

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА**



НОВОХАЦЬКА АНАСТАСІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 53.096; 537.621.2

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

Спеціальність: 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2018

Дисертація на правах рукопису.

Робота виконана в Донецькому фізико-технічному інституті ім. О.О. Галкіна НАН України.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Акимов Геннадій Якович,
Донецький фізико-технічний
інститут ім. О.О. Галкіна НАН України,
старший науковий співробітник.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Зубов Едуард Євгенович,
Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
головний науковий співробітник;

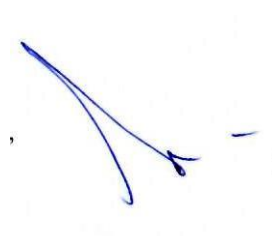
доктор фізико-математичних наук, професор
Семенько Михайло Петрович,
Київський національний університет ім. Тараса
Шевченка, фізичний факультет,
професор кафедри фізики металів.

Захист відбудеться «12» грудня 2018 р. о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розіслано «9» листопада 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01,
кандидат технічних наук



Н.П. Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 впливу надлишкового марганцю і температури спікання на структуру і магнітотransпортні властивості керамічних легованих манганітів є актуальним тому, що по-перше, дозволяє отримати нові знання про природу виникнення колосального магніторезистивного ефекту, і по-друге, розширює можливості керування властивостями матеріалів цього класу.

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 електротransпортними 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.
2. За допомогою порівняльного аналізу структурних характеристик встановити закономірності впливу надлишкового марганцю на формування структури у нанорозмірних легованих манганітах.

3. Дослідити вплив надлишкового марганцю на особливості формування мікроструктури і фізико-хімічних властивостей керамічних манганітів після спікання в діапазоні температур 800-1500 °С.

4. Встановити вплив зміни мікроструктури на магнітні та резистивні властивості керамічних манганітів в залежності від вмісту надлишкового марганцю і величини температури спікання.

5. Методом апроксимації даних температурних залежностей питомого опору дослідити особливості механізмів провідності у керамічних манганітах з оцінкою різних процесів розсіювання та фазового переходу. Встановити закономірності впливу особливостей сформованої мікроструктури керамічних манганітів на процеси електропровідності та ефект колосального магнітоопору в них.

Об'єкт дослідження: структура та фазовий склад, магнітні та магніторезистивні властивості нанорозмірних, керамічних легованих манганітів.

Предмет дослідження: нанорозмірні порошки та кераміка манганітів $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,9}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ з різним вмістом на надлишкового марганцю ($x=0; 0,2$).

Методи дослідження: скануюча та просвічувальна електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, мікрорентгеноспектральний аналіз, вимірювання магнітних властивостей модуляційним методом в діапазоні температур 77-400 К; магніторезистивні властивості вимірювали чотирьохточковим методом в температурному інтервалі 77-400 К у 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. Акімовим. 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 проведені 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Зроблено висновок, що явище КМО виникає в манганітах цих складів при концентрації $x=0,33$ при температурі фазового переходу з феромагнітної металевої (ФМ) в парамагнітну діелектричну (ПМ) 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.

Особливу увагу приділено дослідженням еволюції магнітних і транспортних властивостей легованих манганітів від наночастинки до об'ємного полікристала при варіюванні температури спікання. Показано, що 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. Зроблено висновок, 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. Також варто відмітити, що в літературі майже відсутня інформація про дослідження впливу надлишкового марганцю на формування мікроструктури кераміки після спікання та взаємозв'язок між мікроструктурою та магнітотransпортними властивостями легованих манганітів. Розглянуто основи твердо- та рідкофазного спікання для отримання кераміки із різною мікроструктурою.

На підставі аналізу викладених літературних даних показано важливість та актуальність дослідження впливу надлишкового марганцю на формування мікроструктури і магнітотransпортних властивостей нанорозмірних і керамічних легованих манганітів для визначення природи виникнення КМО в цих матеріалах та їх прикладного використання.

В **другому розділі** представлено обґрунтування вибору об'єктів дослідження, представлено методи синтезу вихідних нанорозмірних порошків та отримання керамічних зразків, розглянуто методи, які використано для дослідження їх властивостей.

Вихідні нанорозмірні порошки манганітів було отримано за допомогою методів спільного осадження та золь-гель. Фазовий склад, розмір кристалітів нанорозмірних манганітів визначались методами рентгенофазового аналізу (РФА). Для дослідження властивостей нанорозмірних порошків та виготовлення керамічних зразків застосовували холодне ізостатичне пресування (ХІП) тиском 1 ГПа. Спікання здійснювалось при температурах 800, 900, 1000, 1200, 1300, 1400, 1450 і 1500 °С упродовж 3-х годин в атмосфері повітря при швидкості нагріву/охолодження 100 °С/год. Для дослідження мікроструктури керамічні зразки розколювали та термічно травили при 1000 °С. Мікроструктуру поверхонь сколів спечених зразків манганітів було вивчено за допомогою скануючої електронної мікроскопії з застосуванням рентгенівського мікроаналізу (ЕДС) на растровому електронному мікроскопі JSM-6490LV.

Вимір температурної залежності магнітної сприйнятливості χ_{ac} і її уявної частини χ'' проводили на магнітометрі змінного струму за модуляційною методикою вимірювань в температурному інтервалі 77-400 К. Польова залежність χ_{ac} і коерцитивна сила (H_C) вимірювали в магнітних полях $-500 \text{ E} \leq H \leq +500 \text{ E}$ діапазону при температурі 77 К. Питомий електроопір (ρ) вимірювали стандартним чотирьохзондовим методом. Магнітоопір (MR) визначався за виміром в магнітному полі 5 кЕ. Числові значення температурних коефіцієнтів було отримано за методом апроксимації (лінійної і нелінійної інтерполяції).

В **третьому розділі** представлено результати дослідження фізичних властивостей нанорозмірних легованих манганітів з і без надлишкового марганцю.

З метою вивчення розмірного ефекту на магнітні властивості манганітів з надлишковим марганцем $x=0,3$ вихідний порошок було розділено на рівні частки та піддалися термообробці при різних температурах ($T_{\text{терм}}$). Для дослідження магнітних

властивостей отримані порошки були компактовані в заготовки за допомогою ХІП, за даними експериментальних кривих залежностей $\chi_{ac}(T)$ були визначені температура фазового переходу з ФМ в ПМ стан (T_C) та область переходу (ΔT), за петлями магнітного гістерезису коерцитивна сила (H_c) для нанокристалічних манганітів $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ з різним розміром кристалітів (табл. 1).

За даними аналізу експериментальних досліджень властивостей $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ манганіту з розмірами кристалітів від 6 до 170 нм вперше встановлено, що в манганітах з надлишком марганцю в 30 % ($x=0,3$) феромагнітна фаза виникає при розмірі кристалітів 10 ± 2 нм,

Таблиця 1 – Магнітні властивості і середній розмір кристалітів (d) нанорозмірних манганітів лантану $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$

$T_{\text{терм}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{нм}$	$T_C, \text{К}$	$\Delta T, \text{К}$	$H_c, \text{Е}$
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

об'ємна частка та магнітна однорідність (зменшення ΔT) якої збільшується зі зростанням частинок. Вперше визначено, що критичний розмір для переходу в однодомений стан (максимальне значення H_c) відповідає кристалітам з розміром 70 нм.

Для вивчення впливу надлишкового марганцю на формування нанорозмірної структури досліджено леговані манганіти складів $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LSMO), $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LCMO), $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (NSMO) з

надлишковим марганцем в 20 % ($x=0,2$) в порівнянні з манганітами без надлишку марганцю ($x=0$), синтезовані при 600 $^\circ\text{C}$.

Згідно РФА встановлено, що леговані манганіти різного складу мали однаковий фазовий склад та перекручені перовскітоподібні структури (табл.2), що добре узгоджується з діаграмами стану для даних складів. Різниця полягає лише у величині параметрів ґратки і середньому розмірі кристалітів d , а саме, об'єми кристалічних ґраток (V) зразків з $x=0$ на $1-2 \text{ \AA}^3$ менше, ніж у зразків з $x=0,2$, однак d для $x=0$ майже в два рази більше, ніж з $x=0,2$, при однакових умовах синтезу. Було зроблено висновок, що менший розмір кристалітів в 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 $x=0$, а 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. Внаслідок великого поверхневого натягу великі невідповідності в величинах радіусів рідкоземельного Re і легуючого іону Me є рушійною силою їх дрейфу в приповерхневий шар. За результатами порівняльного аналізу було встановлено, що найбільші невідповідності в величинах радіусів легованих катіонів є у Mn^{2+} , який знаходиться у надлишку, і йому набагато простіше дрейфувати в поверхневий шар, ніж іншим легованим катіонам.

