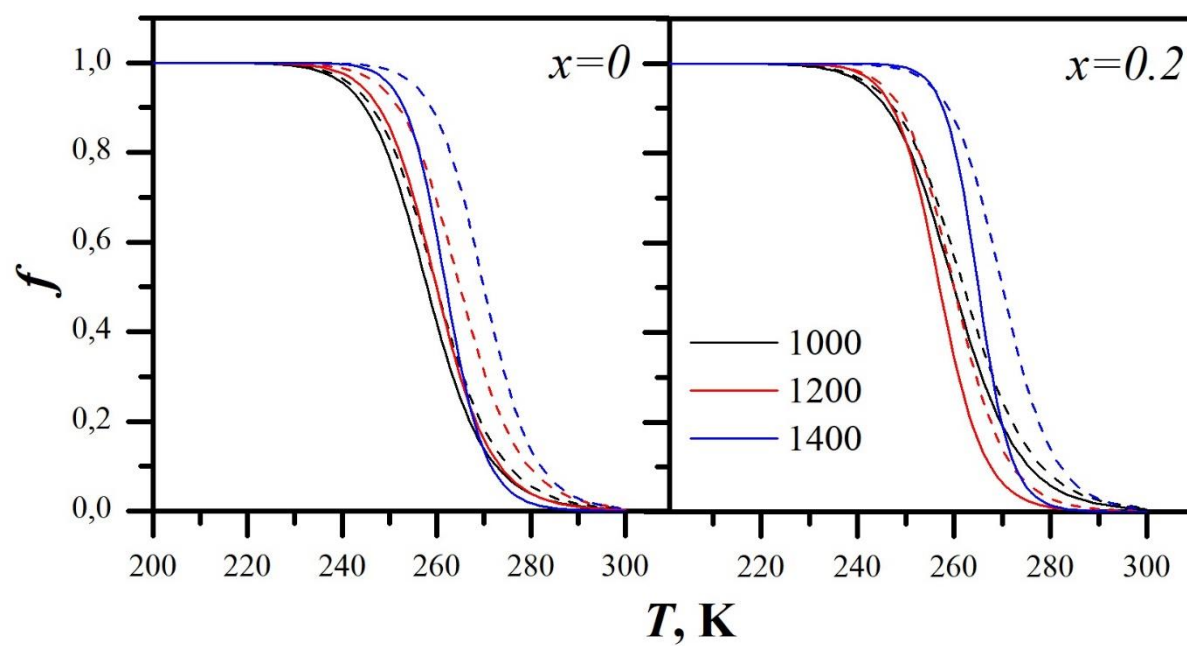
Рис. 5.9 - Температурні залежності негативного магнітоопору MR в магнітному полі 5 кЕ керамічних зразків складу LCMO (а) і NSMO (б) ($x=0$; 0,2), спечених при температурах 1000-1400 °C

За низькотемпературний хід MR відповідає зміна параметрів ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4,5}$ в зовнішньому магнітному полі ($H=5$ кЕ) (табл. 5.5), зменшення або збільшення яких пов'язане з мезомасштабним відгуком магнітних неоднорідностей в полікристалах [48] або існуванням субструктури зерна, як у випадку кераміки з $x=0,2$, де зі збільшенням температури спікання «зовнішній» магнітоопір не змінюється (рис. 5.9, а). Максимальні значення піку КМО дорівнює 10,22 % для складів з $x=0$ відповідає зразку, спеченого при 1400 °С, і так само 11,02 % для зразка з $x=0,2$, спеченого при 1400 °С.

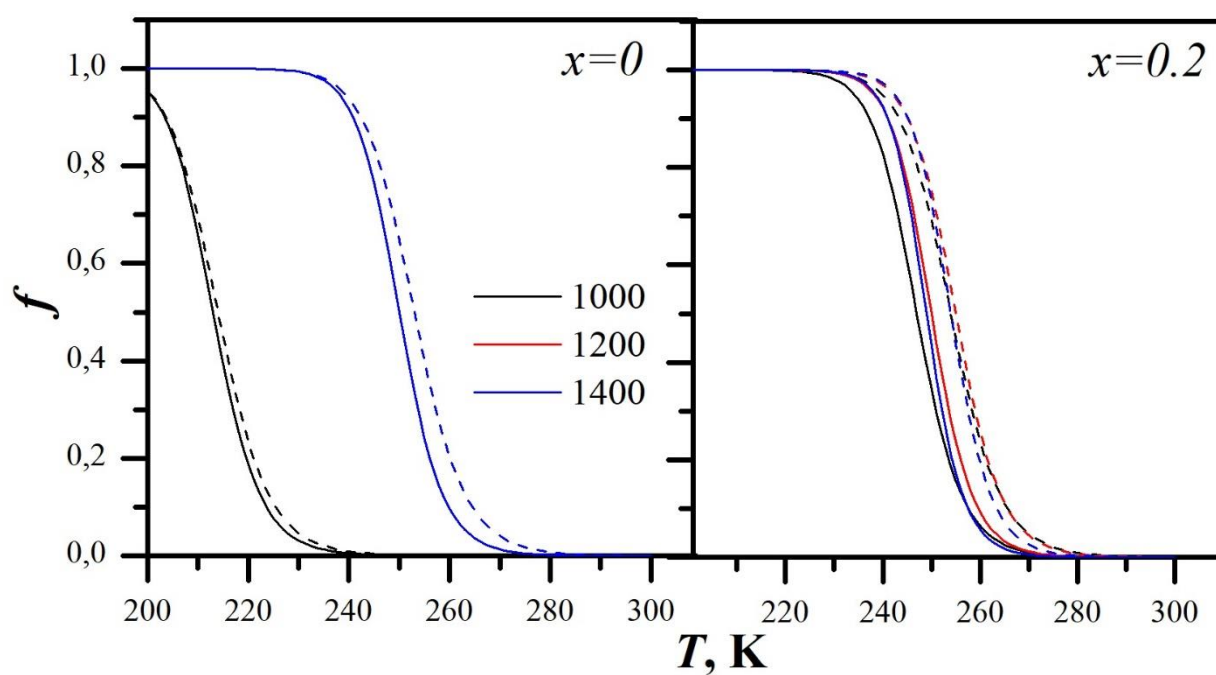
Для NSMO кераміки (рис. 5.9, б) з $x=0$ видно, що зі збільшенням температури спікання низькотемпературна частина кривої MR знижується і з'являється пік КМО, рівний 6,47 % і відповідає зразку, спеченому при 1400 °С. Для кераміки з $x=0,2$ поведінку кривих залежності $MR(T)$ аналогічні поведінці кривих залежностей для LCMO манганітів з $x=0,2$ (рис. 5.9, а), де максимальне значення піку КМО відповідає зразку з $x=0,2$, спеченого при 1200 °С, і дорівнює 5,5 %.

Підставляючи розрахункові значення з табл. 5.5 в формулу (5.1), були отримані температурні залежності об'ємної частки феромагнітної фази $f(T)$ в нульовому і магнітному полі 5 кЕ, які представлені на рис. 5.10.

З рис. 5.10 видно, що збільшення температури спікання призводить до збільшення ФМ фази і магнітної однорідності, при чому, для кераміки з $x=0,2$ цей процес відбувається інтенсивніше і переходи різкіші для всіх зразків у порівнянні з $x=0$. Пунктирними лініями зображено хід кривої $f(T)$ в магнітному полі, і як видно з ростом температури спікання лінії переходу все більше зміщуються в бік високих температур. Шляхом апроксимації отриманих залежностей $f(T)$ по (5.2) були отримані розрахункові параметри, які представлені в табл. 5.6. За даними таблиці видно, що розрахункова T_C^{mod} практично збігається з експериментальними вимірами T_C , що ще раз вказує на правильність вибраної моделі.



a



б

Рис. 5.10 - Температурні залежності об'ємної частки ферромагнітної фази для LCMO (а) і NSMO (б) ($x=0$ і $0,2$) легованих манганітів, спечений при різних температурах, в нульовому магнітному полі (прямі ліній) і в полі 5 кЕ (пунктир).

Таблиця 5.6 - Розрахункові параметри за формулою (5.2) і експериментальні дані піка КМО і точки Кюрі керамічних LCMO і NSMO ($x=0$ і $0,2$) манганітів, спечених при різних $T_{\text{сп}}$

x	$T_{\text{сн}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$U_0, \text{ eB}$	$\Delta U_0, \text{ eB}$	KMO, %	$T_{\text{C}}^{\text{mod}}, \text{ K}$		$T_{\text{C}}, \text{ K}$
					0	5 кЕ	
LCMO							
0	1000	0,91	0,89	3,96	258	260	260
	1200	1	0,97	5,41	260	265	260
	1400	1,41	1,2	10,22	262	270	274
0.2	1000	0,87	0,85	4,91	260	262	267
	1200	1,23	1,1	5,83	257	260	260
	1400	1,78	1,22	11,02	265	270	273
NSMO							
0	1000	0,85	0,8	0,5	213	214	235
	1400	1,25	1,1	6,47	250	253	253
0.2	1000	1,14	1,1	4,57	247	254	270
	1200	1,28	1,35	5,55	250	255	248
	1400	1,43	1,21	4,28	249	254	245

Як і у випадку з LSMO, з ростом температури спікання значення U_0 збільшується, як і збільшується ΔU_0 . Так само спостерігається кореляція між значенням ΔU_0 і піку КМО (табл. 5.6).

