

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені О. О. ГАЛКІНА**

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б. І. ВЄРКІНА**

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Ледєнєв Микита Олексійович

УДК 537.621, 537.226.1, 544.022.342.2, 548.736.442.6

**ДИСЕРТАЦІЯ
«МАГНІТОТРАНСПОРТНІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ СКЛАДІВ ВІСМУТ-ВМІЩУЮЧИХ
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МАНГАНІТІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТУ»**

01.04.07 – фізика твердого тіла

104 – Фізика та астрономія

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

Науковий керівник:
Пашенко Олексій Валентинович,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

Харків – 2018

АНОТАЦІЯ

Ледєнєв М. О. Магнітотранспортні та діелектричні властивості нестехіометричних складів вісмут-вміщуючих рідкісноземельних манганітів зі структурою перовскіту. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (104 – Фізика та астрономія). – Донецький фізико-технічний інститут імені О. О. Галкіна НАН України, Київ. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2018.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей впливу складу та дефектності структури на фазові переходи, структурні, магнітні, резистивні, магніторезистивні, магніторезонансні та діелектричні властивості нестехіометричних складів рідкісноземельних перовскітів із ізовалентним заміщенням А-катиона, із неізовалентним заміщенням А-катиона та із заміщенням надстехіометричного марганцю 3d-іонами перехідних металів.

У вступі обґрунтовано актуальність вибору теми дисертації та її зв'язок із науковими програмами, визначено мету, завдання та методи досліджень, сформульовані наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача, представлені дані апробації результатів дисертації, а також вказано її структуру та обсяг.

У першому розділі «Дефектність структури та властивості рідкісноземельних манганітів і феритів вісмуту зі структурою перовскіту (огляд літератури)» проведено комплексний аналіз структурних, транспортних, магнітних і діелектричних властивостей металооксидів зі структурою перовскіту.

У другому розділі «Способи отримання та методи дослідження зразків» описано методики приготування керамічних зразків та експериментальні методи їх дослідження.

Полікристалічні зразки рідкісноземельних манганітів із ізовалентним заміщенням А-катиона $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$,

$\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} і Eu^{3+}), із неізовалентним заміщенням А-катіона $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$, $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ та із заміщенням надстехіометричного марганцю 3d-іонами $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($B = \text{Cr}$, Fe , Co і Ni) було отримано одно- або двостадійним твердофазним синтезом при температурі $t_{\text{син}} = 800 - 1000$ °C (18 – 20 год) із подальшим їх відпалом при температурі $t_{\text{сп}} = 980 - 1500$ °C (20 – 3.5 год) у режимі повільного нагрівання та охолодження в повітрі.

Однофазні склади мультифероїку фериту вісмуту $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ було синтезовано вдосконаленим експрес-методом швидкого рідкого спікання при температурі $t_{\text{сп}} = 830 - 880$ °C (8 хв) у режимі швидкого нагрівання та охолодження в повітрі. Склади з концентрацією $x = 0.1$, 0.15 і 0.2 зазнавали додаткового синтезуючого відпалу при $t_{\text{сп}} = 700$ °C (18 год) для зняття мікронапруг і вивчення впливу дефектності структури на їхні структурні та діелектричні властивості.

Рентгеноструктурним, термогравіметричним, чотириконтактним резистивним, магнітними, ЯМР ^{55}Mn , магніторезистивним, йодометричного титрування, скануючої електронної мікроскопії та діелектричної спектроскопії методами досліджено структуру, її дефектність і функціональні властивості рідкісноземельних перовскітів.

Вперше для всіх отриманих складів експериментально було визначено дефектні молярні формули реальної перовскітової структури. Встановлено, що реальна структура містить точкові дефекти вакансійного типу, як у катіонній, так і в аніонній підґратці. Для визначення середньої валентності іонів марганцю та знаходження дефектних молярних формул було використано новий підхід, заснований на можливості використання не тільки ЯМР ^{55}Mn даних, але й результатів йодометричного титрування.

У третьому розділі «Вплив ізовалентного заміщення в А-підґратці на дефектність структури та функціональні властивості рідкісноземельних

перовскітів» досліджено структуру та властивості рідкісноземельних манганітів і вісмут-вміщуючих феритів при ізовалентному заміщенні A -катіона.

Показано, що в однофазних нестехіометричних рідкісноземельних манганітах $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ при ізовалентному заміщенні A -катіона спостерігається слабка зміна об'єму елементарної комірки при структурному переході від орторомбічного O' ($x = 0 - 0.2$) до псевдокубічного O^* ($x = 0.4 - 0.6$) типу її спотворення. Зменшення температур фазових переходів «метал-напівпровідник» T_{ms} і «феро-парамагнетик» T_{C} , а також підвищення питомого опору ρ та магніторезистивного ефекту MR при температурі близької до температури Кюрі обумовлено підвищенням дефектності структури D вакансійного типу.

Згідно з рентгеноструктурними даними в однофазних зразках $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ зі зростанням порядкового номера рідкісноземельного елемента Ln спостерігається зменшення параметра ґратки a в результаті ефекту $4f$ -стиснення з виникненням структурного переходу від ромбоєдрично $R\bar{3}c$ спотвореної перовскітової структури для $Ln = \text{La}, \text{Pr}$ до її псевдокубічного O^* типу для $Ln = \text{Nd}, \text{Sm}$ і Eu . Збільшення опору ρ та зменшення температур T_{ms} і T_{C} при ізовалентному заміщенні A -катіона лантаноїдами $Ln = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ і Eu^{3+} в $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ обумовлено збільшенням дефектності D у результаті не тільки підвищення температури $t_{\text{сп}}$, а й зменшення розміру Ln .

Вперше встановлено, що реальна перовскітова структура мультифероїка $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ є дефектною та містить різновалентні іони заліза Fe^{2+} і Fe^{3+} . Згідно з рентгеноструктурними даними всі зразки мають ромбоєдричний $R3c$ тип спотворення структури, параметри ґратки якої зменшуються при ізовалентному заміщенні Bi^{3+} іонами La^{3+} . На основі удосконаленої експрес-методики швидкого рідкого спікання було отримано однофазні Bi -вміщуючі перовскіти з високими значеннями відносної діелектричної проникності ϵ' . При кімнатній температурі всі зразки мають аномально великі значення $\epsilon' \sim 10^5$ та високі втрати $\text{tg}\delta \sim 1.5$ на частоті $F = 1$ Гц, значення яких зменшуються до $\epsilon' \approx 7.0 - 34.5$ і $\text{tg}\delta \approx 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ у НВЧ діапазоні $F = 8 - 12$ Гц.

У четвертому розділі «Вплив неізовалентного заміщення в А-підгратці та надстехіометричного марганцю на дефектність структури, магнітні та діелектричні властивості рідкісноземельних манганітів» вивчено структуру, її дефектність і властивості манганітів із надстехіометричним марганцем при неізовалентному заміщенні А-катіона.

Показано, що збільшення параметра a перовскітової структури манганітів $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ із ромбоєдричним $R\bar{3}c$ типом симетрії та $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ із кубічним типом симетрії відбувається в результаті неізовалентного заміщення А-катіона більшими за розміром іонами Ag^+ і K^+ . Вперше встановлено, що поліпшення магнітних і провідних властивостей у рідкісноземельних манганітах при неізовалентному заміщенні А-катіона іонами Ag^+ і K^+ обмежено діапазоном концентрацій x до 20%. Подальше збільшення x призводить до слабкої зміни магнітотранспортних властивостей, що пов'язано з впливом дефектності D на властивості рідкісноземельних манганітів.

Показано, що збільшення магнітоопору для манганіту $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ та відносної діелектричної проникності ϵ' в НВЧ діапазоні для складів $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ і $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ обумовлено підвищенням концентрації надстехіометричного марганцю. Найбільше збільшення MR у ~ 5 разів без зниження температури Кюрі T_C спостерігається для найбільш дефектних складів $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ із надстехіометричним марганцем при збереженні їхньої структурної однофазності.

У п'ятому розділі «Вплив заміщень марганцю 3d-іонами на дефектність структури та функціональні властивості вісмут-вміщуючих рідкісноземельних манганітів» встановлено закономірності впливу заміщень надстехіометричного марганцю 3d-іонами на структуру, її дефектність і функціональні властивості вісмут-вміщуючих рідкісноземельних манганітів.