Таблиця 2 - Фазовий склад і параметри структури нанорозмірних манганітів в залежності від концентрації x

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

Таким чином зроблено висновок, що наявність надлишкового марганцю дозволяє отримати однофазний матеріал з розмірами кристалітів в два рази менше, ніж в манганітах без надлишку марганцю. Показано, що надлишковий марганець дрейфує в поверхневий шар і ускладнює рух до поверхні інших легованих катіонів, що сприяє їх рівномірному розподілу в об'ємі і приводить до феромагнітного упорядкування в кристалітах манганіту 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 °С.

При дослідженні мікроструктури поверхонь сколів зразків манганітів $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, спечених при різних температурах (рис. 1), встановлено, що із підвищенням температури спікання розмір зерна збільшується, та при температурах вище 1200 °С окрім зерен манганіту, які мають шаруватий візерунок, були виявлені зерна гаусманітної фази Mn_3O_4 . ЕДС аналіз показав зменшення співвідношення елементів La:Mn, яке прагне до 1:1. Згідно аналізу результатів експериментальних вимірів магнітних властивостей встановлено, що збільшення температури спікання до 1000 °С призводить до зниження температури фазового переходу, звуження області переходу і збільшення частки феромагнітної фази (рис.1, є). В петлях гістерезису $\chi_{ac}(H)$ (рис.1, з) спостерігається зменшення значення H_c , що вказує на збільшення об'єму феромагнітної фази і магнітної однорідності із ростом зерна. Однак збільшення температури спікання вище 1200 °С призвело до різкого зниження частки феромагнітної фази, появи інших магнітних фаз та «аномального» гістерезису (рис.1, з). Зроблено висновок, що виділення надлишкового марганцю на межах зерен призводить до зменшення концентрації Mn^{+4} аж до повного його зникнення, і як наслідок появи магнітної неоднорідності - співіснуванню і взаємодії декількох феромагнітних і антиферомагнітних фаз.

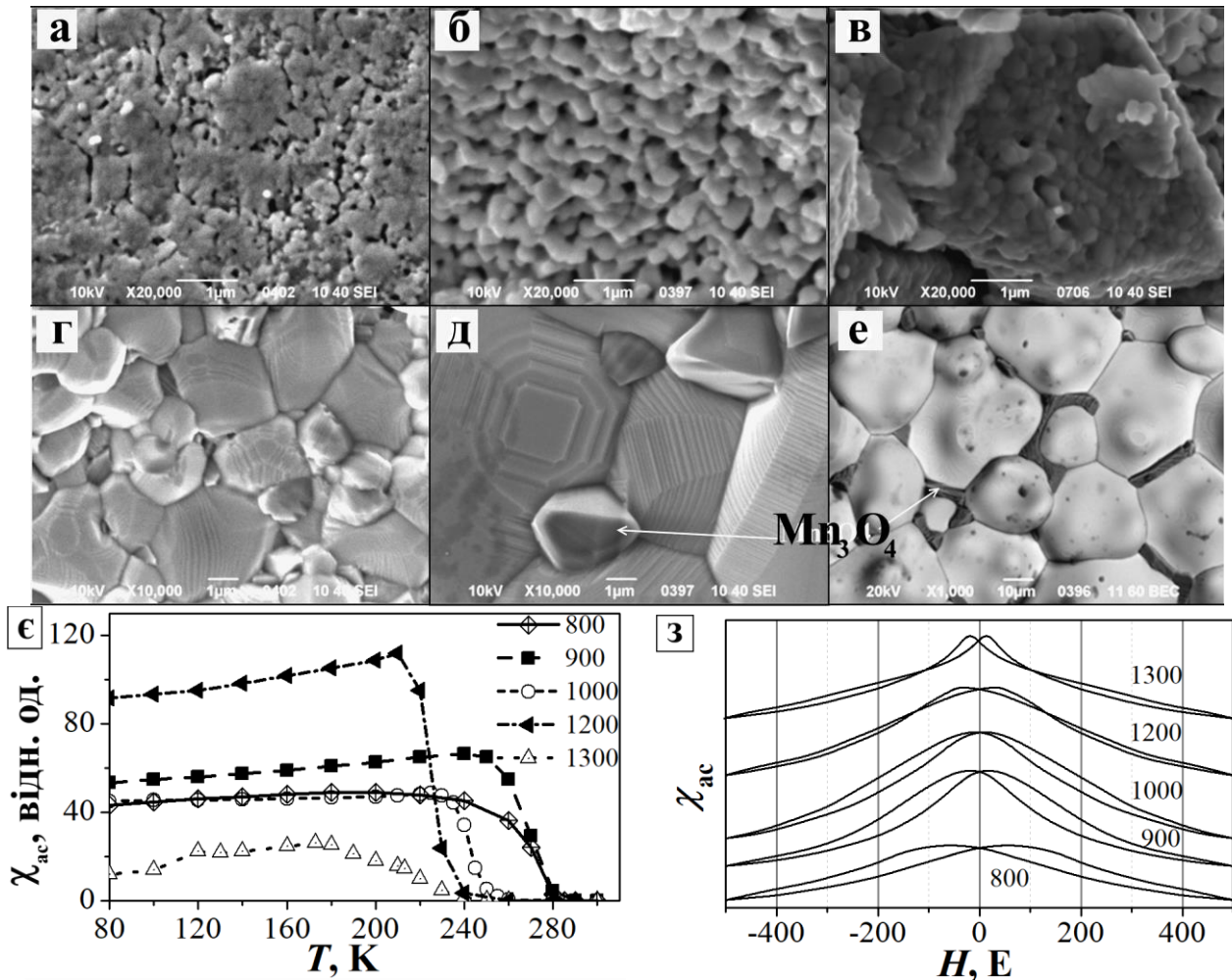


Рис. 1 – Мікроструктура керамічних манганітів $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, спечених при температурах (°C) 800 (а), 900 (б), 1000 (в), 1200 (г), 1300 (д) і 1480 (е), та температурні (є) і польові (з) залежності магнітної сприйнятливості χ_{ac} .

Дослідження впливу надлишкового марганцю на формування мікроструктури і магнітні властивості легованих манганітів складів $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LSMO), $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (LCMO) і $(\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ (NSMO) ($x=0; 0,2$) при спіканні в діапазоні температур 800-1400 °C показало ряд нових результатів та закономірностей.

Встановлено, що властивості легованих манганітів з надлишковим марганцем відмінні від манганітів без надлишку марганцю. Аналіз дослідження мікроструктури встановив, що для зразків LSMO з $x=0$ при низьких температурах (до 1200 °C) спікання кристалітів не спостерігається, на відміну від зразків з $x=0,2$, де вже при температурі спікання 1000 °C відбувається істотне ущільнення та ріст зерна, яке поступово збільшується при подальшому підвищенні температури (рис. 2). Крім того, манганіти з надлишковим марганцем ($x=0,2$), як і в разі $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ манганітів, після спікання при температурах вище 1200 °C виявлено виділення марганцю на границях зерен (рис. 2, б) із зменшення його кількості в зерні. Великі зерна мають шарувату структуру (рис.2, в).

Відмінності мікроструктури в LSMO манганітах в залежності від вмісту надлишкового марганцю зі зміною температури спікання суттєво вплинули на їх магнітні властивості. Показано, що у зразках з $x=0$ з ростом температури спікання