Таким чином, виходячи з вище викладених результатів, можна зробити наступний висновок. Вперше показано, що наявність надлишкового марганцю в LCMO і NSMO кераміці призводить до зменшення вкладу різних процесів

розсіювання на електропровідність, яке практично не залежить від зростання зерна зі збільшенням температури спікання, а ймовірно пов'язано з механізмом зростання зерна і формуванням субструктури зерна. Формування цієї субструктури сприяє збільшенню об'ємної частки ФМ фази, магнітної однорідності і зниження електроопору на один порядок в порівнянні із зразками з $x=0$. Встановлено, що значення піку КМО корелює зі значенням зміни енергії переходу в зовнішньому магнітному полі.

5.3. Особливості магніторезистивних властивостей манганітової кераміки без і з надлишковим марганцем, спеченої при 1450-1500 °С

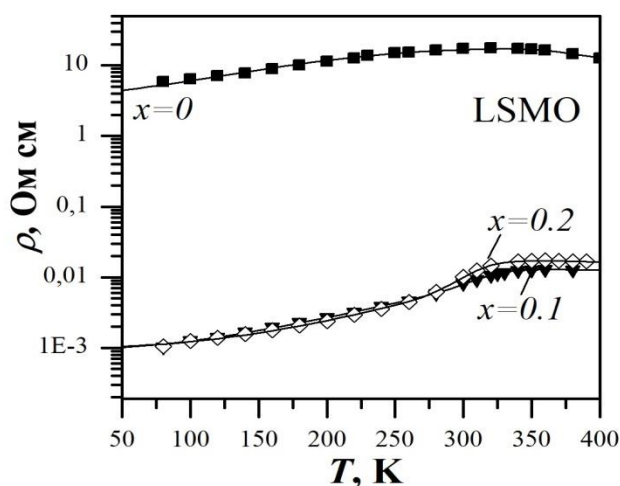
Дослідження транспортних властивостей керамічних LSMO, LCMO і NSMO манганітів, спечених при 1450 (1500) °С, так само показали істотні відмінності в залежності від x .

На рис. 5.11 представлені результати експериментальних вимірювань (точки) і апроксимування за допомогою виразу (5.1) (лінії) питомого електроопору в залежності від температури. Як видно з малюнка, вираз (5.1) повністю описує поведінку $\rho(T)$ в широкій області температур, всі розрахункові параметри представлені в Табл. 5.7.

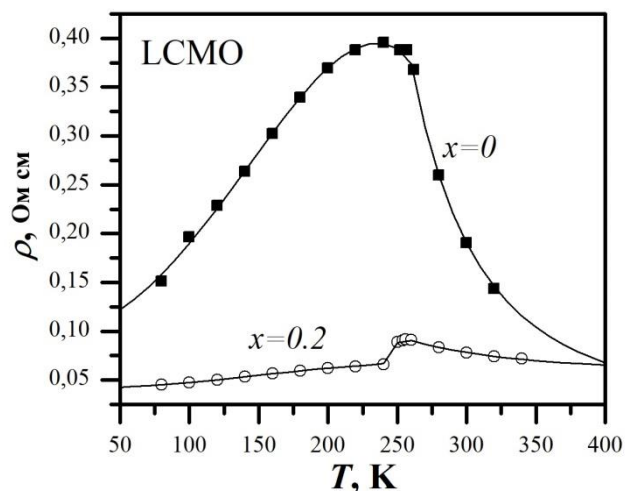
Для кераміки LSMO з надлишковим марганцем $x=0,1$ і $0,2$ (рис. 5.11, а) питомий опір на 3-4 порядки нижче опору для зразка з $x=0$ по всій області температур, спостерігаються гострі піки на кривих і T_p збігаються з T_C (табл. 5.7). Для керамік LCMO і NSMO також спостерігається відмінність в величинах і формах кривих $\rho(T)$ в залежності від x (рис. 5.11, б, в). Зразок LCMO з $x=0,2$ демонструє менший в 4 рази питомий опір і гострий пік в області T_C в порівнянні з $x=0$ (рис. 5.11, б). У зразку NSMO з $x=0,2$ навпаки опір в 2-3 рази вище опору для $x=0$ (рис. 5.11, в), однак для обох зразків спостерігаються гострі піки в районі фазового переходу (табл. 5.7).

Таблиця 5.7 - Розрахункові параметри, які найкращім чином відповідають експериментальним даним для керамічних легованих манганітів, спечених при 1450 (1500*) °С, в залежності від концентрації x

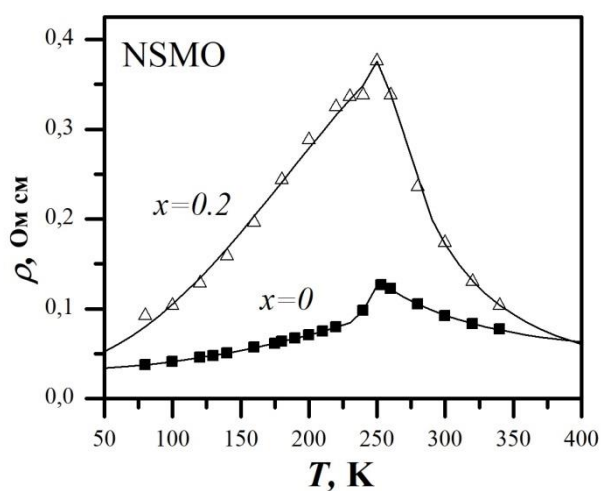
	x	H , кЕ	ρ_0 , Ом·см	$\rho_2 \times 10^{-6}$, Ом·см·К ⁻²	$\rho_{4,5} \times 10^{-12}$, Ом·см·К ^{-4,5}	$B \times 10^{-6}$, Ом·см·К ⁻¹	E_a , еВ	T_C^{mod} , К	T_C , К	ΔU_0 , еВ	КМО, %
LSMO*	0	0	3,88	227	-53,88	1234	0,11	362	351	0,07	2,34
		5	3,66	226	-51,45	1234	0,11	364			
	0,1	0	$0,93 \times 10^{-3}$	0,03	0,024	10,38	0,04	323	329	0,03	4,77
		5	$0,81 \times 10^{-3}$	0,03	0,024	11,5	0,03	327			
	0,2	0	$0,99 \times 10^{-3}$	0,02	0,028	9,85	0,05	314	310	0,02	7,78
		5	$0,86 \times 10^{-3}$	0,03	0,024	9,41	0,05	317			
LCMO	0	0	0,10	9,64	5,04	2,59	0,14	262	267	0,12	8,73
		5	0,07	9,67	4,99	4,93	0,12	267			
	0,2	0	0,04	0,71	0,31	39,9	0,05	247	251	1,17	13,97
		5	0,04	0,71	0,31	39,9	0,05	255			
NSMO	0	0	0,031	0,97	0,04	20,45	0,07	250	244	0,67	9,54
		5	0,028	1,00	0,01	22,05	0,07	255			
	0,2	0	0,031	7,55	-2,41	2,77	0,14	253	235	0,69	10,06
		5	0,023	7,41	-2,49	3,45	0,13	260			



а



б



в

Рис. 5.11 - Температурні залежності питомого опору ρ керамічних зразків складів LSMO ($x=0$; 0,1; 0,2) (а), LCMO (б) і NSMO (в) ($x=0$; 0,2), спечених при температурах 1450-1500 °С. Точкам відповідають експериментальні дані, лініям - результати апроксимації за (5.1)

Гострі піки і їх збіг з точкою фазового переходу вказує на значне зменшення внеску границь зерен в загальний опір [32], пов'язаний з інтенсивним зростанням зерна після спікання при 1450-1500 °С. Однак не тільки розмір зерна грає важливу роль на процес провідності носіїв заряду, а й наявність нанорозмірної субструктури зерна для кераміки з надлишковим марганцем (рис. 4.16 і 4.17). Згідно з даними в Табл. 5.7, для зразків з надлишковим марганцем ($x=0,1$ і 0,2) значення ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4,5}$ значно менше в порівнянні із зразками з $x=0$ (винятком є манганіт NSMO ($x = 0,2$), в якому не було виявлено субструктури і значення ρ_2 , $\rho_{4,5}$ трохи вище, ніж для $x=0$). Менші значення даних параметрів вказує на істотне зменшення вкладу структурних

дефектів, електрон-електронного та електрон-магнітного розсіювання в процес релаксації носіїв заряду при наявності субструктури зерна. При чому значення ρ_0 для всіх зразків з $x=0,2$ зменшилися незначно (в 2 рази) після спікання при 1450-1500 °С в порівнянні із зразками з $x=0,2$, спечені при більш низьких температурах (див. табл. 5.3 і табл. 5.5) . Ця обставина ще раз підтверджує правильність описаних в попередньому підрозділі припущень про існування субструктури зерна кераміки з надлишковим марганцем. Аналогічна поведінка і параметра E_a , значення якого в два рази менше для кераміки з надлишковим марганцем (табл. 5.7).

Справедливість висловленого вище припущення так само підтверджується експериментальними результатами вимірювання КМО ефекту (рис. 5.12). Зміни значень притемпературних параметрів з виразу (5.1) в зовнішньому магнітному полі $H=5$ кЕ так само представлені в табл. 5.7.