Вперше визначено склад $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ з оптимальною концентрацією вісмуту, що володіє найбільшою величиною намагніченості M та магніторезистивного ефекту при температурі близької до температури Кюрі. Встановлено, що заміщення В-катіонів марганцю 3d-іонами у Ві-вміщуючих

манганітах $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ із $B = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ і Ni не впливає на тип спотворення та параметри ґратки ромбоєдричної $R\bar{3}c$ структури. Заміщення марганцю $3d$ -іонами призводить до збільшення опору ρ , зниження температур T_{ms} і T_{C} , зменшення MR і збільшення температурного діапазону магнітного фазового розшарування. У наближенні моделі полярону малого радіуса пораховано константу електрон-фононої взаємодії $5 < \gamma_{\text{ph}} < 8$ для складів із $x = 0, 0.2$ і 0.3 . Високі значення константи $\gamma_{\text{ph}} > 4$ свідчать про часткову локалізацію e_g -електронів марганцю. Вперше встановлено, що найбільш сильний вплив на зміну функціональних властивостей надають іони заліза, для яких константа γ_{ph} приймає максимальні значення.

Узагальненим результатом проведених експериментальних досліджень є побудовані фазові діаграми магнітного та провідного станів, що дозволяють визначати склад рідкісноземельного манганіту з контрольованою дефектністю структури та заданими функціональними властивостями.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає в наступному:

- 1) визначено склади рідкісноземельних манганітів $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ із концентрацією $x \geq 0.2$, що представляють інтерес їхнього практичного застосування в якості матеріалів для покриття резонаторів у НВЧ техніці;
- 2) визначено склад $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ і оптимальні умови отримання однофазних мультифероїків фериту вісмуту з високими значеннями діелектричної проникності в діапазоні кімнатних температур;
- 3) отримано та досліджено склад рідкісноземельного манганіту $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ з оптимальною концентрацією вісмуту, який має найбільші значення магніторезистивного ефекту та намагніченості при температурі близької до температури Кюрі.

Ключові слова: структура перовскіту, манганіти, дефектність структури, мультифероїки, питомий опір, магнітне впорядкування, ЯМР ^{55}Mn , магнітоопір, діелектрична проникність, електрон-фононний зв'язок.

ABSTRACT

Liedienov M. O. Magnetotransport and dielectric properties of nonstoichiometric compositions of bismuth-containing rare-earth manganites with perovskite structure. – Manuscript of the qualification scientific work.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics (PhD) by speciality 01.04.07 – “Solid state physics” (104 – Physics and astronomy). – Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O. O. Galkin, NAS of Ukraine, Kyiv. – B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2018.

The thesis is devoted to establishing regularities in the effect of composition and defect structure on phase transitions, structural, magnetic, resistance, magnetoresistance, magnetoresonance and dielectric properties of nonstoichiometric compositions of rare-earth perovskites with isovalent and nonisovalent substitution of A-cation as well as with replacement of superstoichiometric manganese by 3d-ions of transition metals.

In the introduction, the topicality of the selected theme of dissertation and its connection with scientific programs are substantiated, the purpose, tasks and methods of researches are determined, the scientific novelty and practical significance of the obtained results are formulated, the personal contribution of the applicant is noted, the approbation results of dissertation are presented, the structure and volume of dissertation are indicated.

In the first section “Defect structure and properties of rare-earth manganites and bismuth ferrites with a perovskite structure (review of literature)”, the complex analysis of structural, transport, magnetic, and dielectric properties of metal oxides with a perovskite structure is carried out.

In the second section “Approaches for preparation of samples and methods for their investigation”, the ways for obtaining ceramic samples and experimental methods for their research are described.

Polycrystalline samples of rare-earth manganites with isovalent substitution of A-cation $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$,

$\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$), with nonisovalent substitution of A-cation $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$, $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$, and with substitution of superstoichiometric manganese for 3d-ions $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($B = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) were obtained by one- or two-stage solid-state reaction synthesis at a temperature of $t_{\text{synth}} = 800 - 1000$ °C (18 – 20 h) with subsequent annealing at a temperature of $t_{\text{ann}} = 980 - 1500$ °C (20 – 3.5 h) during the slow heating and cooling samples in the air.

Single-phase compositions of bismuth ferrite $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ multiferroics were obtained by an improved rapid-liquid phase sintering method at a temperature of $t_{\text{ann}} = 830 - 880$ °C (8 min) during the rapid heating and cooling samples in the air. The compositions with a concentration of $x = 0.1, 0.15$ and 0.2 were additionally synthesized at $t_{\text{synth}} = 700$ °C (18 h) to remove the microstrains and study the effect of defect structure on their structural and dielectric properties.

Structure, its defectiveness, and functional properties of rare-earth perovskites were studied by X-ray diffraction, thermogravimetric, four-probe resistance, magnetic, ^{55}Mn NMR, magnetoresistance, iodometric titration, scanning electron microscopy, and dielectric spectroscopy methods.

For the first time, the defect molar formulas of a real perovskite structure for all obtained compositions have been determined experimentally. It was established that the real structure contains point defects of the vacancy type, both in the cation and anion sublattices. To determine the average valence of manganese ions and to find defect molar formulas, a new approach has been used. It is based on the possibility of using not only ^{55}Mn NMR data, but also the results of iodometric titration.

In the third section “Influence of isovalent substitution in A-sublattice on defect structure and functional properties of rare-earth perovskites”, the structure and properties of rare-earth manganites and bismuth-containing ferrites in course of the isovalent substitution of A-cation are studied.

It is shown that a slight change in volume of the unit cell in course of the structural transition from orthorhombic O' ($x = 0 - 0.2$) to pseudocubic O^* ($x = 0.4 - 0.6$) type of its distortion is observed in single-phase nonstoichiometric rare-earth

$\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ manganites with isovalent substitution of A-cation. The decrease in the phase transition temperatures of “metal-semiconductor” (T_{ms}) and “ferro-paramagnetic” (T_{C}) as well as the increase in resistivity (ρ) and magnetoresistance effect (MR) near the Curie temperature are caused by increasing the structure defects (D) of the vacancy type.

According to X-ray diffraction data, in single-phase $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ samples, a lattice parameter (a) decreases with increase in the number of rare-earth Ln element as a result of $4f$ -compression effect with an appearance of structural transition from a rhombohedral $R\bar{3}c$ distorted perovskite structure for $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ to its pseudocubic O^* type for $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ and Eu . An increase in the resistivity ρ and a decrease in the temperatures of T_{ms} and T_{C} in course of the isovalent substitution of A-cation for $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ and Eu^{3+} lanthanides in $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ are due to increasing defectiveness D as a result of not only an increase in the temperature of t_{ann} , but also a decrease in the size of Ln .

For the first time, it has been established that the real perovskite structure of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ multiferroics is defect and contains variable valence of iron Fe^{2+} and Fe^{3+} ions. According to X-ray diffraction data, all samples have a rhombohedral $R3c$ type of distortion with decreasing lattice parameters in course of the isovalent substitution of Bi^{3+} for La^{3+} ions. On the basis of the improved rapid-liquid phase sintering method, single-phase Bi-containing perovskites with high values of a relative dielectric permittivity (ϵ') were obtained. At room temperature, all samples have anomalously great values of $\epsilon' \sim 10^5$ and high losses of $\tan\delta \sim 1.5$ at a frequency of $F = 1$ Hz, the values of which decrease to $\epsilon' \approx 7.0 - 34.5$ and $\tan\delta \approx 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ within UHF range of $F = 8 - 12$ GHz.

In the fourth section “Influence of nonisovalent substitution in A-sublattice and superstoichiometric manganese on defect structure, magnetic and dielectric properties of rare-earth manganites”, the structure, its defectiveness and properties of manganites with superstoichiometric manganese in course of the nonisovalent substitution of A-cation are studied.

It is shown that an increase in the parameter a of the perovskite structure of $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ manganites with a rhombohedral $R\bar{3}c$ type of symmetry and $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ manganites with a cubic type of symmetry is a result of the nonisovalent replacement of A-cation by larger Ag^+ and K^+ ions. For the first time, it has been established that an improvement of magnetic and conductive properties in rare-earth manganites in course of the nonisovalent replacement of A-cation by Ag^+ and K^+ ions is limited to a concentration range of x up to 20%. A subsequent increase in x leads to a slight change in the magnetotransport properties, which is connected to the effect of defectiveness D on the properties of rare-earth manganites.