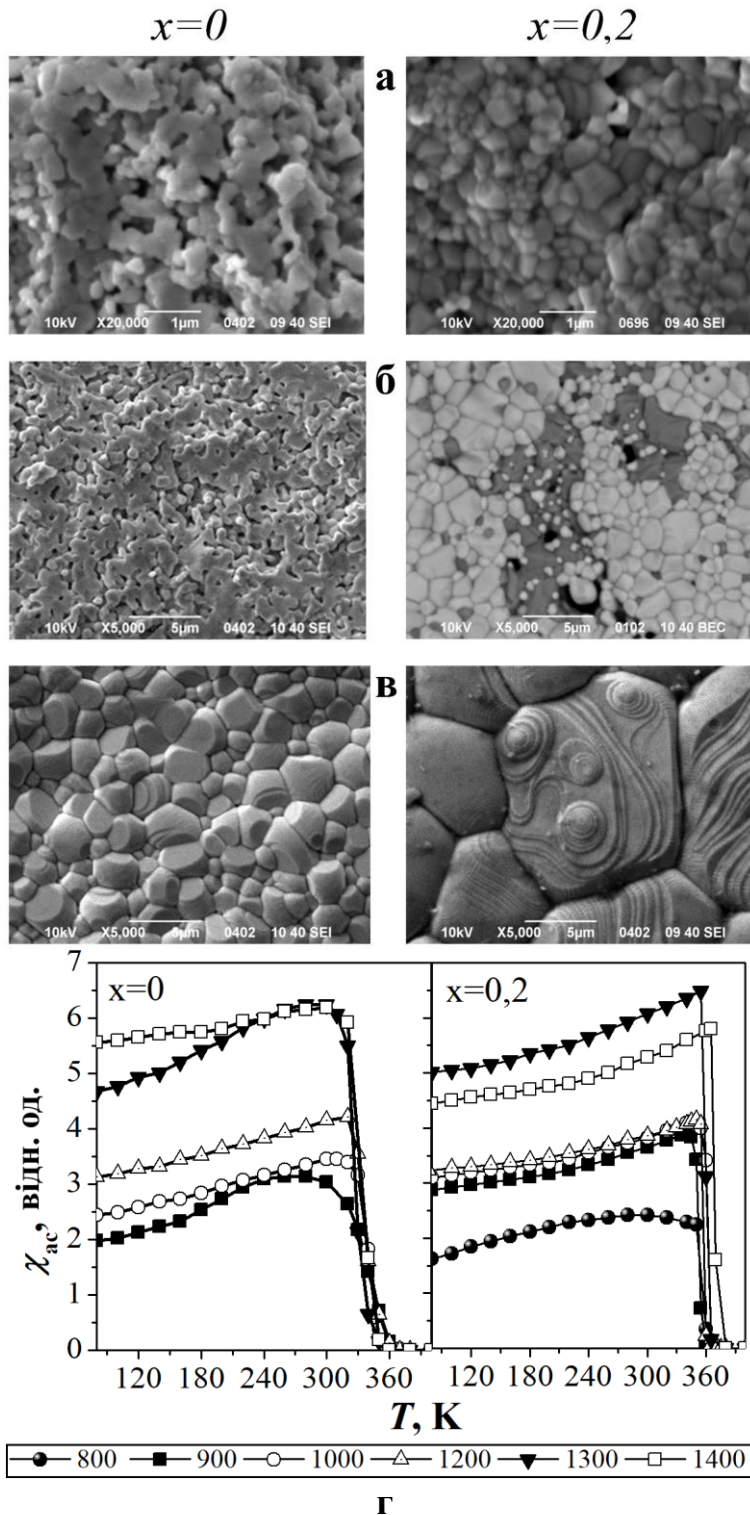


Рис. 2 - СЕМ фотографії поверхонь відколів керамічних зразків LSMO ($x = 0; 0,2$), спечених при 1000 (а), 1200 (б) і 1400 °C (в). Температурні залежності магнітної сприйнятливості χ_{ac} для LSMO ($x=0; 0,2$), спечених при температурах (°C) 800-1400 (г).

зразки мають практично однакову мікроструктуру при однакових температур спікання (рис. 3): виділення надлишкового марганцю на границях зерен і

T_C знижується на 7 K (рис. 2, г), ширина переходу звужується, проте залишається досить широкою. Згідно літературним даним така поведінка вказує на неповну магнітну однорідність в зерні малого розміру, в якому товщина неупорядкованого поверхневого шару велика в порівнянні з об'ємною часткою магнітно упорядкованого тіла зерна. У зразках з $x=0,2$ із ростом температури спікання спостерігається збільшення T_C на 7 K, зменшення ширини фазового переходу (рис. 2, г), що вказує на збільшення магнітної однорідності матеріалу з ростом зерна.

Однак у зразках з $x=0,2$ після спікання при температурах вище 1000 °C виявлено «аномальний» гістерезис. Зроблено припущення, що виникнення «аномалії», як і в разі $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ манганітів, обумовлена появою субструктури зерна - магнітних фаз з різним H_C , які розділені немагнітним прошарком або тонкою границею всередині зерна, та залежить від геометрії і розмірів взаємодіючих магнітних фаз.

Аналогічні результати показали дослідження мікроструктури та магнітних властивостей LCMO і NSMO ($x=0; 0,2$) манганітів (рис. 3).

Як і у випадку з LSMO, встановлено, що в присутності надлишкового марганцю спікання і формування кераміки відбувається вже при 1000 °C. LCMO і NSMO ($x=0,2$) керамічні

укрупнення зерен манганіту. Для манганітів LCMO і NSMO з $x=0$ при однакових температурах спікання мікроструктури істотно відрізняються. Як і у випадку з LSMO, поелементний аналіз поверхонь сколів керамічних манганітів, спечених при 1400 °С, показав, що для зразків з $x=0,2$ показники вмісту в атомних відсотках марганцю і інших елементів в зерні манганіту майже співпадає з аналогічними показниками для зразків з $x=0$. Також зберігається рівномірний розподіл елементів в зернах манганіту. Ці дані ще раз вказують на те, що на границях зерен виділяється лише надлишковий марганець у вигляді оксиду Mn_3O_4 .

Суттєві невідповідності в мікроструктурі впливають і на магнітні властивості отриманих керамічних манганітів. За результатами вимірів температурної залежності уявної частини магнітної сприйнятливості χ'' (рис. 3) виявлено, що зразки манганітів, спечених при 1000 °С, є однофазними і відрізняються лише в величинах T_C (пунктирні лінії) - для $x=0,2$ значення T_C більше на 15-20 K, ніж для зразків з $x=0$, що вказує на більшу об'ємну частину феромагнітної фази за рахунок надлишкового марганцю в Mn^{+4} стані у приповерхневому шару. Підвищення температури спікання до 1400 °С призводить до появи нових магнітних фаз (декілька піків), при чому манганіти з $x=0,2$ є більш

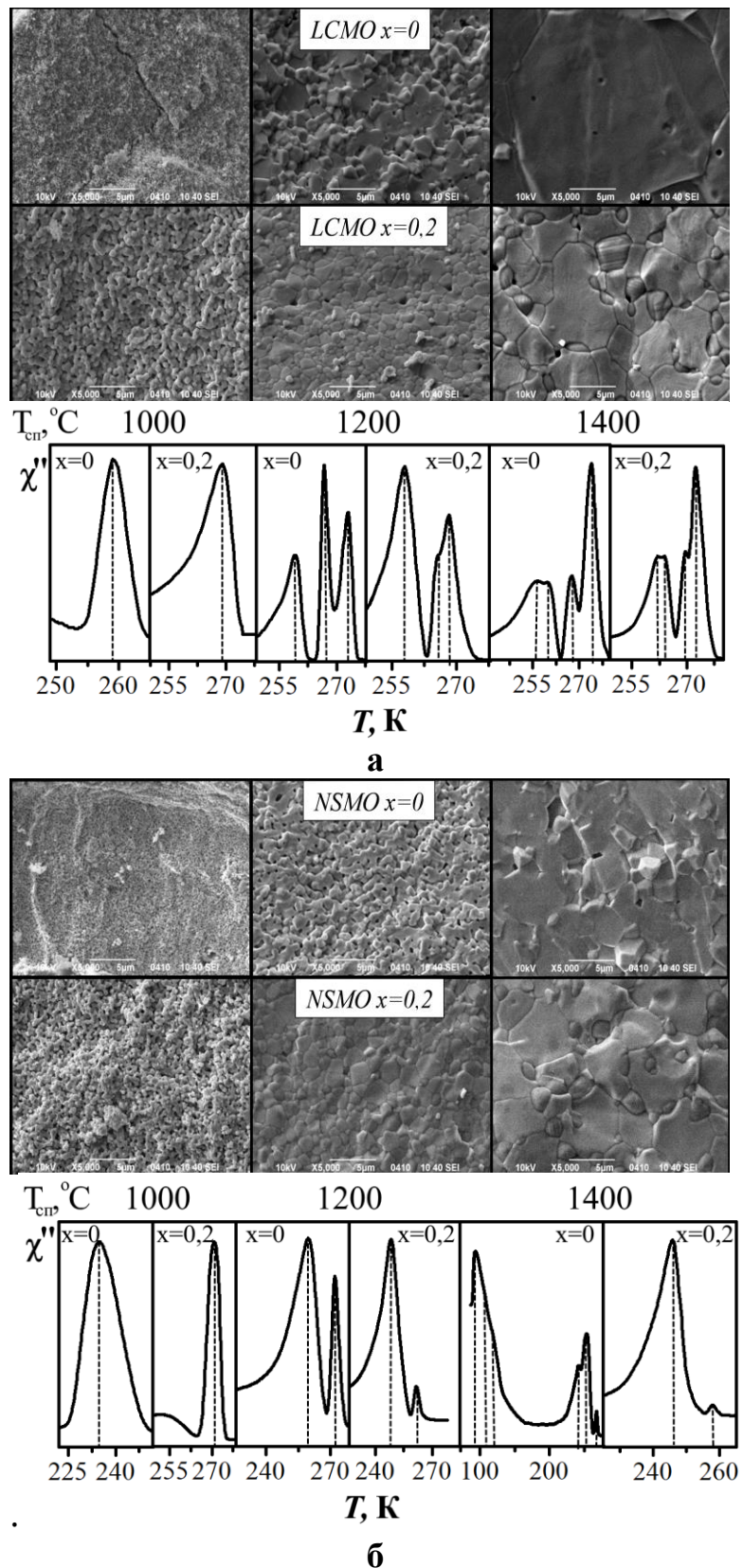


Рис. 3 - СЕМ фотографії поверхонь відколів і температурні залежності χ'' керамічних зразків LCMO (а) і NSMO (б) ($x=0$; 0,2), спечених при 1000, 1200 и 1400 °С. Пунктир вказує на T_C існуючих магнітних фаз.