Для LSMO кераміки зі збільшенням x зростає величина піку КМО майже в 2,5 рази (див. табл. 5.7), крім того, збільшується площа області переходу і температура піку зміщується в бік низьких температур майже на 50 К (рис. 5.12, а). Однак, всі області переходів не зміщуються по температурі і є частиною один одного, що свідчить про присутність кількох магнітних фаз в кераміці з різним вмістом надлишкового Mn і Sr зі зростанням x . Слід зазначити, що і низькотемпературний хід кривих істотно відрізняється один від одного. Незважаючи на збільшення розміру зерна і зменшення числа границь, а отже, зменшення тунельного типу магнітоопору [30,31], спостерігається збільшення його значення зі збільшенням x . Така поведінка можливо пов'язана із шаруватою субструктурою зерна, а так само з різною товщиною цих шарів [97,98].

У LCMO кераміці для зразка з $x=0,2$ величина піку КМО більша в 2 рази в порівнянні зі зразком з $x=0$ (рис. 5.12, б). Крім того, для кераміки з $x=0,2$ при температурах нижче температури піку КМО хід кривої магнітоопору

поводиться принципово інакше - значення ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4,5}$ не змінилися в магнітному полі H (див. табл. 5.7), і сам пік КМО досить гострий.

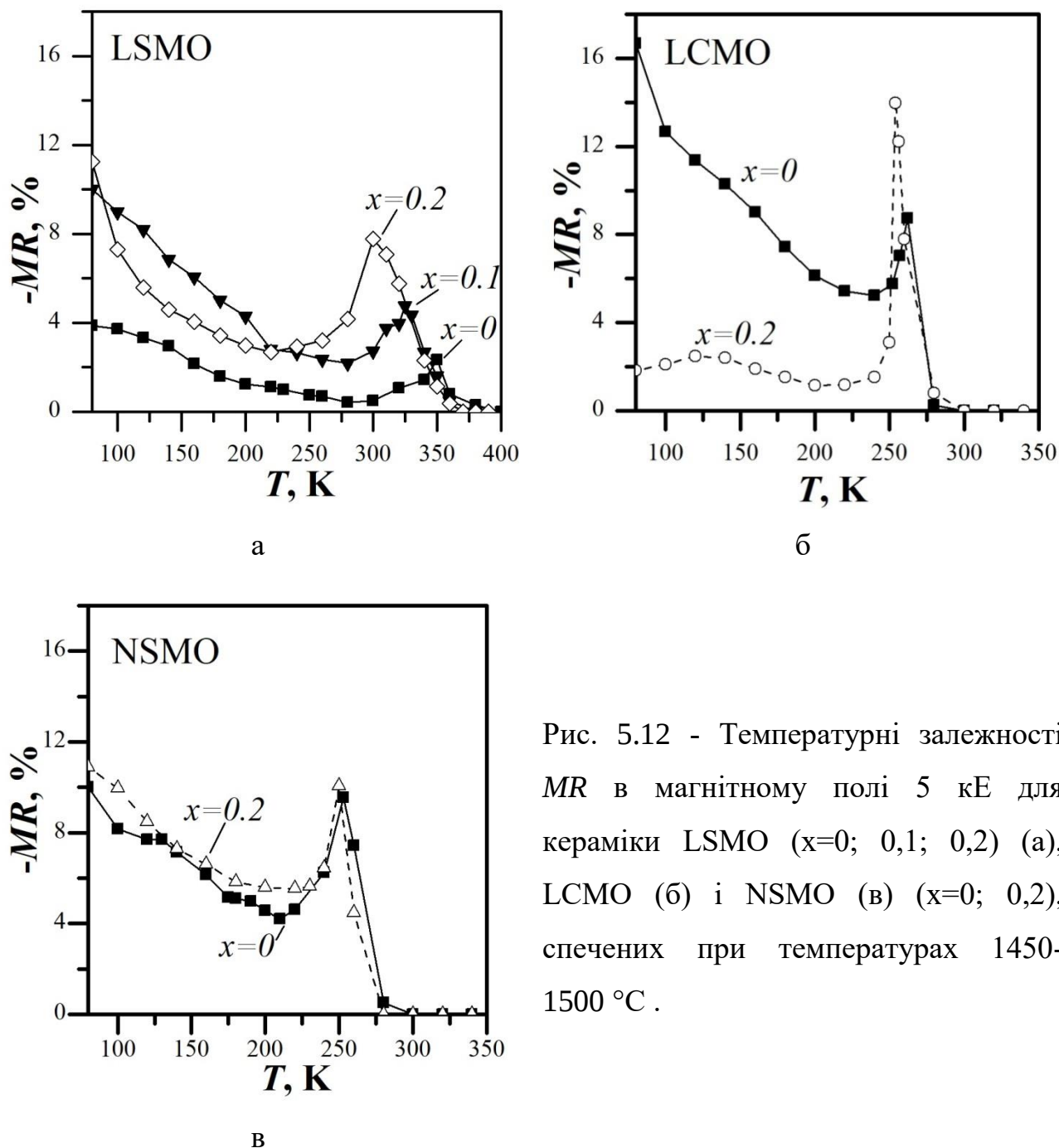


Рис. 5.12 - Температурні залежності MR в магнітному полі 5 кЕ для кераміки LSMO ($x=0$; 0,1; 0,2) (а), LCMO (б) і NSMO (в) ($x=0$; 0,2), спечених при температурах 1450-1500 °С .

Така поведінка характерна тільки для монокристалів [108]. Найімовірніше це пов'язано з внутрішньою субструктурою зерна у вигляді шарів (див. рис. 4. 17, а) в даному зразку, які можуть мати монокристалічного

структуру (в певному напрямку) і відрізнятися розміром (товщиною) або хімічним складом (різним вмістом Са) [93]. Що стосується NSMO кераміки (рис. 5.12, в), то в залежності від x відмінностей практично не спостерігається.

На рис. 5.13 представлені графіки температурної залежності об'ємної частки феромагнітної фази $f(T)$. Отримані криві залежності добре узгоджуються з експериментальними кривими $\chi(T)$ (див. рис. 4. 18).

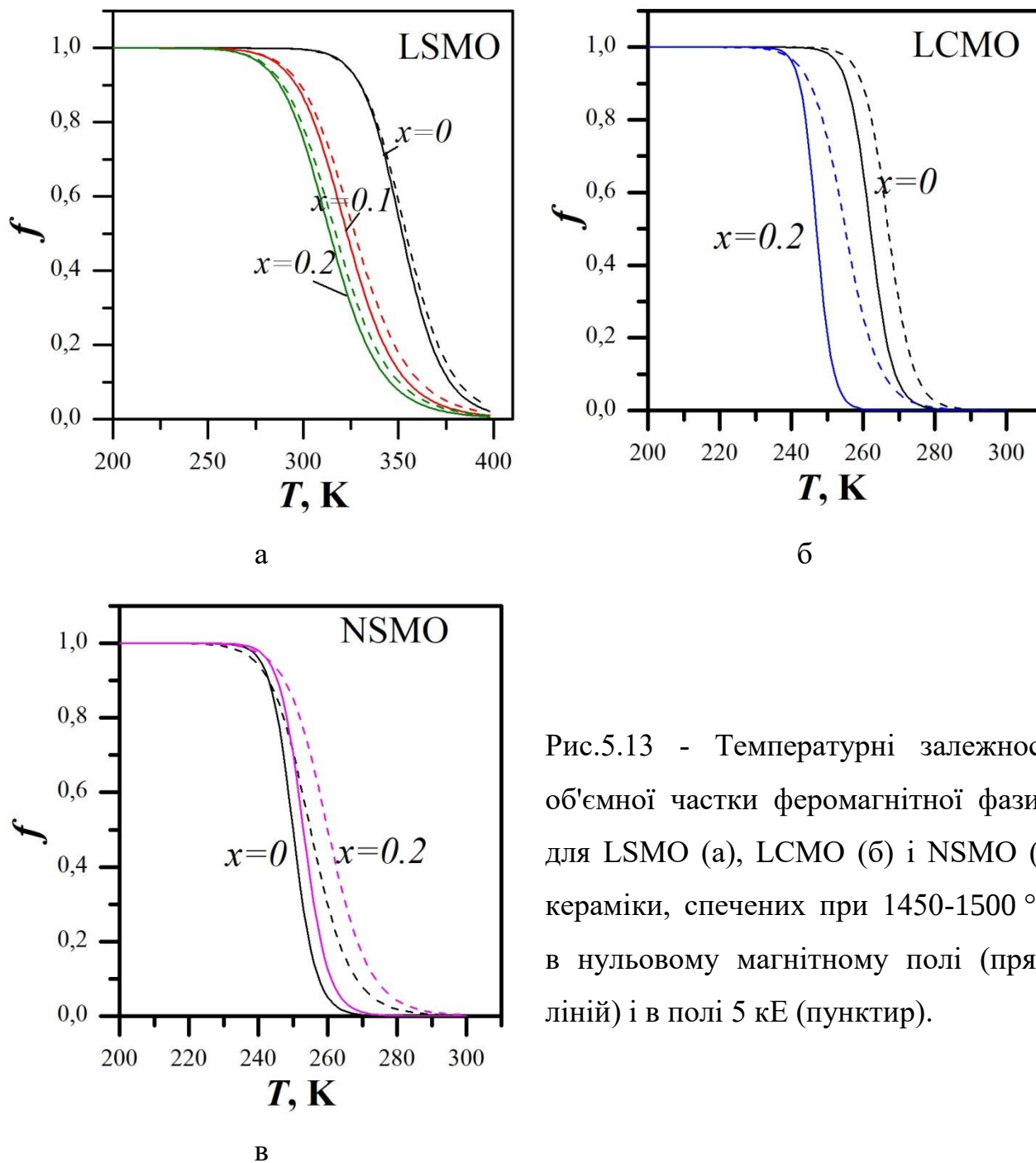


Рис.5.13 - Температурні залежності об'ємної частки феромагнітної фази f для LSMO (а), LCMO (б) і NSMO (в) кераміки, спечених при 1450-1500 °С, в нульовому магнітному полі (прямі ліній) і в полі 5 кЕ (пунктир).