It is shown that an increase in the magnetoresistance for $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ manganites and relative dielectric permittivity ε' within UHF range for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ compositions is due to an increase in the concentration of superstoichiometric manganese. The highest increase in MR is about 5 times without decreasing the Curie temperature T_C for the most defect $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ compositions with superstoichiometric manganese, while saving their single-phase structure.

In the fifth section “Influence of manganese substitutions for 3d-ions on defect structure and functional properties of bismuth-containing rare-earth manganites”, the regularities in the effect of superstoichiometric manganese replacements by 3d-ions on the structure, its defectiveness and functional properties of bismuth-containing rare-earth manganites are established.

For the first time, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ composition with an optimal bismuth concentration, which has the highest values of magnetization (M) and magnetoresistance effect near the Curie temperature, has been determined. It was established that the replacement of manganese B-cations by 3d-ions in Bi-containing $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ manganites with $B = \text{Cr, Fe, Co}$ and Ni does not effect the type of distortion and lattice parameters of rhombohedral $R\bar{3}c$ structure. The replacement of manganese by 3d-ions leads to an increase in resistivity ρ , a decrease in the temperatures of T_{ms} and T_C , a decrease in MR and an increase in the temperature range of magnetic phase separation. In the approximation of small-radius polaron

model, the electron-phonon interaction constant is calculated to be $5 < \gamma_{\text{ph}} < 8$ for compositions with $x = 0, 0.2$ and 0.3 . The high values of the constant $\gamma_{\text{ph}} > 4$ indicate a partial localization of e_g -electrons of manganese. For the first time, it has been established that iron ions have the strongest effect on the change of functional properties, for which the constant γ_{ph} has the highest values.

The summary result of the carried out experimental studies is the constructed phase diagrams of magnetic and conductive states which allow to determine the composition of rare-earth manganite with the controlled defect structure and selected functional properties.

The practical significance of the thesis is as follows: i) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ manganites with a concentration $x \geq 0.2$ have been determined for their practical application as materials for coatings of resonators for UHF technique; ii) $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ composition and optimal conditions for obtaining single-phase bismuth ferrite multiferroics with high values of dielectric permittivity in the range of room temperatures have been determined; iii) rare-earth $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ manganite with the optimal bismuth concentration, which has the highest values of magnetoresistance effect and magnetization near the Curie temperature, has been obtained and studied.

Keywords: perovskite structure, manganites, defect structure, multiferroics, resistivity, magnetic ordering, ^{55}Mn NMR, magnetoresistance, dielectric permittivity, electron-phonon coupling.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Pashchenko A.V. Influence of structure defects on functional properties of magnetoresistance $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ceramics / A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, Yu.S. Prylipko, **N.A. Ledenev**, G.G. Levchenko, V.P. Dyakonov, H. Szymczak // Acta Materialia. – 2014. – V. 70. – P. 218–227.
2. Пащенко А.В. Структурная и магнитная неоднородность, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, Н.Г. Кисель, В.И. Каменев, А.Г. Сильчева, **Н.А. Леденев**, В.В. Бурховецкий, Г.Г. Левченко // ФТТ. – 2014. – Т. 56, № 5. – С. 921–930.
3. Пащенко А.В. Структура, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$) / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.С. Мазур, В.Я. Сычева, В.В. Бурховецкий, Н.Г. Кисель, А.Г. Сильчева, **Н.А. Леденёв** // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 8. – С. 922–930.
4. Пащенко А.В. Структура, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn , резистивные и магнитные свойства композиционной керамики $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, А.Г. Сильчева, **Н.А. Леденев** // ФТВД. – 2015. – Т. 25, № 3 – 4. – С. 60–73.
5. Pashchenko A.V. The role of structural and magnetic inhomogeneities in the formation of magneto-transport properties of the $\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, A.S. Mazur, V.V. Burchovetskii, V.A. Turchenko, **N.A. Liedienov**, V.G. Pitsyuga, G.G. Levchenko, V.P. Dyakonov, H. Szymczak // J. Magn. Magn. Mater. – 2016. – V. 416. – P. 457–465.

6. **Леденев Н.А.** Дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезонансные и магнитотранспортные свойства керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / **Н.А. Леденев**, А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.С. Мазур, В.Я. Сычева, В.И. Каменев, Г.Г. Левченко // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 12. – С. 1406–1418.
7. Пащенко А.В. Роль дефектности структуры в формировании магнитотранспортных свойств редкоземельных манганитов со структурой перовскита / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, Ю.Ф. Ревенко, А.С. Мазур, В.Я. Сычева, **Н.А. Леденёв**, В.Г. Пицюга, Г.Г. Левченко // ЖЭТФ. – 2017. – Т. 151, № 1. – С. 116–131.
8. Pashchenko A.V. Structure, phase transitions, ^{55}Mn NMR, magnetic and magnetotransport properties of the magnetoresistance $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, **N.A. Liedienov**, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, N.E. Pismenova, V.V. Burhovetskii, V.Y. Sycheva, A.V. Voznyak, G.G. Levchenko, V.P. Dyakonov, H. Szymczak // J. Alloys Compd. – 2017. – V. 709. – P. 779–788.
9. **Леденев Н.А.** Влияние ионов K^+ и сверхстехиометрического марганца на дефектность структуры, магнитотранспортные и диэлектрические свойства магниторезистивной керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ / **Н.А. Леденев**, А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Д.Д. Татарчук, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.В. Бурховецкий, В.Я. Сычева, А.Г. Сильчева, Ю.В. Диденко, Г.Г. Левченко // ФНТ. – 2017. – Т. 43, № 9. – С. 1342–1353.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

10. **Леденёв Н.А.** Влияние магнитной и структурной неоднородностей на формирование спектра ЯМР в магниторезистивной керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.4$) / **Н.А. Леденёв**, А.С. Мазур // 21-ая международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014», 8 апреля 2014: тезисы доклада. – Москва, 2014. – С. 295–297.

11. Пащенко А.В. Дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезонансные и магнитотранспортные свойства $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.С. Мазур, **Н.А. Леденёв**, В.Я. Сычева, Н.Г. Кисель, Г.Г. Левченко // 18-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-18, 5-10 сентября 2015: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2015. – С. 197–200.
12. Пащенко А.В. Наноструктурная кластеризация, фазовые переходы и магниторезистивные свойства магнитоупорядоченного состояния керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, **Н.А. Леденёв**, В.Я. Сычева, В.В. Бурховецкий // 18-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-18, 10-15 сентября 2015: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2015. – С. 210–214.
13. Pashchenko A.V. The influence of bismuth on structural, resistive, magnetic, magnetoresonance and magnetoresistance properties of bismuth-containing $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ manganite with a perovskite structure / A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, A.S. Mazur, V.A. Turchenko, V.V. Burchovetski, V.Ya. Sycheva, **M.O. Liedienov** // E-MRS 2015. Fall Meeting, 14th-18th September, 2015: book of abstracts. – Warsaw (Poland), 2015. – P. 10.
14. Pashchenko A.V. Structure Imperfection and Dielectric Properties of Single-Phase Multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / A.V. Pashchenko, D.D. Tatarchuk, **N.A. Liedienov**, V.V. Burchovetski, V.K. Prokopenko, V.Ya. Sycheva, N.E. Pismenova, Y.V. Didenko, G.G. Levchenko // 2016 IEEE 36th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), April 19-21, 2016: book of abstracts. – Kyiv, Ukraine, 2016. – P. 107–109.
15. Pashchenko A. Composition, structure and dielectric properties of multifunctional single-phase $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ceramics / A. Pashchenko, D. Tatarchuk, **N. Liedienov**, A. Gudimenko, V. Burchovetskii, Y. Didenko, V. Prokopenko, V. Kladko,