магнітооднорідними в порівнянні з зразками $x=0$, в яких більша розбіжність значень T_C по температурі, а в зразку NSMO з $x=0$, спеченого при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3, б), виявлені магнітні фази з T_C нижче 120 K , що згідно фазової діаграми відповідає складу $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. Згідно аналізу літературних даних та фазових діаграм зроблено висновок, що така розбіжність виникає при нерівномірному розподілу легуючого елементу (Sr, Ca) в зерні, який виникає при інтенсивному зростанні зерна. Також висунуто припущення, що наявність надлишкового марганцю, який стає рідким при температурах вище $1200\text{ }^\circ\text{C}$, «контролює» процес рівномірного розподілу елементів через зміну механізмів спікання і зростання зерна.

Для підтвердження даного припущення було досліджено мікроструктури термічно травлених поверхонь відколів керамічних манганітів, спечених при $1450\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$, з візуалізованою внутрішньою структурою зерна (рис. 4).

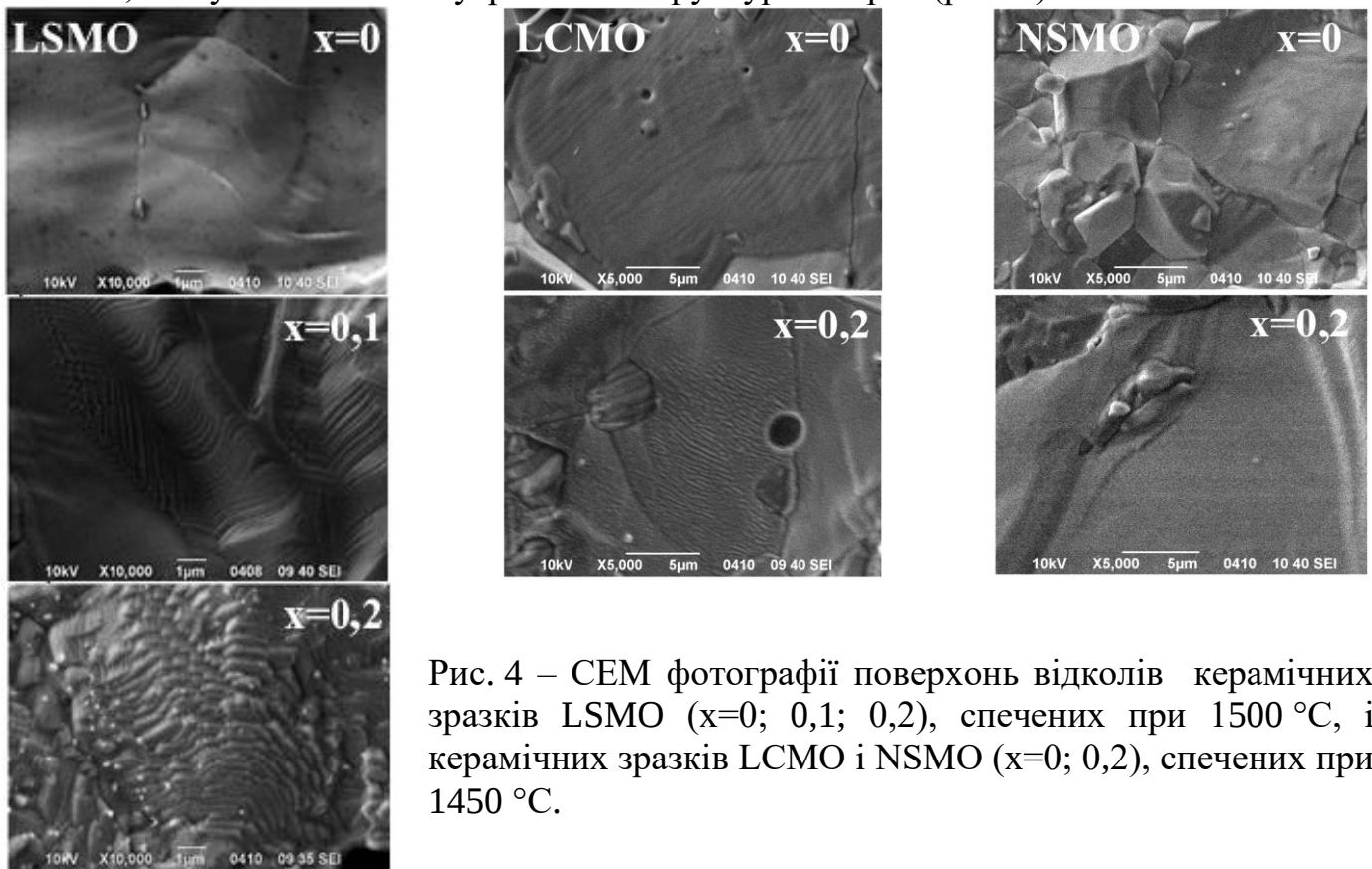


Рис. 4 – СЕМ фотографії поверхонь відколів керамічних зразків LSMO ($x=0$; $0,1$; $0,2$), спечених при $1500\text{ }^\circ\text{C}$, і керамічних зразків LCMO і NSMO ($x=0$; $0,2$), спечених при $1450\text{ }^\circ\text{C}$.

Вперше виявлено, що манганіти LSMO і LCMO з надлишковим марганцем ($x>0$) мають складну шарувату субструктуру зерна з різною товщиною і орієнтуванням шарів. У всіх зразках манганітів з $x=0$ і NSMO ($x=0,2$) термічне травлення не виявило присутність шарів. Результати РФА отриманих керамік показали абсолютно різні властивості для різних складів манганітів. Для LSMO з ростом x фазовий склад зберігається і спостерігається лише незначне збільшення елементарного об'єму, єдину відмінність показав зразок з $x=0,2$, в якому виявлено фазу Mn_3O_4 . У манганітах LCMO і NSMO ($x=0$) спікання при температурі $1450\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до появи нестехіометричної фази – $\text{La}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{MnO}_3$ і $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, відповідно, що вказує на незбереження фазового складу при даній температурі спікання. Зразки з $x=0,2$ демонструють наявність двох фаз - манганітової стехіометричного складу і гауссманітної Mn_3O_4 .

Суттєва різниця в структурі кераміки манганітів в залежності від концентрації x відобразилась на їх магнітні властивості (рис. 5).