Значення T_C^{mod} і T_C , які представлені в табл. 5.7, практично збігаються або близькі один до одного, що вказує на правильність обраної моделі для опису магніторезистивних властивостей.

З рис. 5.13, а для LSMO кераміки видно, що криві залежності мають плавні переходи, особливо зі збільшенням x , вказуючи на магнітну неоднорідність кераміки, що підтверджується експериментальними даними вимірів $\chi''(T)$ (рис. 4. 18), згідно з якими виявлено присутність кількох ФМ фаз із значеннями T_C близькими один до одного і розтягнутими по температурі в зоні низьких температур. Так само спостерігається незначне зміщення кривої $f(T)$ в полі H , що відбилося на величині ΔU_0 , значення якого зменшується із збільшенням x і не корелює зі значенням КМО, як в попередніх випадках. Найімовірніше така поведінка КМО ефекту і кривих $f(T)$ для LSMO кераміки з надлишковим марганцем ($x=0,1$ і $0,2$) пов'язана із особливостями субструктури зерна і має іншу природу магнітоопору, наприклад, тунелювання через ізолюючі прошарки між субзернами, що відрізняються розміром і хімічним складом за вмістом Sr.

Для LCMO і NSMO кераміки (рис. 5.13, б, в) наявність надлишкового марганцю ($x=0,2$) призводить до збільшення однорідності ФМ фази (різкі перегини кривих $f(T)$) і спостерігається великий зсув точки переходу в зоні високих температур в полі H . Крім того, значення величини ΔU_0 корелює зі значенням піку КМО (табл. 5.7), де максимальне значення відповідають зразку LCMO з $x=0.2$ і дорівнює $\Delta U_0=1,17$ еВ і КМО - 13,97%.

Таким чином, виходячи з вище викладених результатів можна зробити наступний висновок. Вперше показано, що наявність надлишкового марганцю в LCMO і LSMO кераміках, спечених при 1450-1500 °С, призводить до формування шаруватої субструктури зерна, існування якої сприяє зменшенню вкладу різних процесів розсіювання на електропровідність і зниження

електроопору на 3-4 порядки в порівнянні із зразками з $x=0$, і різким зростанням КМО ефекту в 2-3 рази.

5.4 Якісна модель магнітотранспортних властивостей в залежності від структури в керамічних манганітах

Для пояснення отриманих результатів була створена якісна модель каналів провідності в легованих керамічних манганітах в залежності від мікроструктури зерна (рис. 5.14).

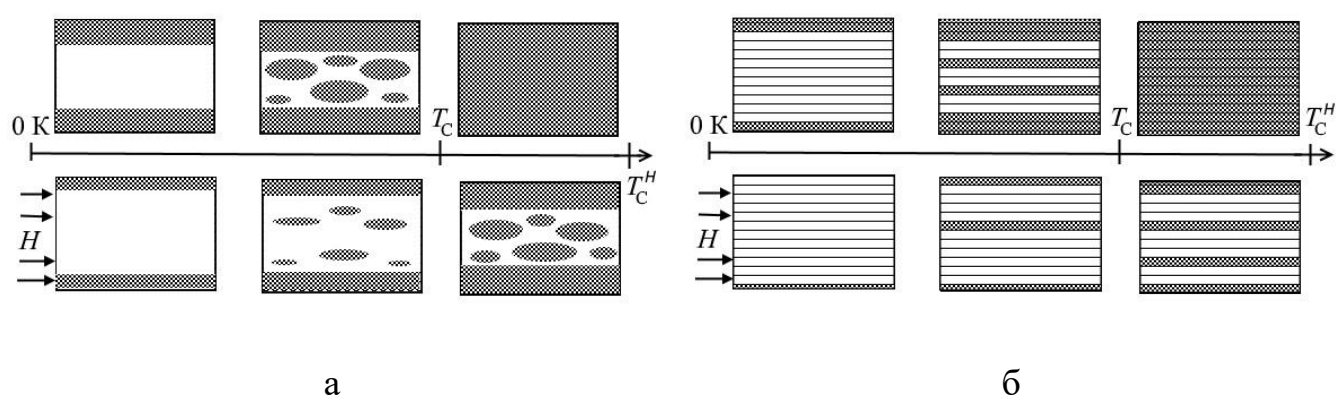


Рис. 5.14— Ілюстрація якісної моделі «каналів» провідності та КМО ефекту в залежності від мікроструктури зерна: однорідною (а) і шаруватою (б). Світлі ділянки відповідають ФМ провідним фазам, заштриховані – ПМ ізолюючим фазам.

В даній моделі прямокутник представляє собою окремо взяте зерно з ФМ провідною зоною або каналом провідності (світлі ділянки) і невпорядкованими (ПМ) ізолюючим зонам (темні ділянки), пов'язані з деформаціями структури, магнітної неоднорідністю, границі зерен, тощо. У випадку однорідної структури в зерні (рис. 5.14, а) із підвищенням температури за рахунок процесів розсіювання до T_C в ФМ «каналі» провідності виникають «острови» ПМ фази, що призводить до зростання питомого опору, аж до повного переходу в ПМ

стан при T_C . Як видно зовнішнє магнітне поле стримує формування подібних «островів», що знижує загальний опір та зсуває T_C в зону більш високих температур. За рахунок цього «втримання» виникає КМО ефект.

У випадку існування субструктури зерна (рис. 5.14, б) загальний канал провідності розділяється на мережу провідних каналів (доріжок) вздовж структурних елементів (шарів) з однорідною ФМ структурою і з підвищенням температури «вимикаються» лише окремі «доріжки». Також, зовнішнє магнітне поле стримує це «вимкнення», що сприяє не підвищенню питомого опору і високому показнику КМО ефекту. За даною моделлю пояснюється і сталість параметрів ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4,5}$ в кераміці з $x=0,2$, де із зростанням зерна збільшується кількість «доріжок» в загальному каналі провідності.

Таким чином, показано взаємозв'язок між мікроструктурою кераміки і магнітотранспортними властивостями. Встановлено, що надлишковий марганець приймає активну участь в формуванні мікроструктури кераміки, а саме субструктури зерна, що сприяє зниженню питомого електроопору, збільшенню ефекту КМО.

5.5. Висновки до розділу 5

За результатами проведеного аналізу результатів експериментальних досліджень резистивних і магніторезистивних властивостей керамічних легованих манганітів $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ і $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0, 0,2$), спечених в діапазоні температур 800-1500 °С, зроблено наступні висновки:

1. Вперше показано, що наявність надлишкового марганцю в керамічних легованих манганітах призводить до зменшення вкладу різних процесів розсіювання на провідність, яке практично не залежить від розміру зерна зі збільшенням температури спікання, а ймовірно пов'язано з механізмом зростання зерна і формуванням субструктури зерна. Формування цієї

субструктури сприяє збільшенню об'ємної частки ФМ фази, магнітної однорідності і зниження електроопору на 3 порядки в порівнянні із зразками з $x=0$. Встановлено, що значення піку КМО корелює зі значенням зміни енергії переходу в зовнішньому магнітному полі.

2. Вперше показано, що наявність надлишкового марганцю в LCMO і LSMO кераміках, спечених при 1450-1500 °С, призводить до формування шаруватої субструктури зерна, існування якої сприяє зменшенню вкладу різних процесів розсіювання на електропровідність і зниження електроопору на 3-4 порядки в порівнянні із зразками з $x=0$, і різким зростанням КМО ефекту в 2-3 рази.