- G. Levchenko // 5th World Congress on Materials Science and Engineering, June 13-15, 2016: book of abstracts. – Alicante, Spain, 2016. – P. 103.
16. **Liedienov N.A.** Structural, magnetic, ⁵⁵Mn NMR and magnetotransport properties of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ composite ceramics / **N.A. Liedienov**, A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, A.G. Sil'cheva // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2016), 24-27 August 2016: book of abstracts.– Lviv, Ukraine, 2016. – P. 149.
17. Пащенко А.В. Природа магнитного фазового расслоения в редкоземельных манганитах $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ с колоссальным магниторезистивным эффектом / А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.Я. Сычева, **Н.А. Леденёв** // 19-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-19, 5-10 сентября 2016: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2016. – С. 176–179.
18. Пащенко А.В. Дефектность наноструктуры, фазовые переходы и магниторезистивные свойства допированных манганит-лантановых перовскитов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, Н.Г. Кисель, В.В. Бурховецкий, В.Я. Сычева, А.Г. Сильчева, **Н.А. Леденёв** // 19-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-19, Ростов-на-Дону, 10-15 сентября 2016: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2016. – С. 172–176.
19. Pashchenko A.V. Influence superstoichiometric manganese on phase composition, magnetic and dielectric properties of the $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ceramics / A.V. Pashchenko, D.D. Tatarchuk, **N.A. Liedienov**, V.K. Prokopenko, V.K. Prilipko, Y.V. Didenko, V.V. Burchovetskii, A.I. Gudimenko, V.P. Kladko, V.Ya. Sycheva, V.A. Pashchenko, E.N. Khatsko, V.P. Dyakonov // E-MRS 2016. Fall Meeting, 19th-22th September, 2016: book of abstracts.– Warsaw (Poland), 2016. – P. 28.
20. Пащенко А.В. Дефектность структуры и ее влияние на магнитные и магнитотранспортные свойства магниторезистивной керамики $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко,

- В.К. Прокопенко, Н.Е. Письменова, В.В. Бурховецкий, В.Я. Сычева, **Н.А. Леденёв** // «Актуальные проблемы физики твердого тела», 22-25 ноября 2016: тезисы доклада. – Минск, Беларусь, 2016. – С. 198–200.
21. Пашченко А.В. Влияние сверхстехиометрического марганца на структурные, магнитные и диэлектрические свойства наноструктурированных прессовок $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ / А.В. Пашченко, Д.Д. Татарчук, **Н.А. Леденёв**, В.К. Прокопенко, Ю.В. Диденко, В.В. Бурховецкий, А.И. Гудименко, Н.Н. Кулик, А.В. Боднарук, В.Я. Сычева // Наноструктурные материалы-2016 НАНО-2016, 22-25 ноября 2016: тезисы доклада. - Минск, Беларусь, 2016. – С. 311–313.
22. **Liedienov N.** High hydrostatic pressure effect on functional properties of nanopowder $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ compacts with various dispersion / **N. Liedienov**, A. Pashchenko, V. Pashchenko, D. Tatarchuk, Yu. Prilipko, Y. Didenko, V. Turchenko, V. Prokopenko, A. Voznyak, I. Fesykh // 2017 IEEE 37th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), April 18-20, 2017: book of abstracts. – Kyiv, Ukraine, 2017. – P. 71–74.
23. **Liedienov N.** Nanostructural clustering in the bulk magnetoresistance $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / **N. Liedienov**, A. Pashchenko, V. Prokopenko // The International Summer School «Nanotechnology: from fundamental research to innovations», 19-26 August, 2017: book of abstracts. – Lviv, 2017. – P. 63.
24. **Liedienov N.A.** Nanostructural clustering, structure defects and magnetic properties of the magnetoresistance $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / **N.A. Liedienov**, A.V. Pashchenko, V.K. Prokopenko, V.V. Burhovetskii, V.P. Kladko, A.I. Gudimenko, D.D. Tatarchuk, Y.V. Didenko, I.V. Fesykh, S.A. Nedil'ko // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2017), 23-26 August 2017: book of abstracts. – Chernivtsi, 2017. – P. 494.
25. Pashchenko A.V. Influence of Annealing Temperature on Defectiveness and Functional Properties of the $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Multiferroics / A.V. Pashchenko, **N.A. Liedienov**, V.K. Prokopenko, V.P. Kladko, A.I. Gudimenko, D.D. Tatarchuk, Y.V. Didenko, A.T. Kozakov, I.V. Fesykh, S.A. Nedil'ko // 19th International

conference-school on advanced materials and technologies 2017, 27-31 August 2017: book of abstracts. – Palanga, Lithuania, 2017. – P. 93.

26. **Леденёв Н.А.** Влияние железа на дефектность структуры, фазовые переходы, магнитотранспортные и диэлектрические свойства Bi -содержащих редкоземельных манганитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ / **Н.А. Леденёв**, А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий, Д.Д. Татарчук, Ю.В. Диденко, А.И. Гудименко, В.П. Кладько, И.И. Макоед, А.С. Пилипчук // 20-й Юбилейный Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-20, 5-10 сентября 2017: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2017. – С. 149–152.
27. **Леденёв Н.А.** Влияние никеля на дефектность структуры, фазовые переходы, магнитотранспортные и диэлектрические свойства Bi -содержащих редкоземельных манганитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ / **Н.А. Леденёв**, А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий, Д.Д. Татарчук, Ю.В. Диденко, А.И. Гудименко, В.П. Кладько, В.Г. Пицюга, Е.И. Мацецка, А.С. Пилипчук // 20-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-20, 10-15 сентября 2017: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2017. – С. 141–144.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	21
ВСТУП	23
РОЗДІЛ 1. ДЕФЕКТНІСТЬ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МАНГАНІТІВ І ФЕРИТІВ ВІСМУТУ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТУ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	32
1.1. Структура перовскіту та основні типи спотворень	32
1.2. Роль дефектності структури у формуванні властивостей.....	39
1.3. Магнітні властивості та модель подвійного обміну.....	44
1.4. Транспортні властивості та модель полярону малого радіуса	48
1.5. Діелектричні властивості	52
1.6. Неоднорідність фазового стану	55
1.7. Висновки до першого розділу.....	62
РОЗДІЛ 2. СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ	63
2.1. Способи отримання керамічних зразків	63
2.1.1. Метод твердофазного синтезу.....	63
2.1.2. Метод швидкого рідкого спікання.....	64
2.2. Методи визначення структури та її дефектності	66
2.2.1. Рентгеноструктурний метод	66
2.2.2. Термогравіметричний метод	67
2.2.3. Метод йодометричного титрування.....	67
2.2.4. Метод скануючої електронної мікроскопії	69
2.3. Магнітні методи	69
2.3.1. Метод диференціальної магнітної сприйнятливості.....	69
2.3.2. Вібраційний метод вимірювання намагніченості.....	71
2.4. Двохімпульсний метод Хана ЯМР ⁵⁵ Mn.....	72
2.5. Метод діелектричної спектроскопії	73
2.6. Резистивний і магніторезистивний методи	75
2.7. Висновки до другого розділу	76

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ В А-ПІДГРАТЦІ НА ДЕФЕКТНІСТЬ СТРУКТУРИ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ПЕРОВСКІТІВ 77

3.1. Структура та властивості $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$	77
3.1.1. Структурні властивості	78
3.1.2. Транспортні властивості	79
3.1.3. Магнітні властивості та ЯМР ^{55}Mn	81
3.1.4. Магніторезистивні властивості та фазова діаграма	84
3.2. Структура та властивості $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$	86
3.2.1. Структурні властивості	86
3.2.2. Транспортні властивості	91
3.2.3. Магнітні властивості та ЯМР ^{55}Mn	93
3.2.4. Магніторезистивні властивості та фазова діаграма	97
3.3. Структура та властивості $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	101
3.3.1. Структурні та мікроструктурні властивості	101
3.3.2. Діелектричні властивості	105
3.4. Висновки до третього розділу	108

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ НЕІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ В А-ПІДГРАТЦІ ТА НАДСТЕХІОМЕТРИЧНОГО МАРГАНЦЮ НА ДЕФЕКТНІСТЬ СТРУКТУРИ, МАГНІТНІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МАНГАНІТІВ..... 110

4.1. Структура та властивості $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$	110
4.1.1. Структурні властивості	111
4.1.2. Транспортні властивості	116
4.1.3. Магнітні властивості та ЯМР ^{55}Mn	116
4.1.4. Магніторезистивні властивості, мікроструктура та фазова діаграма ...	120
4.2. Структура та властивості $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$	123
4.2.1. Структурні властивості	123
4.2.2. Електричні та діелектричні властивості.....	126
4.2.3. Магнітні властивості	129