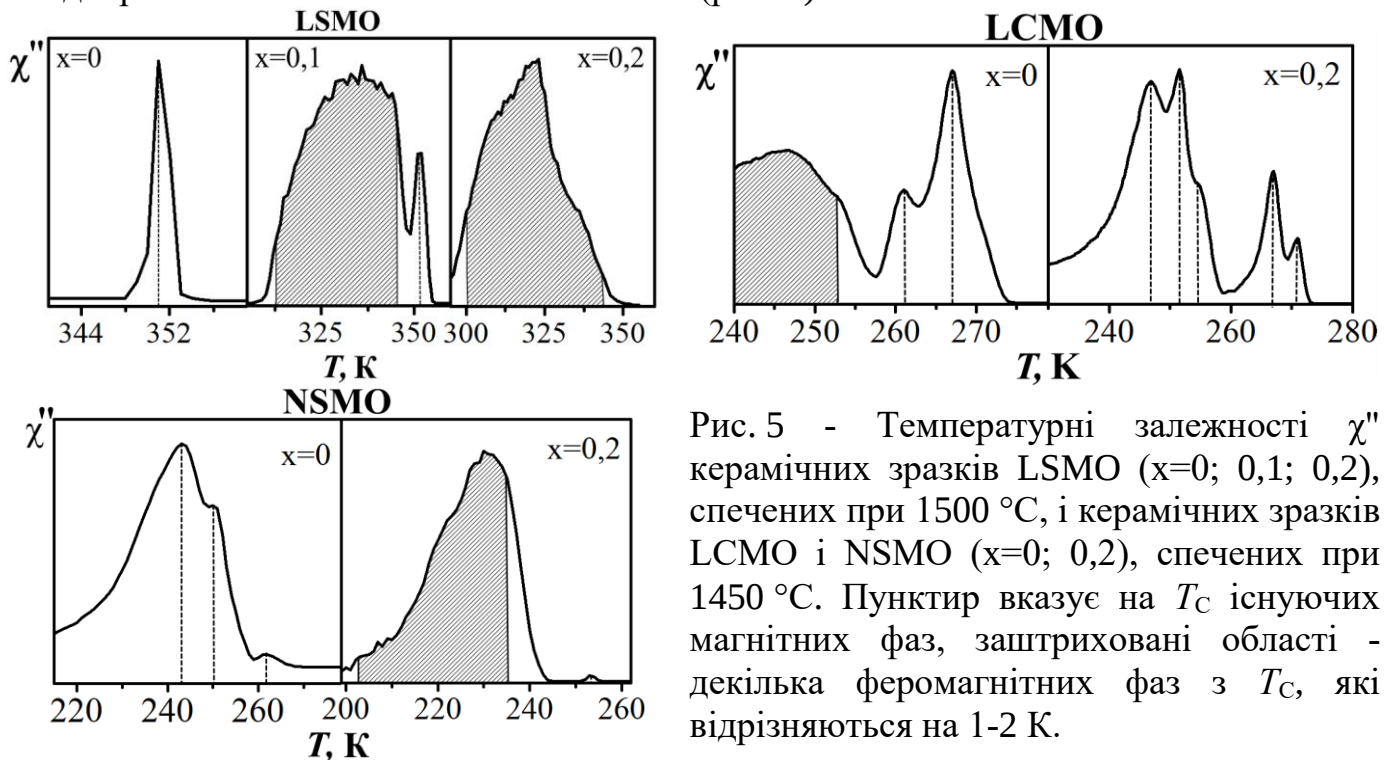


Рис. 5 - Температурні залежності χ'' керамічних зразків LSMO ($x=0; 0,1; 0,2$), спечених при 1500°C , і керамічних зразків LCMO і NSMO ($x=0; 0,2$), спечених при 1450°C . Пунктир вказує на T_C існуючих магнітних фаз, заштриховані області - декілька феромагнітних фаз з T_C , які відрізняються на 1-2 К.

Встановлено, що наявність шаруватої субструктури зерна, шари якої можуть відрізнятися розміром (товщиною) або різним змістом Ca або Sr, супроводжується збільшенням області фазового переходу (заштриховані області), зниженням T_C або появи декількох фаз (рис. 5). Зроблено висновок, що виникнення шаруватої структури зерна пов'язано з присутністю надлишкового марганцю, який стає рідким при температурах вище 1000°C , і в процесі розчинення-осадження при спіканні в присутності рідкої фази виникають шари за механізмом секторіально-зонального зростання. При охолодженні надлишковий марганець не залишається в структурі перовскіту, а виділяється у вигляді окремої фази на границі зерна.

Таким чином, вперше було виявлено, що наявність надлишкового марганцю в манганітовій кераміці, спеченій при температурі $800-1500^\circ\text{C}$, приводить зміни механізму росту при температурах спікання вище 1000°C , завдяки якому формується шарувата субструктура зерна і зберігається фазовий склад стехіометричної манганітової фази. Вперше встановлено взаємозв'язок між еволюцією мікроструктури і магнітними властивостями в легованих манганітах.

В п'ятому розділі наведені результати досліджень магнітотранспортних властивостей манганітової кераміки без і з надлишковим марганцем при спіканні в діапазоні температур $800-1500^\circ\text{C}$.

За результати вимірювань температурних залежностей питомого опору і КМО ефекту (MR) для $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ кераміки (рис. 6), спечених при температурах $800-1300^\circ\text{C}$, встановлено, що зі збільшення температури спікання до 1000°C , а отже, і з ростом зерна спостерігається зменшення питомого опору, подальше збільшення температури спікання та виділення надлишкового марганцю призводить до значного збільшення питомої опору на кілька порядків. Аналогічна ситуація спостерігається при дослідженні магнітоопору MR .

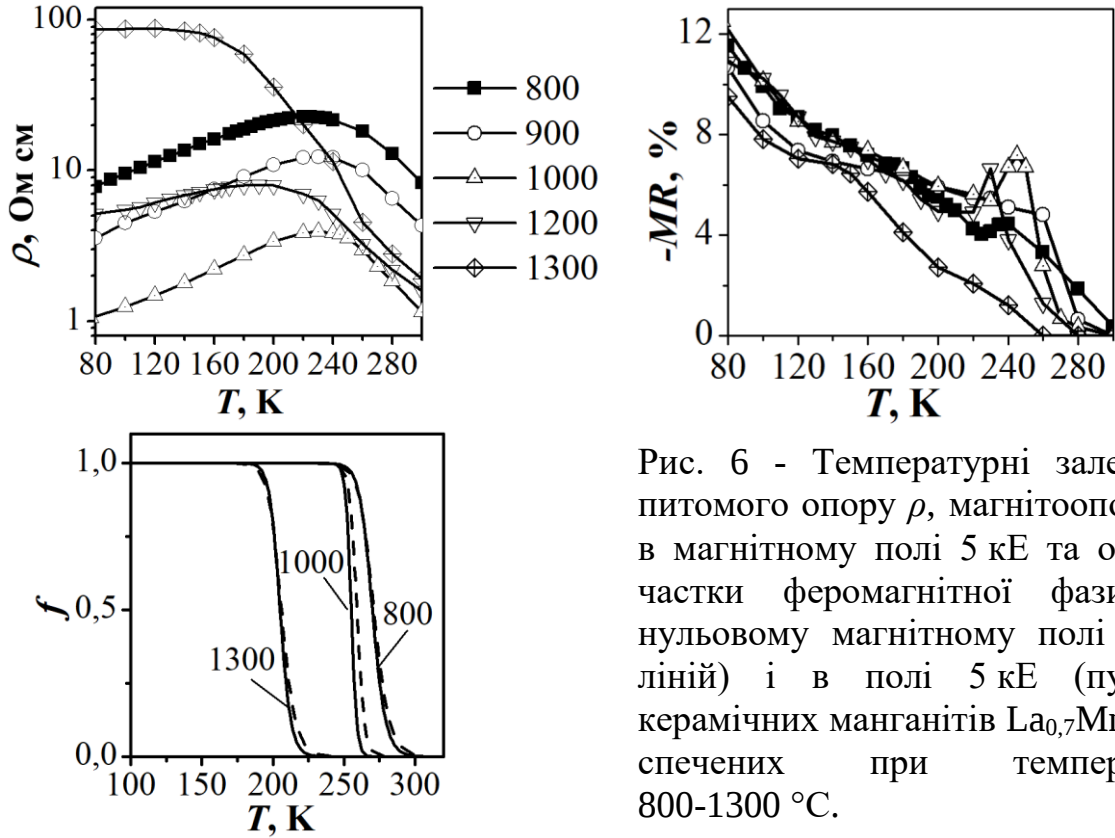


Рис. 6 - Температурні залежності питомого опору ρ , магнітоопору MR в магнітному полі 5 кЕ та об'ємної частки феромагнітної фази f в нульовому магнітному полі (прямі ліній) і в полі 5 кЕ (пунктир) керамічних манганітів $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$, спечених при температурах 800-1300 °С.

На рис. 6 показано, що величина піку КМО зростає зі збільшенням температури спікання, і досягає максимального значення 7,2 % після спіканні при 1000 °С, але подальше підвищення температури термообробки призводить до зниження величини піку КМО аж до повного його зникнення.

Для кількісного аналізу та порівняння показників процесів релаксації носіїв заряду експериментальні дані апроксимовані і найкращі показники квадратичних коефіцієнтів лінійної кореляції ($R^2 \approx 0,99$) дали рівняння:

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

$$\rho_{\text{ФМ}} = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} \quad (2)$$

$$\rho_{\text{ПМ}} = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4} \quad (3)$$

$$f = \frac{1}{\{1 + \exp(-U_0(1 - T/T_C^{\text{mod}})/k_B T)\}} \quad (4)$$

де ρ – загальний опір, виражений як сума вкладів від феромагнітних (ФМ) і парамагнітних (ПМ) областей і при будь-якій температурі визначається зміною об'ємних часток обох областей, ρ_0 - залишковий опір, що характеризує процес розсіювання об границі зерен (доменів) і точкові дефекти, ρ_2 - коефіцієнт, обумовлений електрон-електронним процесом розсіювання, $\rho_{4.5} T^{4.5}$ – коефіцієнт, обумовлений комбінацією електрон-електронного, електрон-магнетонного і електрон-фононного процесів розсіювання, B - залишковий опір для ПМ областей, E_a - енергія активації для полярона малого радіусу, f – об'ємна частка феромагнітної фази, U_0 – різниця між енергіями в ФМ і ПМ стані в області температури T_C^{mod} .