3. Запропоновано модель залежності магнітотранспортних властивостей в легованих керамічних манганітах, що враховує структурні особливості керамічних манганітів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вперше встановлено, що в $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ манганітах із зменшенням розміру кристаліту до 70 нм матеріал переходить в одностадійний стан, при розмірах кристалітів менше 10 ± 2 нм зникає феромагнітна фаза.
2. Вперше виявлено, що наявність надлишкового марганцю ($x=0,2$) сприяє отриманню нанорозмірних манганітів з феромагнітним упорядкуванням в кристалітах з розмірами у два рази меншими у порівнянні з манганітами без надлишкового марганцю.
3. Показано, що для легованих манганітів з $x=0$ при температурах до 1200°C спікання кристалітів не спостерігається в порівнянні з манганітами з $x=0,2$, де вже при температурі спікання 1000°C відбувається формування кераміки.
4. Виявлено, що надлишковий марганець, як безпосередньо базовий елемент у матеріалі, приводить до зміни механізму росту зерна при спіканні, у процесі якого формується нанорозмірна шарувата субструктура зерна манганітової кераміки. У той час як в кераміці без надлишкового марганцю субструктура зерна не виникає при всіх температурах спікання.
5. Показано, що формування субструктури зерна здійснюється з майже рівномірним розподілом легуючих елементів, що відображається в однорідності феромагнітних фаз та звуженням області фазового переходу по температурі.
6. Встановлено, що наявність шаруватої субструктури зерна манганітової кераміки призводить до стабілізації процесів релаксації носіїв заряду, що супроводжується зниженням питомого опору на 1-4 порядки і підвищенням КМО ефекту у 2-3 рази. у порівнянні з керамікою з однорідною структурою зерна.
7. Встановлено, що наявність надлишкового марганцю забезпечує фазову стабільність манганітової кераміки, при спіканні до $1450\text{-}1500^\circ\text{C}$, в той час як фазовий склад кераміки без надлишкового марганцю не зберігається.

8. Запропоновано якісну модель для пояснення магнітотранспортних властивостей в легованих керамічних манганітах в залежності від мікроструктури зерна.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Thomson W. On the Electro-Dynamic Qualities of Metals: Effects of Magnetization on the Electric Conductivity of Nickel and of Iron / W. Thomson // Proceedings of the Royal Society of London. – 1857. - V.8. - 546–550.
2. Binasch G. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange / G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn // Physical Review B. – 1989. – V. 39. – P. 4828(R).
3. Baibich M.N. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices / M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas // Physical Review Letters. – 1988. – V.61, Iss.21. – P. 2472.
4. "The Nobel Prize in Physics 2007". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 1 Aug 2018. <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/>
5. Julliere M. Tunneling between Ferromagnetic Films / M. Julliere // Physics Letters A. – 1975. – V. 54, Iss.3. – P. 225-226.
6. Jonker G.H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / G.H. Jonker, J.H. van Santen // Physica. – 1950. – V.16, Iss.3. – P. 337-349; "Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance. The physics of manganites and related compounds", Shpringer-Verlag (2002), p.452
7. von Helmolt R. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films / R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Shultz, and K. Samwer // Physical Review Letters. - 1993. – V.71, Iss.14. – P. 2331-2337.
8. Jin S. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films / S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen // Science. – 1994. -Vol. 264, Iss. 5157. - P. 413-415.
9. Tokura Y. Colossal Magnetoresistive Oxides / ed. Y. Tokura. – Amsterdam:Gordon and Breach Science and Publishers, 2000. - 280 p.

10. Физическая энциклопедия / под ред. А.М. Прохорова. – М:«Большая российская энциклопедия», 1998. - Т. 5. - 687 с.
11. Goldschmidt V.M. Die Gesetze der Krystallochemie / Goldschmidt V.M. // Die Naturwissenschaften. - 1926. – V. 14 (21). – P. 477–485.
12. Hund B. Linienspektren und periodisches system der elemente / B. Hund. - Berlin: Springer-Verlag, 1927. - 221 p.
13. Wollan E.O. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ / Wollan E.O., Koehler W.C. // Physical Review. – 1955. – V. 100. – P. 545-563.
14. E. Dagotto, Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance. The physics of manganites and related compounds / E. Dagotto. - Berlin: Springer-Verlag, 2003. - 452 p.
15. Rao C.N.R. Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides / ed. C. N. R. Rao and B. Raveau. - World Scientific Publishing Co., 1998. - 356 p.
16. Zener C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / C. Zener // Physical Review. – 1951. – V. 81. – P. 403-405.
17. Gary A. Prinz . Magnetoelectronics / Gary A. Prinz // Science. – 1998. - V. 282. – P. 1660-1663.
18. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением / Э.Л. Нагаев // Успехи Физических Наук. – 1996. – Т. 166, вып.8. – С. 833–858.
19. Труханов С.В. Особенности магнитного состояния в системе $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($0 \leq \gamma \leq 0.25$) / Труханов С.В. // Журнал Теоретической и Экспериментальной Физики. -2005. – Т. 127(1). – С. 107-119.
20. Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and defect-induced expansion of undoped perovskite $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ / A.Yu. Zuev , D.S. Tsvetkov // Solid State Ionics. - 2010. – Vol. 181 – P. 557–563.

21. Барило С.Н. Исследование магнитного упорядочения в монокристаллах $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ / Барило С.Н., Гатальская В.И., Ширяев С.В., Бычков Г.Л., Курочкин Л.А., Устинович С.Н., Szymczak R., Baran M., Krzymanska B. // Физика Твёрдого Тела. – 2003. – Т. 45, вып. 1. – С. 139-146.
22. Corte's-Gil R. Evolution of magnetic behaviour in oxygen deficient $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ / R. Corte's-Gil, A. Arroyo, L. Ruiz-Gonza'lez, J.M. Alonso, A. Hernando, J.M. Gonza'lez-Calbet, M. Vallet-Regi // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2006. – V. 67. – P. 579–582.
23. Zhao R. The oxygen vacancy effect on the magnetic property of the $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ thin films / Ruiqiang Zhao, Kuijuan Jin,a) Zhongtang Xu, Haizhong Guo, Le Wang, Chen Ge, Huibin Lu, and Guozhen Yang // Applied Physics Letters. – 2013. - 102, - 122402 (5 pp.)
24. Бородин В.А. Магнитные и транспортные свойства самодопированных манганитов лантана при нормальном и высоком давлениях / В.А. Бородин, В.Д. Дорошев, В.И. Каменев, А.С. Мазур, Т.Н. Тарасенко // Физика и Техника Высоких Давлений. – 2007. – Т. 17, вып. 1. – С. 52-58.
25. Тарасенко Т.Н. Особенности магнитных свойств $\text{La}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0,815 \leq x \leq 1,0$) / Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, А.И. Линник, В.Т. Довгий, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич // Физика Твёрдого Тела. – 2011. – Т. 53, вып. 5. – С. 899-905.
26. Пащенко П.В. Нестехиометрия, дефектность структуры и свойства манганит-лантановых магниторезистивных материалов $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$ / П.В. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков и др. // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, № 12. – С. 1509–16037.
27. Довгий В.Т. Аномальный гистерезис в магниторезистивных керамических и пленочных образцах $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ($0 < x < 0,4$) / В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.П. Пащенко и др. // Физика низких температур. – 2003. – Т. 29, № 4. – С. 380–386.

28. Dyakonov V.P. Canted spin structure in clusters of the $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ perovskites / V.P. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials.– 2002.– V.246.– P.40–53.
29. Polyanskii A. Temperature dependence of the magnetic properties in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ / A. Polyanskii, X. L. Wanga, Q. W. Yao, S. X. Dou, Z. W. Lin, and J. G. Zhu // Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 99. – P. 08A704.
30. Hwang H. Y. Spin-Polarized Intergrain Tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ / H. Hwang, S.-W. Cheong, N.P. Ong, B. Batlogg // Physical Review Letters. - 1996. – V. 77. – P. 2041-2043.
31. Zhang N. Tunnel-type giant magnetoresistance in the granular perovskite $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ / N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, and Y. Du // Physical Review B – 1997. – V. 56. – P. 8138-8141; Grain size-dependent magnetism in fine particle perovskite, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_z$ // Solid State Commun. – 1999. – V. 109. – P. 537-542.
32. L. E. Hueso. Tuning of colossal magnetoresistance via grain size change in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ / L. E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla and M. A. López-Quintela // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 86. – P. 3881-3884.
33. A. Jemat. Influence of Varying Grain Size on Electrical, Microstructural and Transport Properties of $\text{Nd}_{0.68}\text{Sr}_{0.32}\text{MnO}_3$ / A.Jemat, L.S. Ewe, K. P. Lim, R. Abd-Shukor // International Journal of Electronics Communication and Computer Technology. – 2011. - Vol. 2 (1). – P. 19-23.
34. Venkataiah G. Influence of Particle Size on Electrical Transport Properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Manganite System / G. Venkataiah, Y. K. Lakshmi, and P. V. Reddy, // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2007. – V. 7, N. 6. - P. 2000-2004.
35. Dutta A. Effect of particle size on the magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ / A. Dutta, N. Gayathri, and R. Ranganathan // Physical Review B. – 2003. - Vol. 68, Iss. 5. - P. 054432 (6 pp.).