4.2.4. Магніторезистивні властивості, мікроструктура та фазова діаграма ...	132
4.3. Висновки до четвертого розділу.....	134
РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ЗАМІЩЕНЬ МАРГАНЦЮ 3d-ІОНАМИ НА ДЕФЕКТНІСТЬ СТРУКТУРИ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ВІСМУТ-ВМІЩУЮЧИХ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МАНГАНІТІВ.....	137
5.1. Структура та властивості базового складу $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$	138
5.2. Структура та властивості $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$	140
5.2.1. Структурні властивості	140
5.2.2. Транспортні та діелектричні властивості.....	142
5.2.3. Магніторезистивні властивості та мікроструктура.....	145
5.2.4. Магнітні властивості та фазова діаграма	147
5.3. Структура та властивості $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$	149
5.3.1. Структурні властивості	150
5.3.2. Транспортні та діелектричні властивості.....	152
5.3.3. Магніторезистивні властивості та мікроструктура.....	153
5.3.4. Магнітні властивості та фазова діаграма	155
5.4. Структура та властивості $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$	157
5.4.1. Структурні властивості	157
5.4.2. Транспортні та діелектричні властивості.....	160
5.4.3. Магніторезистивні властивості та мікроструктура.....	162
5.5. Структура та властивості $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$	163
5.5.1. Структурні властивості	163
5.5.2. Транспортні та діелектричні властивості.....	166
5.5.3. Магніторезистивні властивості та мікроструктура.....	167
5.5.4. Магнітні властивості та фазова діаграма	169
5.6. Висновки до п'ятого розділу.....	174
ВИСНОВКИ	176
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	178
ДОДАТОК А.....	203

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

a	–	параметр ґратки
d	–	розмір кристаліта
D	–	дефектність структури
E_a	–	енергія активації
F_0	–	основна резонансна частота
ΔF_0	–	ширина спектра ЯМР на його напіввисоті
h_{ac}	–	змінне модуляційне магнітне поле
H	–	напруженість магнітного поля
H_{HF}	–	поле надтонкої взаємодії (hyperfine field)
M	–	намагніченість
N	–	фактор розмагнічування зразка
R	–	радіус іона
\bar{R}	–	середній іонний радіус
\bar{R}_A	–	середній радіус A -катіона
\bar{R}_B	–	середній радіус B -катіона
\bar{R}_X	–	середній радіус аніона
T_C	–	температура Кюрі
T_C^{onset}	–	температура появи феромагнітних кореляцій
T_N	–	температура Нееля
T_p	–	температура піка магніторезистивного ефекту
T_{ms}	–	температура фазового переходу «метал-напівпровідник»
T^*	–	температура максимальної магнітної неоднорідності
$t_{сп}$	–	температура відпалу
$t_{син}$	–	температура синтезу
t	–	фактор толерантності
$tg\delta$	–	тангенс кута діелектричних втрат
$V^{(a)}$	–	аніонна вакансія
$V^{(c)}$	–	катіонна вакансія

V	–	об'єм елементарної комірки
W_D	–	різниця енергій між локалізованими станами
W_H	–	енергія стрибка полярону
γ_D	–	густина дефектної структури
γ_I	–	густина бездефектної структури
γ_P	–	пікнометрична густина
γ_X	–	рентгенівська густина
γ_{ph}	–	константа електрон-фононної взаємодії
ρ	–	питомий опір
χ_{ac}	–	диференційна магнітна сприйнятливність
θ_D	–	температура Дебая
ϵ'	–	відносна діелектрична проникність
RLS	–	Rapid Liquid-Phase Sintering
DE	–	Double Exchange
АФМ	–	антиферомагнетик
ЗВ	–	зарядове впорядкування
КЧ	–	координаційне число
МР	–	магніторезистивний (ефект)
НЧ	–	низькочастотний (діапазон)
НВЧ	–	надвисокочастотний (діапазон)
ПМ	–	парамагнетик
РЗ	–	рідкісноземельний (манганіт, елемент)
СЕМ	–	скануюча електронна мікроскопія
ТФС	–	твердофазний синтез
ФД	–	фазова діаграма
ФМ	–	феромагнетик
ФР	–	фазове розшарування
ЯМР	–	ядерний магнітний резонанс
ЯТ	–	Ян-Теллер (ефект)

ВСТУП

Актуальність теми. Одним із актуальних напрямків фізики твердого тіла є дослідження та створення нових багатофункціональних матеріалів зі структурою перовскіту ABO_3 , які, в залежності від складу та зовнішніх умов, можуть перебувати у провідному, надпровідному, діелектричному, магнітному або сегнетовпорядкованому станах. [1, 2].

Рідкісноземельні (РЗ) манганіти $LnMnO_3$ зі структурою перовскіту, до складу яких входять *A*-катіон РЗ іона *Ln* та *B*-катіон марганцю, мають магнітні властивості з високими значеннями температур фазових переходів «метал-напівпровідник» T_{ms} і «феро-парамагнетик» T_C , при температурі близької до яких прослідковується колосальний магніторезистивний (МР) ефект [3, 4]. Встановлено [5, 6], що надстехіометричний марганець істотно підвищує МР ефект без зниження температур фазових переходів. У мультифероїках на основі фериту вісмуту спостерігається співіснування двох і більше типів сегнетовпорядкування з високими температурами Кюрі T_C та Нееля T_N , а також із великими значеннями діелектричної проникності [2, 7, 8].

Підвищений інтерес, як з точки зору фундаментальних, так і прикладних аспектів науки, виникає в процесі дослідження та отримання багатофункціональних металооксидів, які одночасно проявляють магнітні та діелектричні властивості з високими значеннями намагніченості, температури Кюрі та МР ефекту [2, 9, 10]. До таких матеріалів відносяться вісмут-вміщуючі РЗ манганіти зі структурою перовскіту, в яких спостерігається велика кількість фазових станів із конкуруючими типами взаємодій [9, 11, 12]. У сучасній науці залишається відкритим питання, пов'язане зі встановленням закономірностей впливу складу та дефектності структури на формування магнітотранспортних і діелектричних властивостей Ві-вміщуючих РЗ манганітів. Змінюючи склад і ступінь допіювання іншими хімічними елементами, можна керувати функціональними властивостями металооксидів [3]. Як було встановлено [3, 5, 13, 14], на формування функціональних властивостей РЗ перовскітів істотно

впливають точкові дефекти вакансійного типу, тобто дефектність структури. Зміна дефектності структури може призводити не тільки до погіршення, а й до поліпшення функціональних властивостей даного класу оксидних матеріалів [3, 13, 15].

До актуальності теми дисертаційної роботи та її значущості слід також віднести побудову експериментальної фазової діаграми (ФД) магнітного та провідного станів, яка встановлює взаємозв'язок між складом, структурою, її дефектністю та магнітотранспортними властивостями цих металооксидів.

На сьогодні відсутній єдиний підхід у визначенні дефектності структури та її участі у формуванні функціональних властивостей РЗ перовскітів [3, 13, 14, 16, 17]. Остаточно не зрозумілі причини зміни температур фазових переходів, характеру магнітного та провідного станів як при ізовалентному заміщенні А-катиона іншими іонами з ряду лантанодів ($Ln = Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}$ і т. ін.) [18–22], так і при неізовалентному заміщенні А-катиона одновалентними іонами (Ag^+, K^+) [23–29]. Відсутні експериментальні дані щодо впливу надстехіометричного марганцю на зміну діелектричних властивостей РЗ манганітів при збереженні їхньої структурної однофазності. Складним завданням залишається визначення оптимальних умов синтезу та спікання зразків для отримання багатofункціональних однофазних Ві-вміщуючих мультифероїків [8, 30].

Окремої уваги заслуговує дослідження впливу заміщень надстехіометричного марганцю $3d$ -іонами перехідних металів Cr, Fe, Co і Ni на формування структурних, магнітотранспортних і діелектричних властивостей Ві-вміщуючих РЗ манганітів із з'ясуванням причини найбільшого впливу іонів Fe на зміну їхніх функціональних властивостей [31].