За результатами апроксимації було винайдені температурні коефіцієнти (табл. 3) з (2-3) і шляхом підстановки до (1) були побудовані температурні залежності $f(T)$ для зразків, спечених при різних температурах (рис. 6).

Таблиця 3 – Розрахункові параметри із (1-4) для $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ в залежності від температури спікання ($T_{\text{сп}}$)

H , кЕ	$T_{\text{сп}}$, °C	ρ_0 , Ом см	$\rho_2 \times 10^{-5}$, 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 , эВ	U_0 , эВ	T_C^{mod} , К
0	800	4,89	47,14	115	18,62	0,19	1,36	270
	900	2,47	18,52	41	12,03	0,18	1,88	267
	1000	0,77	4,34	38	8,11	0,18	2,83	255
	1200	4,57	7,45	189	19,19	0,14	1,84	230
	1300	78,58	135,58	4475	5,71	0,18	0,96	205
5	800	3,96	47,06	96	21,04	0,18	1,19	271
	900	2,13	18,21	33	12,03	0,18	1,58	268
	1000	0,65	4,31	35	4,83	0,17	2,19	259
	1200	3,98	8,01	182	20,33	0,14	1,33	233
	1300	71,38	129,14	3922	5,71	0,18	0,76	206

(табл. 3) показав, що на процеси розсіювання впливає не лише збільшення розміру зерна із ростом температури спікання, а й збільшення об'ємної частини феромагнітно-однорідних областей в зерні, формування яких залежить від концентрації Mn^{+4} в зерні.

Особливо така динаміка спостерігається у зміні величин ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4,5}$ і U_0 із збільшенням температури спікання і у зовнішньому магнітному полі (5 кЕ) (табл. 3). Завдяки порівняльному аналізу, вперше було встановлена кореляція між різницею $\Delta U_0 = U_0 - U_0(H)$ і значенням піку КМО, що має велике значення в розумінні природи виникнення цього ефекту.

Аналогічні дослідження магнітотранспортних властивостей в легованих манганітів складів LSMO, LCMO і NSMO ($x=0$; 0,2) при спіканні в діапазоні температур 800-1400 °C показали суттєвий взаємозв'язок між сформованою мікроструктурою і властивостями кераміки в залежності від надлишкового марганцю. В якості прикладу на рис. 7 приведені експериментальні дані (точки) і результат апроксимації (лінії) вимірів питомого опору, ефекту КМО і об'ємної частки феромагнітної фази.

Аналіз температурних залежностей ρ (рис. 7) та результати апроксимації (табл. 4) показали, що значення питомого опору для манганітів з $x=0,2$ менше значень для $x=0$ в 2-3 рази, а для LSMO на три порядки при всіх температурах спікання. При порівнянні значень температурних коефіцієнтів ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4,5}$ в залежності від x було встановлено, що для манганітів з $x=0$ значення цих величин зменшується з ростом $T_{\text{сп}}$, отже з ростом зерна, що є відомим фактом, але залишаються досить більшими в порівнянні зі зразками з $x=0,2$.

Як видно, побудовані залежності $f(T)$ добре узгоджуються з експериментальними кривими $\chi_{\text{ac}}(T)$ (рис. 1, г), що вказує на правильність вибраної моделі та методики розрахунків. Апроксимація $f(T)$ за формулою (4) дали числові значення T_C^{mod} , які співпадають або близькі до експериментальних вимірів T_C . Також порівняльний аналіз отриманих параметрів

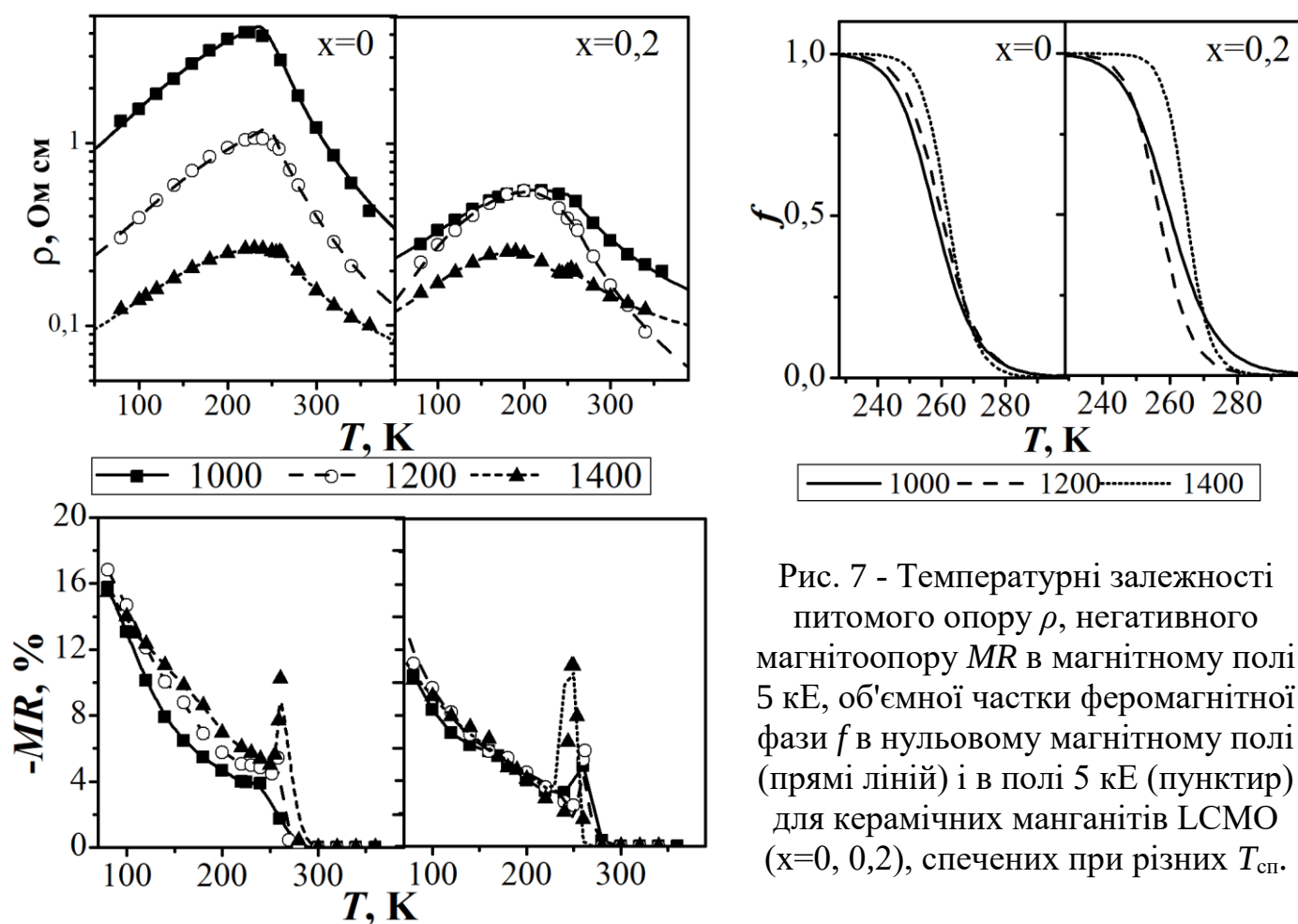


Рис. 7 - Температурні залежності питомого опору ρ , негативного магнітоопору MR в магнітному полі 5 кЕ, об'ємної частки феромагнітної фази f в нульовому магнітному полі (прямі лінії) і в полі 5 кЕ (пунктир) для керамічних манганітів LCMO ($x=0, 0.2$), спечених при різних $T_{\text{сп}}$.

Таблиця 4 - Розрахункові параметри із (1-4) і значення піка КМО для легованих манганітів в залежності від концентрації x , спечених при різних температурах ($T_{\text{сп}}$)

Склад	x	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_0, \text{Om cm}$	$\rho_2 \times 10^{-6}, \text{Om cm K}^{-2}$	$-\rho_{4,5} \times 10^{-12}, \text{Om cm K}^{-4.5}$	E_a, eV	U_0, eV	$\Delta U_0, \text{eV}$	$KMO, \%$
LSMO	0	1000	0,03	0,7	0,45	0,10	0,53	0,01	1,47
		1200	0,08	2,6	1,49	0,09	0,76	0,05	1,52
		1400	2,26	64	26,70	0,12	1,81	0,03	1,47
	0,2	1000	6,73*	0,15	0,047	0,07	0,91	0,05	2,22
		1200	5,14*	0,25	0,057	0,08	1,84	0,08	2,52
		1400	4,26*	0,15	0,048	0,07	0,85	0,15	4,67
LCMO	0	1000	0,71	85,7	22,5	0,17	0,91	0,89	3,96
		1200	0,19	20,8	4,14	0,16	1	0,97	5,41
		1400	0,08	5,99	3,18	0,10	1,41	1,2	10,22
	0,2	1000	0,20	13,9	9,02	0,10	0,87	0,85	4,91
		1200	0,08	20,3	15,7	0,15	1,23	1,1	5,83
		1400	0,10	7,99	7,51	0,07	1,78	1,22	11,02

* - $\times 10^{-3}$

Що стосується манганітів із $x=0,2$, то вперше була виявлена наступна закономірність (табл. 4). Із ростом температури спікання значення ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4,5}$ практично не змінюються. Особливо звертає увагу ρ_0 , який відповідає за структурні дефекти (як границі) в матеріалі на процес розсіювання носіїв заряду, та згідно літературним даним має знижуватися із ростом зерна. Однак сталість цього параметра вказує на незмінність структури (границь та розміру зерна), яке може пояснитись формуванням субструктури зерна і при менших $T_{\text{сп}}$.