36. Gaur A. Sintering temperature effect on electrical transport and magnetoresistance of nanophasic $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / A. Gaur and G. D. Verma // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – Vol.18, Num.39. – P.8837-8846.
37. Siwach P.K. Colossal magnetoresistance study in nanophasic $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite / P K Siwach, U K Goutam, Pankaj Srivastava, H K Singh, R S Tiwari and O N Srivastava // Journal of Physics D: Applied Physics, - 2005. – Vol. 39, Num. 1. – P.14-20.
38. Mandal S.K. Effect of nanometric grain size on electronic-transport, magnetotransport and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles // S K Mandal, T K Nath and V V Rao / Journal of Physics: Condensed Matter. - 2008. – Vol. 20, Num. 38. – P. 385203 (8pp)
39. Venkataiah G. Influence of Sintering Temperature on Magnetotransport Behavior of Some Nanocrystalline Manganites // G. Venkataiah , Y. Kalyana Lakshmi¹ and P. Venugopal Reddy¹ / in book “Sintering – Methods and Products”, Edited by Volodymyr Shatokha, InTech. – 2012. – P. 265-292.
40. Hundley F. Transport-magnetism correlations in the ferromagnetic oxide $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ / F. Hundley, M. Hawley, R.H. Heffner, Q.X. Jia, J.J. Neumeier, J. Tesmer, J.D. Thompson, X.D. Wu // Applied Physics Letters. – 1995. Vol. 67, Iss. . – P. 860.
41. Urushibara A. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. Urushibara, Y.Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura // Physical Review B. – 1995. – V. 51. – P.14103-14109.
42. Schiffer P. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong // Physical Review Letters. – 1995. – V. 75. – P. 3336-3339.
43. Snyder G.J. Intrinsic electrical transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ MOCVD thin films and bulk material / G.J. Snyder, R. Hiskers, S.Di Carolis, M.R. Beasley, T.H. Geballe // Physical Review B. – 1996. – V. 53. – P. 14434-14444.

44. Бойков Ю.А. Реакция электро- и магнетосопротивления пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ на двухосные растягивающие механические напряжения / Бойков Ю.А., Клаесон Т. // Физика Твердого Тела. – 2005. – Т. 47, вып. 2. – С. 274-280.
45. Бойков Ю.А. Структура и магнетотранспортные параметры частично релаксированных и когерентно выращенных пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ // Ю.А. Бойков, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, Т. Клаесон, А. Калабухов, В.В. Афросимов / Физика Твердого Тела. – 2013. – Т. 55, вып. 10. – С. 1928-1935.
46. Oumezzine M. Impact of the sintering temperature on the structural, magnetic and electrical transport properties of doped $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ manganite / M. Oumezzine, O. Peña, Th. Guizouarn, R. Lebullenger, M. Oumezzine. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – Vol. 324. – P. 2821–2828.
47. Phong P.T. Electrical transport of $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3+x\text{Al}_2\text{O}_3$ composites / P.T. Phong, N.V. Dai, D.H. Manh, N.V. Khiem, L.V. Hong, N.X. Phuc // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Vol. 321. – P. 3330-3334.
48. Yunhui XU. Grain-Boundary Effect on Low-Field Magnetoresistance in Perovskite Manganites / XU Yunhui // Journal of the GCPD e.-2000. -Vol. 6 -P. 27 - 30.
49. Mott N. Conduction in Non-Crystalline Materials / N. Mott. – Oxford: Clarendon, 1993), pp. 17–23.
50. David Emin. Adiabatic Theory of an Electron in a Deformable Continuum / David Emin and T. Holstein // Physical Review Letters. – 1976. – Vol. 36. – P. 323-325.
51. Li G. Competition between ferromagnetic metallic and paramagnetic insulating phases in manganites / G. Li, H-D. Zhou, S.L. Feng, X-J. Fan, X.G. Li // Journal of Applied Physics. – 2002. – Vol. 92. – P. 1406-1410.
52. Гамзатов А.Г. Корреляция электрических, магнитных и теплофизических свойств манганита $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ вблизи температуры фазового перехода /

- А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.Р. Кауль, О.В. Мельников // Физика Твердого Тела. – 2011. – Т. 53, вып.1. – С. 170-175.
53. Jaime M. Coexistence of localized and itinerant carriers near TC in calcium-doped manganites / M. Jaime, P. Lin, S.H. Chun, M.B. Salamon, P. Dorsey, M. Rubinstein // Physical Review B. – 1999. – Vol. 60. – P. 1028-1032.
54. Rahaman M.N. Ceramic processing and sintering. 2nd ed / M.N. Rahaman. - New York: Marcel Dekker, 2003. - 875 p.
55. Гегузин Я.Е., Физика спекания, 2-е изд., перераб. и доп. / Я.Е. Гегузин. - М: Наука, 1984. - 312 с.
56. Ивенсен В.А., Феноменология спекания / В.А/ Ивенсен. – М: Металлургия, 1985. - 247 с.
57. Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель. – 2-е испр. и доп. изд. – М. ; Л. : Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1950. – 383 с.
58. Пинес Б.Я. Спекание, крип, отдых, рекристаллизация и другие явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах /Б. Я. Пинес // Успехи Физических Наук. - 1954. - Т. 52, вып. 4. - С. 501-559.
59. Randall M. G. Review: liquid phase sintering / Randall M. German, Pavan Suri, Seong Jin Park // Journal of Materials Science. – 2009. – Vol. 44. - P. 1–39.
60. Прилипко С.Ю. Патент на "Способ получения нанокристаллических материалов на основе манганитов лантана" / С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов. - Украина, №94832 от 10.06.11.
61. Ma Ji. Influence of synthesis methods and calcination temperature on electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.33$ and 0.28) ceramics / Ji Ma, Mya Theingi, Qingming Chen, Wenzhang Wang, Xiang Liu, Hui Zhang // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – P. 7839–7843.
62. А. с. 1433804 СССР, МКИЗ В 28 В3/00 Пресс-форма установки гидростатического прессования изделий из порошковых материалов / В.В. Сторож, Г.Я. Акимов, Ю.И. Юрковский, И.М. Колесник (СССР).– № 4035543/29-33; заявл. 07.03.86; опубл. 30.10.88, Бюл. № 40.

63. Семенов М.В. Низкочастотный дифференциальный магнитометр / М.В. Семенов // Измерительная техника. – 1975. - №5. – С.59-61.
64. Ling X., Budnick J.I.. In: Magnetic susceptibility of superconductors and other spin systems / Eds R.A. Hein, T.L. Francavilla, D.H. Liebenberg. - N.Y: Plenum Press, 1991. - 377 P.
65. Довгий В.Т. Особенности магнитной восприимчивости и магнитно-неоднородное состояние манганитов La-Sr системы / В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.И. Каменев, В.К. Прокопенко, В.И. Михайлов, В.А. Хохлов, А.М. Кадомцева, Т.А. Линник, Н.В. Давыдейко, В.А. Турченко // Письма в ЖТФ. - 2007. – Т.33, вып. 2. – С. 53-61.
66. Довгий В.Т. Аномалия магнитной восприимчивости монокристалла манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ / В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.И. Каменев, В.К. Прокопенко, В.И. Михайлов, В.А. Хохлов, А.М. Кадомцева, Т.А. Линник, Н.В. Давыдейко, Г.Г. Левченко // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34, вып. 24. – С. 8- 14.
67. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / Павлов Л.П. – М: Высш. шк. – 1987. – с.240.
68. Чижиков А.Е. Численный анализ локального четырехзондового метода измерения удельного сопротивления / Чижиков А.Е., Ильичев С.Б. // Вестник РГРТУ. Рязань. – 2008. – вып.2. – С.1-7.
69. Прилипко С.Ю. Коэрцитивная сила нанокристаллических манганитов / С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, Ю. Ф. Ревенко, А.А. Новохацкая, В. Н. Варюхин // Физика низких температур. – 2010. – Т.36, № 4. - С. 452-455
70. Fiorani D. Surface Effects in Magnetic Nanoparticles, Nanostructure Science, and Technology / edited by D. Fiorani. - US:Springer, 2005. – 300 p.
71. Curiale J. Magnetic dead layer in ferromagnetic manganite nanoparticles / J. Curiale, Granada, Troiani, R. D. Sánchez, A. G. Leyva, P. Levy and K. Samwer // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 95. – P. 043106 (3pp.).
72. Вонсовский С.В. Магнетизм / Ред. Гусев А. А. - М.: Наука, 1971. - 1032 с.

73. Herzer G. Nanocrystalline Soft Magnetic Alloy, in Handbook of magnetic materials, vol. 10. / ed. K.H.J. Bushow. – Amsterdam: Elsevier Science, 1997. – P. 415-462.
74. Прилипко С.Ю. Размерный эффект в нанокристаллических манганитах $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ / С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко, В.В.Бурховецкий, С.А. Костыря, А.В. Жебель // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. - № 4-5. - С. 32-35.
75. Довгий В.Т. Особенности магнитных и электрических свойств нанокристаллических манганитов La-Sr системы / В. Т. Довгий, А. И. Линник, С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю. Ф. Ревенко, Т. А. Линник, Н. В. Давыденко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. - Т. 33, № 1. - С. 21-28.
76. Ma J. Influence of synthesis methods and calcination temperature on electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.33$ and 0.28) ceramics / Ji Ma, Mya Theingi, Qingming Chen, Wenzhang Wang, Xiang Liu, Hui Zhang // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – P. 7839–7843.
77. Акимов Г.Я. Роль избыточного марганца в формировании свойств наноразмерных порошковых манганитов / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, вып. 6. - С. 1173-1175
78. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков - М: Мир, 1976. – 554 с.
79. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: «Академия», 2005. – 192 с.
80. Оура К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма: Ин-т автоматизации и процессов упр. ДВО РАН. - М: Наука, 2006. – 490 с.
81. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция / А.Я. Гохштейн. - М: Наука, 1976. – 400 с.