На підставі вищесказаного, встановлення закономірностей впливу складу та дефектності структури на формування функціональних властивостей нестехіометричних складів Ві-вміщуючих РЗ перовскітів із побудовою експериментальної ФД їхнього магнітного та провідного станів обумовлює актуальність проведених у дисертаційній роботі наукових досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі фазових перетворень Донецького фізико-технічного інституту імені О. О. Галкіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчої теми: «Розробка комплексних середовищ на основі складних оксидів для пристроїв з електричними і магнітними взаємодіями» (номер державної реєстрації 0112U000107, термін виконання 2012–2014 рр.), «Вплив статичних і динамічних взаємодій на властивості багатофункціональних матеріалів різної розмірності і дефектності» (номер державної реєстрації 0112U000106, термін виконання 2012–2016 рр.), «Зміна фізичних станів багатофункціональних матеріалів в критичних умовах, та пошук шляхів використання цих змін на практиці» (номер державної реєстрації 0117U000250, термін виконання 2017–2021 рр.).

Мета і завдання дослідження. *Метою дисертаційної роботи* є встановлення закономірностей впливу складу та дефектності структури на фазові переходи, структурні, магнітні, резистивні, магніторезистивні та діелектричні властивості Ві-вміщуючих рідкісноземельних перовскітів.

Для досягнення мети в роботі було поставлено такі *задачі*:

- визначити дефектність структури та встановити закономірності її впливу на функціональні властивості нестехіометричних складів рідкісноземельних перовскітів із ізовалентним заміщенням А-катиона, із неізовалентним заміщенням А-катиона та із заміщенням надстехіометричного марганцю $3d$ -іонами;
- побудувати експериментальні фазові діаграми магнітного та провідного станів, що встановлюють взаємозв'язок між складом, дефектністю структури та функціональними властивостями рідкісноземельних манганітів;
- отримати однофазні керамічні зразки Ві-вміщуючих рідкісноземельних перовскітів із контрольованою дефектністю структури.

Об'єкт дослідження – реальна структура перовскіту, магнітне впорядкування, фазове розшарування, зарядовий і спіновий транспорт, електрон-фононний зв'язок, фазові переходи, а також структурні, магнітні, резистивні,

магніторезистивні, магніторезонансні та діелектричні властивості рідкісноземельних перовскітів.

Предмет дослідження – механізм дефектоутворення та вплив дефектності структури на формування функціональних властивостей нестехіометричних складів рідкісноземельних перовскітів із ізовалентним заміщенням А-катиона ($\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, де $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} і Eu^{3+}), із неізовалентним заміщенням А-катиона ($\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$) та із заміщенням надстехіометричного марганцю $3d$ -іонами ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$, де $B = \text{Cr}$, Fe , Co і Ni).

Методи дослідження. У дисертаційній роботі було використано такі експериментальні методи: 1) рентгеноструктурний метод із залученням приладів ДРОН-3 і PANalitical X-Pert PRO MRD у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні для визначення фазового складу, типу та параметрів структури; 2) метод скануючої електронної мікроскопії (JSM-6490LV) для визначення мікроструктури, знаходження середнього розміру кристалітів, а також уточнення фазового та хімічного складів; 3) метод йодометричного титрування – для визначення кисневого індексу " $\text{O}_{3\pm\delta}$ " та знаходження середньої валентності марганцю; 4) термогравіметричний метод – для визначення відносної втрати маси зразків $\Delta m/m$ після їх спікання; 5) чотириконтактний резистивний метод – для знаходження температурних залежностей $\rho(T)$ у діапазоні температур $T = 77 - 400$ К; 6) магніторезистивний метод – для визначення магніторезистивного ефекту $MR = \Delta\rho/\rho = (\rho - \rho_H) / \rho$ в полі $H = 5$ кЕ у температурному діапазоні $T = 77 - 400$ К; 7) метод диференціальної магнітної сприйнятливості – для встановлення типу магнітного впорядкування та визначення температури Кюрі, температурних $4\pi N\chi_{ac}(T)$ і польових $4\pi N\chi_{ac}(H)$ залежностей абсолютної магнітної сприйнятливості в температурному $T = 77 - 400$ К і магнітному $H = [0; \pm 0.5]$ кЕ діапазонах; 8) магнітний метод визначення намагніченості M із залученням вібраційного магнітометру «Foner» – для знаходження температурних $M(T)$ та польових $M(H)$ залежностей у температурному діапазоні $T = 80 - 350$ К і в магнітному полі H від 0 до 10 кЕ;

9) двоімпульсний метод Хана ЯМР ^{55}Mn при $T = 77\text{ K}$ – для визначення полів надтонкої і диполь-дипольної взаємодії, локальних магнітних і валентних станів іонів марганцю, а також неоднорідності їх оточення іншими іонами та вакансіями;

10) метод діелектричної спектроскопії – для визначення відносної діелектричної проникності $\epsilon'(F)$ та тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta(F)$ у низькочастотному ($F = 1 - 10^6$ Гц) і надвисокочастотному ($F = 8.15 - 78.33$ ГГц) діапазонах при кімнатній температурі.

Використання великого числа експериментальних методів, на основі яких встановлено кореляції між складом, структурою, її дефектністю та функціональними властивостями у Ві-вміщуючих РЗ перовскітах, а також відсутність суперечностей між зробленими висновками та відомими на сьогодні уявленнями в сучасній науці дозволяють зробити висновок про достовірність отриманих результатів.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше експериментально визначено дефектність перовскітової структури для рідкісноземельних манганітів із надстехіометричним марганцем та встановлено її вплив на формування функціональних властивостей даного класу металооксидів.

2. Показано, що зменшення температур фазових переходів «метал-напівпровідник» T_{ms} і «феро-парамагнетик» T_{C} у рідкісноземельних манганітах при ізовалентному заміщенні А-катіона лантаноїдами $Ln = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ і Eu^{3+} обумовлено збільшенням дефектності перовскітової структури.

3. Вперше визначено молярні формули реальної перовскітової структури мультифероїка $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, отриманого вдосконаленою експрес-методикою швидкого рідкого спікання. Реальна структура $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ є дефектною та містить катіонні $V^{(c)}$ та аніонні $V^{(a)}$ вакансії, а також різновалентні іони заліза Fe^{2+} та Fe^{3+} у В-позиціях.

4. Вперше виявлено, що різке підвищення температур фазових переходів у рідкісноземельних манганітах із надстехіометричним марганцем при

неізовалентному заміщенні А-катіона одновалентними іонами Ag^+ та K^+ спостерігається в обмеженому діапазоні концентрацій від 0 до 20 мол. %.

5. Показано, що підвищення магніторезистивного ефекту та поліпшення діелектричних властивостей у рідкісноземельних манганітах спричинено надстехіометричним марганцем, який зменшує концентрацію катіонних вакансій у В-позиціях і сприяє появі іонів Mn^{2+} в А-позиціях.

6. Вперше встановлено, що найбільш сильний вплив на зміну магнітотранспортних властивостей Ві-вміщуючих рідкісноземельних манганітів $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($B = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) спричиняють іони заліза, для яких константа електрон-фононної взаємодії приймає максимальні значення.

7. Експериментально побудовані фазові діаграми магнітного та провідного станів, що дозволяють встановлювати склад Ві-вміщуючого рідкісноземельного манганіту з контрольованою дефектністю структури та заданими функціональними властивостями.

Практичне значення отриманих результатів:

- визначено склади рідкісноземельних манганітів $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ із концентрацією $x \geq 0.2$, що представляють інтерес їхнього практичного застосування в якості матеріалів для покриття резонаторів у НВЧ техніці;
- визначено склад $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ і оптимальні умови отримання однофазних мультифероїків фериту вісмуту з високими значеннями діелектричної проникності в діапазоні кімнатних температур;
- отримано та досліджено склад рідкісноземельного манганіту $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ з оптимальною концентрацією вісмуту, який має найбільші значення магніторезистивного ефекту та намагніченості поблизу температури Кюрі.

Особистий внесок здобувача. Усі результати наукових досліджень, які наведено в дисертаційній роботі, є оригінальними та отримані у співавторстві зі співробітниками Донецького фізико-технічного інституту ім. О. О. Галкіна НАН України (м. Київ, Україна), Національного технічного університету України «КПІ ім. І. Сікорського» (м. Київ, Україна), Інституту напівпровідників

ім. В. Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ, Україна), Київського національного університету ім. Т. Г. Шевченка (м. Київ, Україна), Інституту фізики НАН України (м. Київ, Україна), Об'єднаного інституту ядерних досліджень (м. Дубна, Росія) і Institute of Physics PAS (м. Варшава, Польща).