Аналіз експериментальних результатів КМО ефекту і побудова кривих $f(T)$ (рис. 7) для всіх складів показали, що зразки з $x=0,2$ мають значення КМО вище при всіх температурах спікання та більш магнітооднорідні за показниками форми переходу в $f(T)$ і значенням U_0 за аналогічні показники для зразків з $x=0$ (табл. 4), що добре узгоджується з результатами і висновками, зробленими в 4 розділі. Також в легованих манганітах спостерігається кореляція між ΔU_0 і піком КМО.

Результати дослідження магнітотранспортних властивостей керамічних зразків легованих манганітів, спечених при 1450-1500 °С, представлено на рис. 8.

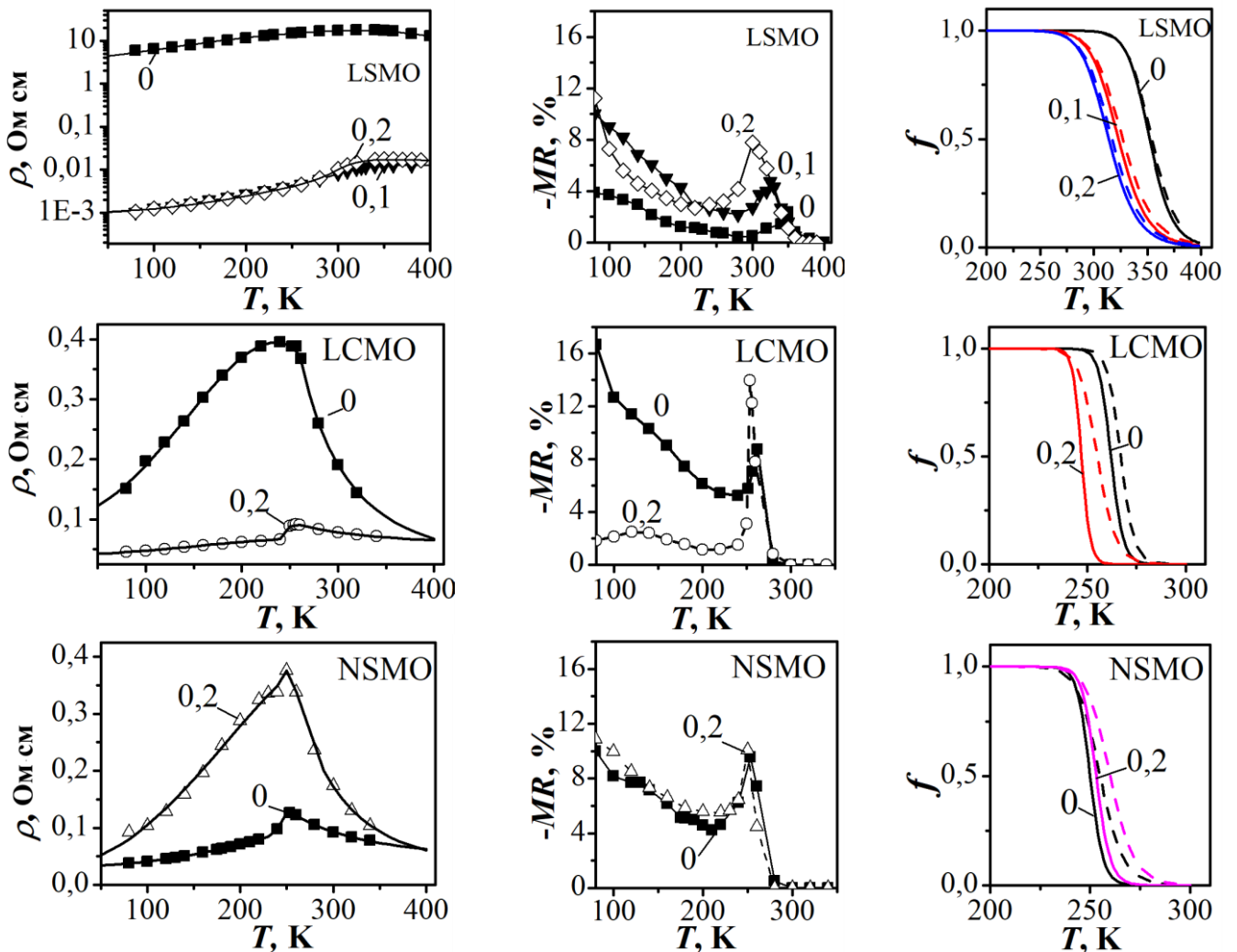


Рис. 8 - Температурні залежності питомого опору ρ , негативного магнітоопору MR в магнітному полі 5 кЕ, об'ємної частки феромагнітної фази f в нульовому магнітному полі (прямі ліній) і в полі 5 кЕ (пунктир) для керамічних манганітів LSMO, LCMO і NSMO, спечених при температурі 1450-1500 °С, з різним вмістом надлишкового марганцю (x).

Видно, що в залежності від x властивості суттєво відрізняються, особливо різниця проявляється у зразках з виявленою шаруватою субструктурою (розділ 4). В LSMO кераміці з надлишковим марганцем ($x=0,1$ і $0,2$) питомий опір на 4 порядки нижче в порівнянні зі зразком з $x=0$ і значення піка КМО в 2-3 рази більше (рис. 8). Зокрема збільшується площа області переходу, і температура піку зміщується в бік низьких температур майже на 50 K, але всі області переходу не зміщуються по температурі і є частиною один одного. Плавні переходи кривих залежностей $f(T)$ також вказує на магнітну неоднорідність кераміки, згідно з якими виявлено присутність кількох ФМ фаз з T_C близьких один до одного і розтягнуті по температурі в область низьких температур. Аналіз літератури і отриманих результатів показав, що така поведінка КМО ефекту пов'язана з субструктурою зерна і має іншу природу магнітоопору, наприклад, тунелювання крізь ізолюючі прошарки між субзернами, які відрізняються розміром і хімічним складом по вмісту Sr.

Аналогічні дослідження манганіту LCMO ($x=0$ і $0,2$) показали наступні результати. Зразок з $x=0,2$ демонструє менший в 4 рази питомий опір і пік КМО в 2 рази вищий в порівнянні з $x=0$. Особливу увагу звертає форма температурної кривої магнітоопору для LCMO з $x=0,2$, яка характерна для монокристалічних зразків, що також пов'язано з субструктурою, яка виникає при секторіально-зональному рості кристала (розділ 4). У NSMO з $x=0,2$ навпаки питомий опір в 2-3 рази вище опору для $x=0$, однак у обох зразків спостерігаються однакові піки КМО. Побудова кривих залежностей $f(T)$ і порівняльний аналіз з експериментальними кривими (розділ 4) показали, що для LCMO і NSMO кераміки (рис.8) наявність надлишкового марганцю ($x=0,2$) приводить до збільшення однорідності ФМ фази і більші значення величини ΔU_0 , які корелюють зі значенням піку КМО. Встановлено, що максимальні значення відповідає зразку LCMO з $x=0,2$ і складає $\Delta U_0=1,17$ eV і КМО - 13,97 %. Також варто відмітити, що всі результати отримані вперше і немає аналогів в вітчизняній і світовій літературі.

Для пояснення отриманих результатів була створена якісна модель каналів провідності в легованих керамічних манганітах в залежності від мікроструктури зерна (рис. 9).