82. Барыбин А.А. Физико-химия наночастиц, наноматериалов и наноструктур. Учебное пособие / А.А. Барыбин, В.А. Бахтина, В.И. Томилин, Н.П. Томилина. - Красноярск: СФУ, 2011. – 233 с.
83. Borca C. N. The surface terminal layer and composition of the colossal magnetoresistance perovskite: $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ / C.N. Borca, Delia Ristoiu, Q.L. Xu, Sy Hwang Liou, Shireen Adenwalla, and Peter A. Dowben // Journal of Applied Physics. – 2000. - V. 87, No. 9.– P. 6104-6106.
84. Choi J. Surfaces of the perovskite manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / Jaewu Choi, Jiandi Zhang, S.-H. Liou, P. A. Dowben, and E. W. Plummer // Physical Review B. - 1999. – V.59.– P. 13453–13457.
85. Lee W. Cation Size Mismatch and Charge Interactions Drive Dopant Segregation at the Surfaces of Manganite Perovskites / Wonyoung Lee, Jeong Woo Han, Yan Chen, Zhuhua Cai, and Bilge Yildiz // Journal of the American Chemical Society.– 2013. – V.135. – P. 7909–7925.
86. Акимов Г.Я. Особенности формирования структуры и свойств керамики $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ и $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ при ее спекании в диапазоне температур 800-1480 °С / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, С.Ю. Прилипко, Ревенко Ю.Ф., Бурховецкий В.В. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. - №7-8. - С. 3-6.
87. Акимов Г.Я. Влияние температуры спекания керамических манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ на размер зерна, магнитные и электрические свойства / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, С.Ю. Прилипко, Ревенко Ю.Ф. // Физика твердого тела. – 2012. - Т. 54, вып. 10. - С. 1878-1881.
88. Mucha J. Influence of microstructure on the thermal conductivity of magnetoresistive $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ manganite/insulating oxide polycrystalline bulk composites / J. Mucha, B. Vertruyen, H. Misiorek, M. Ausloos, K. Durczewski, and Ph. Vanderbemden // Journal of Applied Physics. 2009. – Vol. 105. – P. 063501 (3pp.).

89. Vanderbemden P. Grain boundary effects in bulk colossal magnetoresistive (CMR) manganites and manganite/insulator composites / P. Vanderbemden, B. Vertruyen, M. Ausloos, B. Rivas-Murias, V. Lovchinov // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2009. - Vol. 11, No. 9. – P. 1115 – 1121.
90. Прилипко С.Ю. Формирование структуры и свойств при спекании нанопорошков манганитов $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ и $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ / С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий // Огнеупоры и техническая керамика. -2014. - №4-5. - С.17-21.
91. Novokhatska A. Evolution of microstructure and magnetoresistive properties of $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ceramics sintered at 800-1500 °C / A. Novokhatska, G. Akimov, S. Prylypko, Yu. Revenko, and V. Burkhovetsky // Journal of Applied Physics. – 2013. - Vol.113. - P.206101 (1-3).
92. Акимов Г.Я. Спекание при температурах до 1500 °C и формирование структуры и свойств $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0, 0,2$) / Акимов Г.Я., Новохацкая А.А., Ревенко Ю.Ф., Бурховецкий В.В., Кравченко З.Ф. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. - №3. - С. 20-23.
93. Акимов Г.Я. Свойства керамического манганита состава $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm 1}$ ($x=0.2$), спеченного в интервале температур 1000–1450°C / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, вып. 9 – С. 1822-1824.
94. Акимов Г.Я. Роль избыточного марганца в формировании свойств $(\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x = 0, 0.2$) керамики / Акимов Г.Я., Новохацкая А.А., Бурховецкий В.В., Кравченко З.Ф. // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. - № 4-5. - С. 23-25.
95. Новохацкая А.А. Использование избыточного марганца для создания структуры манганитовой керамики необходимой для катода керамических топливных ячеек / Новохацкая А.А., Акимов Г.Я. // Сборник докладов Международной научной конференции «ФТТ-2016. Актуальные проблемы физики твердого тела», 22-25 ноября 2016. - Т.3. - С. 199-201

96. Doroshev .Self-doped lanthanum manganites as a phase-separated system: Transformation of magnetic, resonance, and transport properties with doping and hydrostatic compression / V.D. Doroshev, V.A. Borodin, V.I. Kamenev, A.S. Mazur, T.N. Tarasenko, A.I. Tovstolytkin, S.V. Trukhanov // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104. – P. 093909 (4pp.)
97. Акимов Г.Я. Внутренняя наноразмерная структура зерна и колоссальное магнитосопротивление манганитовой керамики $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0,1$ и $0,2$), спеченной при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко, С.Ю. Прилипко, А.В. Жебель // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. - №1-2. - С. 31–32.
98. Акимов Г.Я. Свойства керамического манганита $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2$), спеченного при температуре $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ / Акимов Г.Я., Новохацкая А.А., Жебель А.В., Ревенко Ю.Ф. // Физика Твердого Тела. – 2013. - Т.55, вып.12. - С. 2359-2361.
99. Novokhatska A. Forming of Nanoscale Structure in Manganite Ceramics with Superstoichiometric Manganese / A.Novokhatska, G.Ya. Akimov, A.V. Zhebel, O.I. Linnik, V.T. Dovgiy, V. Burkhovetskiy // Proceedings of the International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties”, the Crimea, Alushta, September 16 – September 21, 2013. - V. 2, No.1. - 01NFPMM02 (3pp).
100. Акимов Г.Я. Особенности структуры и магниторезистивных свойств манганитовой керамики со сверхстехиометрическим марганцем, спеченной при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко, С.Ю. Прилипко, А.В. Жебель // Сборник докладов Международной научной конференции «ФТТ-2013. Актуальные проблемы физики твердого тела», 15-18 октября 2013. - Т.1. – С. 230-232.
101. Novokhatska A. The Structure of Nanopowders and High Temperature Ceramics of Lanthanum Manganite with Excess Manganese / A. Novokhatska, G.Ya. Akimov // Proceeding of the International Conference “NANOMATERIALS:

APPLICATIONS AND PROPERTIES”, September 16- 23, 2015, Lviv, Ukraine. – 2015. - V. 4, No 1. - 01MFPM04(3pp).

102. Dhanaraj G. Springer Handbook of Crystal Growth / G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley. - Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. - 1855 p.

103. Sunagawa I. Crystals. Growth, Morphology and Perfection / I. Sunagawa. - Cambridge University Press, 2005. - 308 p.

104. Campillo G. Influence of ferromagnetic thickness on structural and magnetic properties of exchange-biased manganite superlattices / G. Campillo, M.E. Gomez, A. Berger, A. Hoffmann, R. Escudero, P. Prieto // Journal of Applied Physics. - 2006. – Vol. 99. – P. 08C106 (3pp.).

105. Прилипко С.Ю. Электросопротивление манганитовой керамики спеченной из нанопорошков различной дисперсности / С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ревенко Ю.Ф., А.А. Новохацкая, В.В.Бурховецкий // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. - №11-12. - С. 36–41.

106. Raquet B. Magnetic resistivity and electron–magnon scattering in 3d ferromagnets / B. Raquet, M. Viret, J.M. Broto, E. Sondergard, O. Cespedes, R. Many // Journal of Applied Physics. – 2002. – Vol. 91, Iss. 10. – P. 8129-8132.

107. Novokhatska A. The correlation between the microstructure and magnetoresistive properties of $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ceramics sintered at 800-1500 °C / A. Novokhatska, S. Prylypko, Yu. Revenko, V. Burkhovetsky // Сборник докладов Международной научной конференции «ФТТ-2013. Актуальные проблемы физики твердого тела», 15-18 октября 2013. - Т.1. - С. 271-273.

108. Абрамович А.И. Колоссальное магнитосопротивление при комнатной температуре монокристалла $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ / Абрамович А.И., Мичурин А.В. // Физика Твёрдого Тела . – 2000. – Т. 42. – С. 2052-2053.

ДОДАТОК

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Прилипко С.Ю. Коэрцитивная сила нанокристаллических манганитов / С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, Ю. Ф. Ревенко, А.А. Новохацкая, В. Н. Варюхин // Физика низких температур. – 2010. – Т.36, № 4. - С. 452-455.
2. Довгий В.Т. Особенности магнитных и электрических свойств нанокристаллических манганитов La-Sr системы / В. Т. Довгий, А. И. Линник, С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю. Ф. Ревенко, Т. А. Линник, Н. В. Давыденко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. - Т. 33, № 1. - С. 21-28.
3. Прилипко С.Ю. Размерный эффект в нанокристаллических манганитах $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ / С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко, В.В.Бурховецкий, С.А. Костыря, А.В. Жебель // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. - № 4-5. - С. 32-35.
4. Акимов Г.Я. Особенности формирования структуры и свойств керамики $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ и $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ при ее спекании в диапазоне температур 800-1480 °С / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, С.Ю. Прилипко, Ревенко Ю.Ф., Бурховецкий В.В. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. - №7-8. - С. 3-6.
5. Акимов Г.Я. Влияние температуры спекания керамических манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ на размер зерна, магнитные и электрические свойства / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, С.Ю. Прилипко, Ревенко Ю.Ф. // Физика твердого тела. – 2012. - Т. 54, вып. 10. - С. 1878-1881.
6. Прилипко С.Ю. Электросопротивление манганитовой керамики спеченной из нанопорошков различной дисперсности / С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ревенко Ю.Ф., А.А. Новохацкая, В.В.Бурховецкий // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. - №11-12. - С. 36–41.