Особистий внесок здобувача полягає у постановці завдань, виборі складів і методів досліджень [32, 33]; в обговоренні отриманих результатів [32–37]; у проведенні експериментальних досліджень частотних залежностей діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат [33]; у проведенні експериментальних досліджень ЯМР ^{55}Mn [32, 35] та обробці цих експериментальних даних із метою визначення основної резонансної частоти, ширини резонансної кривої на її напіввисоті, магнітних полів надтонкої і диполь-дипольної взаємодій, локальних магнітних і валентних станів марганцю, а також неоднорідності його локального оточення [32, 34–40]; у проведенні експериментальних досліджень із визначенням температурних залежностей питомого опору та магніторезистивного ефекту [32–40], а також обробці цих експериментальних даних із метою знаходження енергії активації, константи електрон-фононої взаємодії, температури фазового переходу «метал-напівпровідник», температури піку магніторезистивного ефекту та його величини [32–40]; в обробці магнітних вимірів диференціальної магнітної сприйнятливості з подальшим перерахуванням на її абсолютні значення з метою визначення температур фазових переходів і частки ФМ фази [32–35, 37, 39]; в експериментальному визначенні молярних формул реальної перовскітової структури та її дефектності [32–34, 37, 40]; у побудові експериментальних фазових діаграм «склад-дефектність структури-властивості» [32–35, 37, 40]; у підготовці та відправці статей для їх публікації у наукових журналах [32–35, 37, 38, 40]. Здобувач брав активну участь в обговоренні отриманих результатів із доповідями на міжнародних конференціях, симпозіумах, школах і семінарах. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначним.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи увійшли до програми 18 наукових міжнародних конференцій, симпозіумів і шкіл у вигляді 6 усних і 12 стендових доповідей:

- 21-а міжнародна конференція студентів, аспірантів і молодих вчених із фундаментальних наук «Ломоносов – 2014» (Москва, Росія, 8 квітня 2014);
- 18-ий, 19-ий і 20-ий Міжнародні міждисциплінарні симпозіуми «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-18, ODPO-19, ODPO-20 (Ростов-на-Дону, Росія, 5-10 вересня 2015; 5-10 вересня 2016; 5-10 вересня 2017);
- 18-ий, 19-ий і 20-ий Міжнародні симпозіуми «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-18, ОМА-19, ОМА-20 (Ростов-на-Дону, Росія, 10-15 вересня 2015, 10-15 вересня 2016, 10-15 вересня 2017);
- The European Materials Conference E-MRS 2015, E-MRS 2016 (Warsaw, Poland, September 14-18, 2015; September 19-22, 2016);
- IEEE 36th, 37th International Conference on Electronics and Nanotechnology ELNANO-2016, ELNANO-2017 (Kyiv, Ukraine, April 19-21, 2016; April 18-20, 2017);
- 5th World Congress on Materials Science and Engineering (Alicante, Spain, June 13-15, 2016);
- The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2016, NANO-2017 (Lviv, Ukraine, August 24-27, 2016; Chernivtsi, Ukraine, August 23-26, 2017);
- Міжнародна наукова конференція «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Мінськ, Білорусь, 22-25 листопада 2016);
- V Міжнародна наукова конференція з наноструктурних матеріалів - 2016 (Мінськ, Білорусь, 22-25 листопада 2016);
- The International Summer School «Nanotechnology: from fundamental research to innovations» (Migove-Chernivtsi region, Ukraine, August 19-26, 2017);
- 19-th International Conference-School on Advanced Materials and Technologies (Palanga, Lithuania, August 27-31, 2017).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 27 наукових роботах, серед яких 9 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [32–40], 8 з яких внесені до наукометричних баз даних і мають імпакт-фактор, і 18 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях [41–58].

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел із 240 найменувань та одного додатка. Основний об'єм дисертації складає 155 сторінок. Загальний обсяг роботи становить 208 сторінок та містить 79 рисунків і 18 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ДЕФЕКТНІСТЬ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МАНГАНІТІВ І ФЕРИТІВ ВІСМУТУ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТУ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Структура перовскіту та основні типи спотворень

Склади зі структурою перовскіту ABX_3 володіють великою кількістю унікальних фізичних властивостей і всіма типами симетрії кристалічної ґратки [1, 3]. Зокрема, до класу ABX_3 відносяться оксидні перовскіти ABO_3 , які в залежності від типу A - і B -катіонів є провідниками, надпровідниками, діелектриками, сегнетоелектриками, магнетиками або нелінійно-оптичними матеріалами (див. рис. 1.1). До інших перспективних матеріалів відносяться композити [40, 59–62], які одночасно володіють надпровідними та магнітотранспортними властивостями. Окрему увагу привертають вісмут-вміщуючі манганіти $(A, Bi)MnO_3$, в яких виявляються два та більше типів сегнетовпорядкування (електричне, магнітне або механічне) [1, 3, 63, 64].

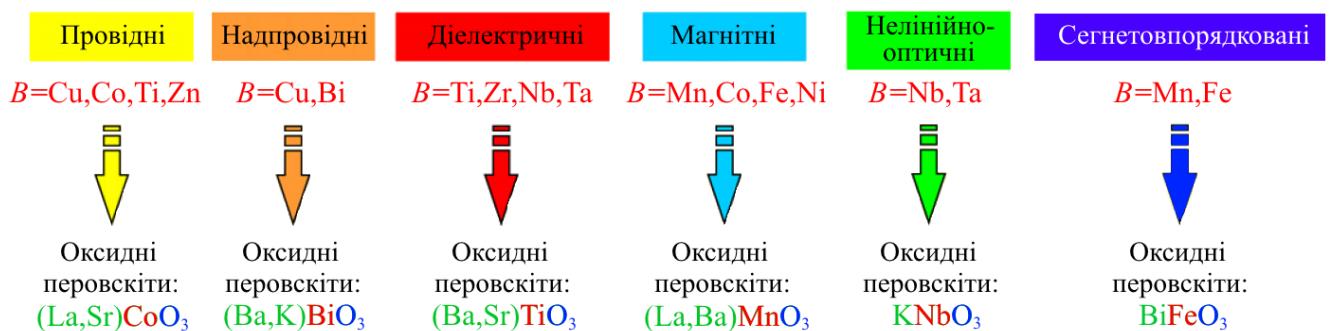


Рис. 1.1. Функціональні оксидні перовскіти ABO_3 [2].

В ідеальному випадку структура перовскіту ABX_3 має строго кубічну елементарну комірку з просторовою групою симетрії $Pm\bar{3}m$ [1], яку можна представити двома способами (див. рис. 1.2). Зазвичай A -позицію займають великі катіони (як правило, РЗ, лужні або лужноземельні елементи), B -позицію займають малі катіони (в основному $3d$ -елементи перехідних металів) і в X -позиції знаходяться аніони (O^{2-} , F^- або Cl^-). A -катіон, оточений 12 аніонами, утворює

кубооктаедр із координаційним числом (КЧ) = 12 (див. рис. 1.3а). *B*-катион, оточений 6 аніонами, утворює октаедр із КЧ = 6 (див. рис. 1.3б). *X*-аніон, оточений чотирма *A*-катионами та двома *B*-катионами, має КЧ = 6 [63].

У загальному випадку структура перовскіту ABX_3 буде зазнавати ряд структурних перетворень, відрізняючись від строго кубічного типу симетрії через невідповідність іонних радіусів *A*- і *B*-катионів радіусам *A*- і *B*-позицій [3], у результаті зсуву іонів [65], поворотів і спотворень октаедричних комплексів BX_6 [66] і наявності точкових дефектів вакансійного типу [13]. Наприклад, при кімнатній температурі титанат стронцію $SrTiO_3$ є найбільш близьким до ідеального кубічного перовскіту з просторовою групою $Pm\bar{3}m$ [1], а базові склади манганіту лантану $LaMnO_3$ (див. рис. 1.4а) і фериту вісмуту $BiFeO_3$ (див. рис. 1.4б) мають подвоєну елементарну комірку з орторомбічним $Pnma$ або $Pbnm$ [3] і ромбоедричним $R\bar{3}c$ [7, 67] типом спотворення відповідно.