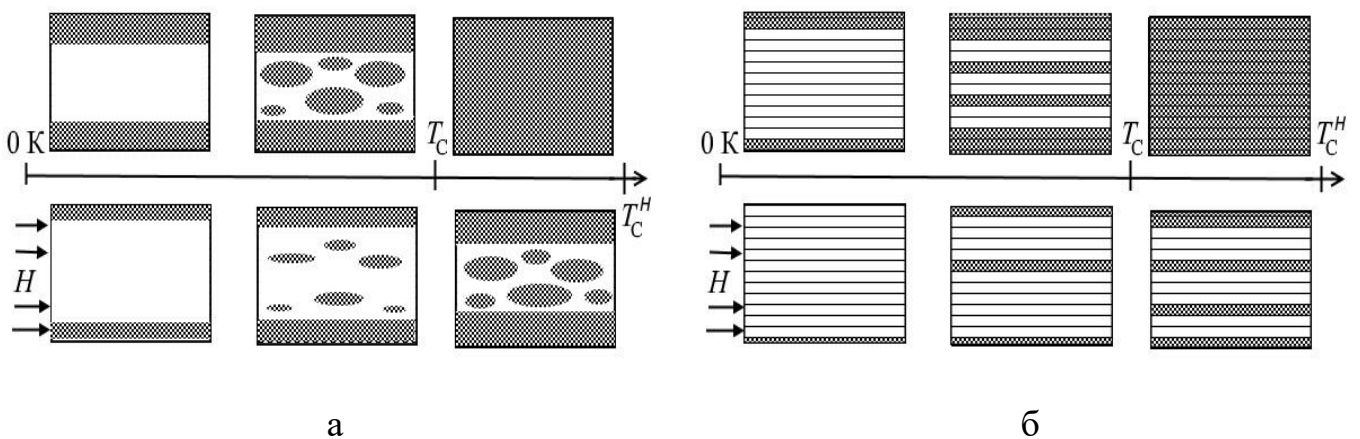


Рис. 9 – Ілюстрація якісної моделі «каналів» провідності та КМО ефекту в залежності від мікроструктури зерна: однорідною (а) і шаруватою (б). Світлі області відповідають ФМ провідній фазі, заштриховані – ПМ ізолюючі фази.

У випадку однорідної структури в зерні (рис. 9, 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» з низьким опором та зсуває T_C в область більш вищих температур. За рахунок цього «втримання» виникає КМО ефект. У випадку існування субструктури зерна (рис. 9, б) загальний канал розділяється на мережу 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 низькому питомому опору і високому показнику КМО ефекту. За даною моделлю пояснюється і сталість параметрів $\rho_0, \rho_2, \rho_{4,5}$ в кераміці з $x=0,2$, де з ростом зерна збільшується кількість доріжок в загальному каналі провідності.

Таким чином, показано зв'язок між мікроструктурою кераміки і її магнітотранспортними властивостями. Встановлено, що надлишковий марганець бере активну участь у формуванні мікроструктури кераміки, а саме - субструктури зерна, що сприяє зниженню питомого електроопору та збільшенню ефекту колосального магнітоопору.

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 одноступінчастий 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 °С спікання кристалітів не спостерігається в порівнянні з манганітами з $x=0,2$, де вже при температурі спікання 1000 °С 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 1450-1500 °С, 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 РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ 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. 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, Ю.Ф. Ревенко // Физика твердого тела. – 2012. - Т. 54, вып. 10. - С. 1878-1881.
4. 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).
5. 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 °C / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, А.В. Жебель, Ю.Ф. Ревенко // Физика твердого тела. – 2013. - Т.55, вып.12. - С. 2359-2361.
6. 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 1000–1450 °C / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, вып. 9 – С. 1822-1824.
7. 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.
8. 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.
9. 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 °C / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. - №7-8. - С. 3-6.
10. 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.

11. 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°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.

12. Акимов Г.Я. Спекание при температурах до 1500°C и формирование структуры и свойств $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0, 0,2$) / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий, З.Ф. Кравченко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. - №3. - С. 20-23.

13. 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.

14. 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 / Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, В.В. Бурховецкий, З.Ф. Кравченко // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. - № 4-5. - С. 23-25.

15. Прилипко С.Ю. Козрцитивная 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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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 / А.А. Новохацкая, С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко // Тезисы докладов IV Международной конференции «HighMatTech 2013», Киев, 7-11 октября 2013. - С. 247.

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.

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.

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.

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

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.

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.

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).

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

32. Новохацкая А.А. Использование избыточного марганца для создания структуры манганитовой керамики необходимой для катода керамических топливных ячеек / А.А. Новохацкая, Г.Я. Акимов // Сборник докладов Международной научной конференции «ФТТ-2016. Актуальные проблемы физики твердого тела», 22-25 ноября 2016. - Т.3. - С. 199-201.

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.

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.

АНОТАЦІЯ

Новохацька А.О. Вплив надлишкового марганцю на формування структури і магніторезистивні властивості нанорозмірних і керамічних 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. Вперше виявлено, що наявність надлишкового марганцю сприяє отриманню нанорозмірних манганітів з феромагнітним упорядкуванням в кристалітах з розмірами >10 нм, що у два рази менше в порівнянні з манганітами без надлишкового марганцю. За результатами дослідження мікроструктури керамічних манганітів, спечених в діапазоні температур 800-1500 °С, вперше встановлено, що в манганітах з надлишковим марганцем формування кераміки відбувається при температурі спікання 1000 °С. Виявлено, що наявність надлишкового марганцю призводить до зміни механізму росту зерна при температурах спікання вище 1000°С, у процесі якого формується шарувата субструктура зерна манганітової кераміки. Поява субструктури зерна супроводжується збереженням фазового складу манганітової фази, рівномірним розподілом легуючих елементів в зерні, що приводить до збільшенню феромагнітної однорідності матеріалу, зниженню питомого опору на 1-4 порядки і росту магніторезистивного ефекту у 2-3 рази в порівнянні з манганітами без надлишкового марганцю. Запропоновано якісну

модель каналів провідності в керамічних манганітах в залежності від структури зерна.

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

АННОТАЦИЯ

Новохацкая А.А. Влияние избыточного марганца на формирование структуры и магниторезистивных свойств легированных манганитов. - Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика твердого тела» (10 - Естественные науки). - Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертационная работа посвящена исследованию эволюции структуры и магнитотранспортных свойств наноразмерных порошковых и керамических легированных манганитов, обусловленных содержанием избыточного марганца и температурой спекания.

Впервые установлено, что наличие избыточного марганца позволяет получить однофазный материал с размерами кристаллитов в два раза меньше, чем в манганитах без избытка марганца. Показано что избыточный марганец дрейфует в поверхностный слой и затрудняет движение к поверхности легированных катионов, способствует их равномерному распределению в объеме и приводит к ферромагнитному упорядочению в кристаллитах манганита размером >10 нм.

Проведено исследование эволюции микроструктуры манганитовой керамики без и с избыточным марганцем после спекания в диапазоне температур 800-1500 °С и ее влияние на магнитотранспортные свойства. Выявлено, что присутствие избыточного марганца в легированных манганитах способствует формированию керамики уже при температуре спекания 1000 °С, и дальнейшее увеличение температуры спекания сопровождается равномерным ростом зерна манганита с выделением избыточного марганца на границах керамики в виде отдельной фазы. В легированных керамических манганитах с избыточным марганцем впервые обнаружена слоистая субструктура зерна. Установлено, что наличие избыточного марганца приводит к изменению механизма роста зерна при температурах спекания выше 1000 °С, в процессе которого формируется слоистая субструктура зерна манганитовой керамики.

Результаты исследования магнитных свойств показали, что формирование слоистой субструктуры зерна приводит к увеличению ферромагнитной однородности материала и сужению области фазового перехода по температуре за счет равномерного распределения легирующих элементов в слоях зерна, стабилизации процессов релаксации носителей заряда, которое отражается в снижении удельного сопротивления на 1-4 порядки и повышении эффекта колоссального магнетосопротивления в 2-3 раза по сравнению с манганитами без избыточного марганца. Для объяснения полученных результатов предложено

качественную модель каналов проводимости в легированных керамических манганитах в зависимости от структуры зерна.

Ключевые слова: манганиты, перовскит, температура спекания, размер зерна, колоссально магнитосопротивление, микроструктура, температура Кюри, магниторезистивность.

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. It is found for the first time that the presence of excess manganese promotes the production of nanosized manganites with ferromagnetic ordering in crystallites with dimensions > 10 nm, which is half the size of manganites without excess manganese. According to the results of a study of the microstructure of ceramic manganites sintered in the temperature range 800-1500 °C, it is established that in manganites with excess manganese the formation of ceramics occurs at a sintering temperature of 1000 °C. It is found that the presence of excess manganese leads to a change in the mechanism of grain growth at sintering temperatures above 1000 °C, during which a layered substructure of the grain of manganite ceramics is formed. The appearance of the grain substructure is accompanied by the conservation of the phase composition of the manganite phase, the uniform distribution of the doped elements in the grain. This leads to an increase in the ferromagnetic homogeneity of the material, a decrease in the resistivity by 1 - 4 order, and a growth in the magnetoresistive effect by 2-3 times in comparison with manganites without excess manganese. A qualitative model of conduction channels in ceramic manganites is proposed depending on the grain structure.

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