7. Акимов Г.Я. Внутренняя наноразмерная структура зерна и колоссальное магнитосопротивление манганитовой керамики $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0,1$ и $0,2$), спеченной при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко, С.Ю. Прилипко, А.В. Жебель // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. - №1-2. - С. 31–32.
8. Novokhatska A. Evolution of microstructure and magnetoresistive properties of $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ceramics sintered at $800\text{--}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ / A. Novokhatska, G. Akimov, S. Prylypko, Yu. Revenko, and V. Burkhovetsky // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. – 2013. - Vol.113. - P.206101 (1-3).
9. Акимов Г.Я. Свойства керамического манганита $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2$), спеченного при температуре $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ / Акимов Г.Я., Новохацкая А.А., Жебель А.В., Ревенко Ю.Ф. // Физика Твердого Тела. – 2013. - Т.55, вып.12. - С. 2359-2361.
10. Акимов Г.Я. Спекание при температурах до $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и формирование структуры и свойств $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0, 0,2$) / Акимов Г.Я., Новохацкая А.А., Ревенко Ю.Ф., Бурховецкий В.В., Кравченко З.Ф. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. - №3. - С. 20-23.
11. Прилипко С.Ю. Формирование структуры и свойств при спекании нанопорошков манганитов $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ и $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ / С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий / Огнеупоры и техническая керамика. - 2014. - №4-5. - С.17-21.
12. Акимов Г.Я. Свойства керамического манганита состава $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0.2$), спеченного в интервале температур $1000\text{--}1450^{\circ}\text{C}$ / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, вып. 9 – С. 1822-1824.
13. Акимов Г.Я. Роль избыточного марганца в формировании свойств $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x = 0, 0.2$) керамики / Акимов Г.Я., Новохацкая А.А., Бурховецкий В.В., Кравченко З.Ф. // Огнеупоры и техническая керамика. - 2015. - № 4-5. - С. 23-25.

14. Акимов Г.Я. Роль избыточного марганца в формировании свойств наноразмерных порошковых манганитов / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, вып. 6. - С. 1173-1175.
15. Прилипко С.Ю. Коэрцитивная сила нанокристаллических компактов манганитов. С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, Ю. Ф. Ревенко, А.А. Новохацкая, В. Н. Варюхин. Тезисы 11-й Международной конференции «Высокие давления – 2010», Судак, 2010. - С. 167. (Доповідь)
16. Довгий В.Т. Особенности магнитных и электрических свойств нанокристаллических манганитов La-Sr системы. В. Т. Довгий, А. И. Линник, С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, Ю. Ф. Ревенко, А.А. Новохацкая, Т. А. Линник, Н. В. Давыденко Тезисы II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы -2010: Беларусь, Россия, Украина», Киев, 2010. - С. 66. (Доповідь)
17. Новохацкая А.А. Магнитные свойства наноразмерных манганитов. А.А. Новохацкая, С. Ю. Прилипко, Г. Я. Акимов, Ю. Ф. Ревенко, В. Н. Варюхин. Тезисы II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы -2010: Беларусь, Россия, Украина», Киев, 2010. - С. 169. (Доповідь)
18. Novokhatskaya A.A. Synthesis of nanocrystalline manganites using cold isostatic pressing. A.A. Novokhatskaya, S. Yu. Prylypko, G. Ya. Akimov. Materials of the Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011)”, Uzhgorod, 2011. - P. 184-185. (Заочна участь)
19. Прилипко С.Ю. Влияние границы зерна на свойства манганитовой керамики. С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко. Тезисы 3-й Международной конференции “HighMatTech 2011”, Украина, Киев, 3 - 7 октября, 2011. - С. 234. (Доповідь)
20. Novokhatska A. Effect of temperature of sintering on magnetoresistance of $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ceramics. A. Novokhatska, G.Ya. Akimov, S. Prylypko, Yu. F. Revenko. E-MRS 2012 FALL MEETING”, Poland, Warsaw, September 17-21, 2012. – P. 26. (Заочна участь)

21. Novokhatska A. Forming of Nanoscale Structure in Manganite Ceramics with Superstoichiometric Manganese / A. Novokhatska, G. Ya. Akimov, A. V. Zhebel, O. I. Linnik, V. T. Dovgiy, V. Burkhovetskiy // Proceedings of the International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties”, the Crimea, Alushta, September 16 – September 21, 2013. - V. 2, No. 1. - 01NFPMM02. (Заочна участь)
22. Акимов Г.Я. Влияние сверхстехиометрического марганца на формирование структуры и свойств $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ керамики. Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, А.В. Жебель, В.В. Бурховецкий. Тезисы докладов IV Международной конференции «HighMatTech 2013», Киев, 7-11 октября 2013. - С. 51. (Доповідь)
23. Новохацкая А.А. Взаимосвязь микроструктуры и магниторезистивных свойств $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ керамики, спеченной при различных температурах. Новохацкая А.А., С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко. Тезисы докладов IV Международной конференции «HighMatTech 2013», Киев, 7-11 октября 2013. - С. 247. (Доповідь)
24. Акимов Г.Я. Особенности структуры и магниторезистивных свойств манганитовой керамики со сверхстехиометрическим марганцем, спеченной при 1500 °С / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко, С.Ю. Прилипко, А.В. Жебель // Сборник докладов Международной научной конференции «ФТТ-2013. Актуальные проблемы физики твердого тела», 15-18 октября 2013. - Т. 1. – С. 230-232. (Заочна участь)
25. Novokhatska A. The correlation between the microstructure and magnetoresistive properties of $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ceramics sintered at 800-1500 °С / A. Novokhatska, S. Prylypko, Yu. Revenko, V. Burkhovetsky // Сборник докладов Международной научной конференции «ФТТ-2013. Актуальные проблемы физики твердого тела», 15-18 октября 2013. - Т. 1. - С. 271-273. (Заочна участь)
26. Novokhatska A. Effect of Superstoichiometric Manganese on Forming of Nanoscale Structure and Magnetoresistive Properties in Manganite Ceramics.

A.Novokhatska, G.Ya. Akimov. Abstract Book of «4th International conference on superconductivity and magnetism» Antalya, Turkey, 27th April 2014 - 2nd May 2014. - P.430. (Заочна участь)

27. Акимов Г.Я. Влияние избыточного марганца на формирование структуры и свойств порошковых манганитов, спекаемых при температурах в интервале 1000-1500 °С. Акимов Г.Я., Новохацкая А.А. Тезисы докладов Международной конференции «Порошковая металлургия: современное состояние и будущее. ПМ - 2014», Киев, 22-25 апреля 2014. - С.21. (Доповідь)

28. Novokhatska A. Role of superstoichiometric Mn in a formation of the structure and the magnetoresistance of $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ($x=0, 0.2$) manganite ceramics. A.Novokhatska, G.Ya. Akimov. E-MRS 2014 FALL MEETING», September 15-18, 2014, Warsaw, Poland. - A8 31. (Заочна участь)

29. Novokhatska A. O. Internal grain nanostructure as factor determining transport properties of ceramic manganite. A.O. Novokhatska, G.Ya. Akimov. Abstracts book «IMMEA – 2015. International Meeting on Materials for Electronic Applications», 09-12 September 2015, Marrakech – Morocco. - P.169. (Заочна участь)

30. Novokhatska A. The Structure of Nanopowders and High Temperature Ceramics of Lanthanum Manganite with Excess Manganese / A. Novokhatska, G.Ya. Akimov // Proceeding of the International Conference “NANOMATERIALS: APPLICATIONS AND PROPERTIES”, September 16- 23, 2015, Lviv, Ukraine. – 2015. - V. 4, No 1. - 01MFPM04(3pp). (Заочна участь)

31. Новохацкая А.А. Избыточный марганец, как фактор стабилизации фазового состава манганитовой керамики. Новохацкая А.А., Акимов Г.Я. Тезисы докладов IV Международной конференции «HighMatTech 2015», Киев, 5-8 октября 2015. – С.156. (Доповідь)

32. Новохацкая А.А. Использование избыточного марганца для создания структуры манганитовой керамики необходимой для катода керамических топливных ячеек / Новохацкая А.А., Акимов Г.Я. // Сборник докладов

Международной научной конференции «ФТТ-2016. Актуальные проблемы физики твердого тела», 22-25 ноября 2016. - Т.3. - С. 199-201. (Заочна участь)

33. Novokhatska A. Nano-scale grain substructure as a factor determining transport properties of ceramic manganites. A. Novokhatska, G.Ya. Akimov. “Dresden-2017: Metal and Material Physics Division (MM)”, DPG Spring Meeting, Dresden, 19 - 24 of March 2017. – P. 24. (Доповідь)

34. Novokhatska A. Excess manganese as a stabilization factor of the phase composition of nanoscale manganites. A. O. Novokhatska, G.Ya. Akimov. Abstract book “International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2017), Chernivtsi, August 23 – 26, 2017. - P. 233. ((Заочна участь).