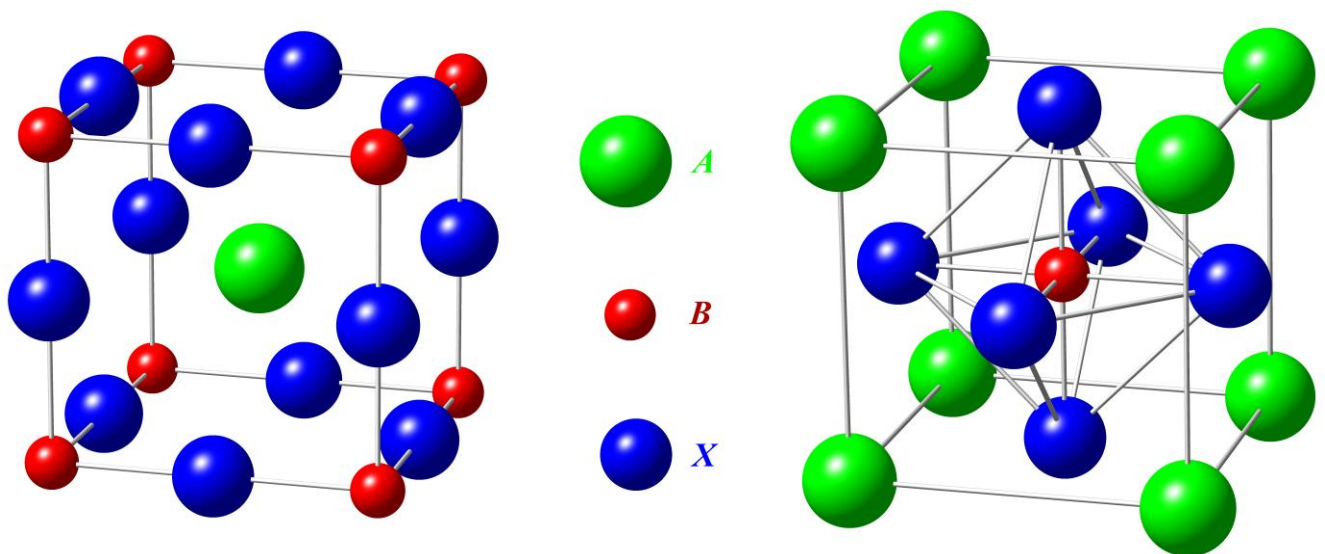


Рис. 1.2. Кристалічна структура типу ABX_3 ідеального кубічного перовскіту.

Для того, щоб охарактеризувати ступінь спотворення кристалічної структури та її стійкість, Гольдшмідт у 1927 році ввів фактор толерантності t [68]:

$$t = (\bar{R}_A + \bar{R}_X) / \sqrt{2}(\bar{R}_B + \bar{R}_X) = R_{A-X} / \sqrt{2}R_{B-X}, \quad (1.1)$$

де \bar{R}_A , \bar{R}_B та \bar{R}_X – середні іонні радіуси *A*, *B* і *X* іонів [38, 69], R_{A-X} і R_{B-X} – відстані між *A*- і *X*- і *B*- і *X*-кристалографічними позиціями відповідно. Для визначення

середнього іонного радіуса \bar{R} необхідно знати тип іона, його валентність, КЧ та іонний радіус, який можна визначити з таблиць Шенона [70, 71], а також концентрацію точкових дефектів вакансійного типу або коефіцієнт заповнення відповідних кристалографічних позицій [34, 38].

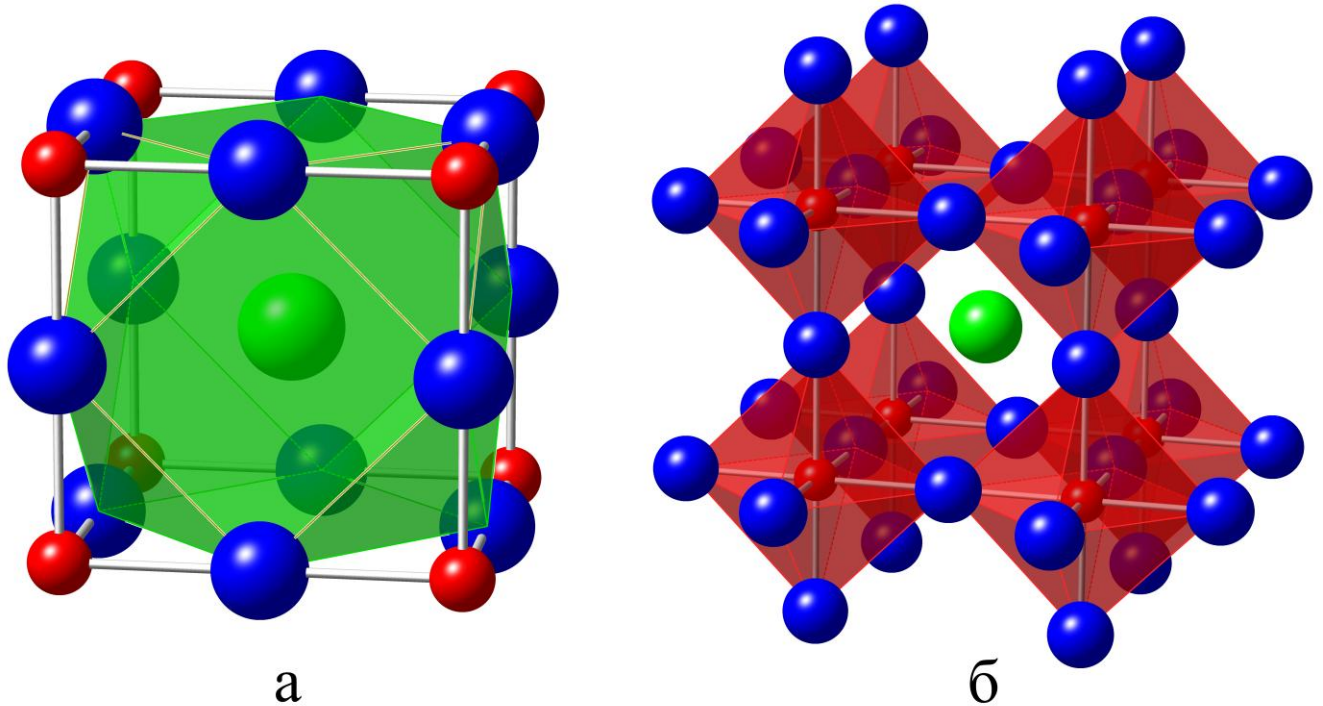


Рис. 1.3. Два види координаційних поліедрів у структурі перовскіту: кубооктаедр із A -катіоном (а) і 8 октаедрів із 8-ма B -катіонами (б).

Встановлено [2, 69, 72], що для збереження структури перовскіту необхідно, щоб фактор толерантності знаходився в діапазоні $0.8 \leq t \leq 1.05$. При значеннях t , що виходять за цей інтервал, втрачається стійкість структури перовскіту з подальшим переходом в інші структури типу ільменіту, кальциту, арагоніту і т. ін. [1, 64]. Фактор толерантності $t = 1$ відповідає ідеально кубічному перовскіту (див. рис. 1.2). У діапазоні $t = 0.9 - 1$ спостерігається кубічний тип симетрії. Зі зменшенням $t < 0.9$ спочатку відбуваються ромбоєдричне, а потім орторомбічне спотворення [73], що дає можливість A -катіону вільно переміщатися всередині свого кубооктаедру. При $t > 1$ спостерігаються тетрагональні спотворення та B -катіон може вільно переміщатися всередині октаедра [74]. Для двох базових складів манганіту $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ і фериту $\text{Bi}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ фактор толерантності практично

збігається $t \approx 0.89$, оскільки $R_{\text{La}}^{3+}_{\{\text{КЧ}=9\}} \approx R_{\text{Bi}}^{3+}_{\{\text{КЧ}=9\}}$ та $R_{\text{Mn}}^{3+}_{\{\text{КЧ}=6\}} \approx R_{\text{Fe}}^{3+}_{\{\text{КЧ}=6\}}$ [70–72, 74].

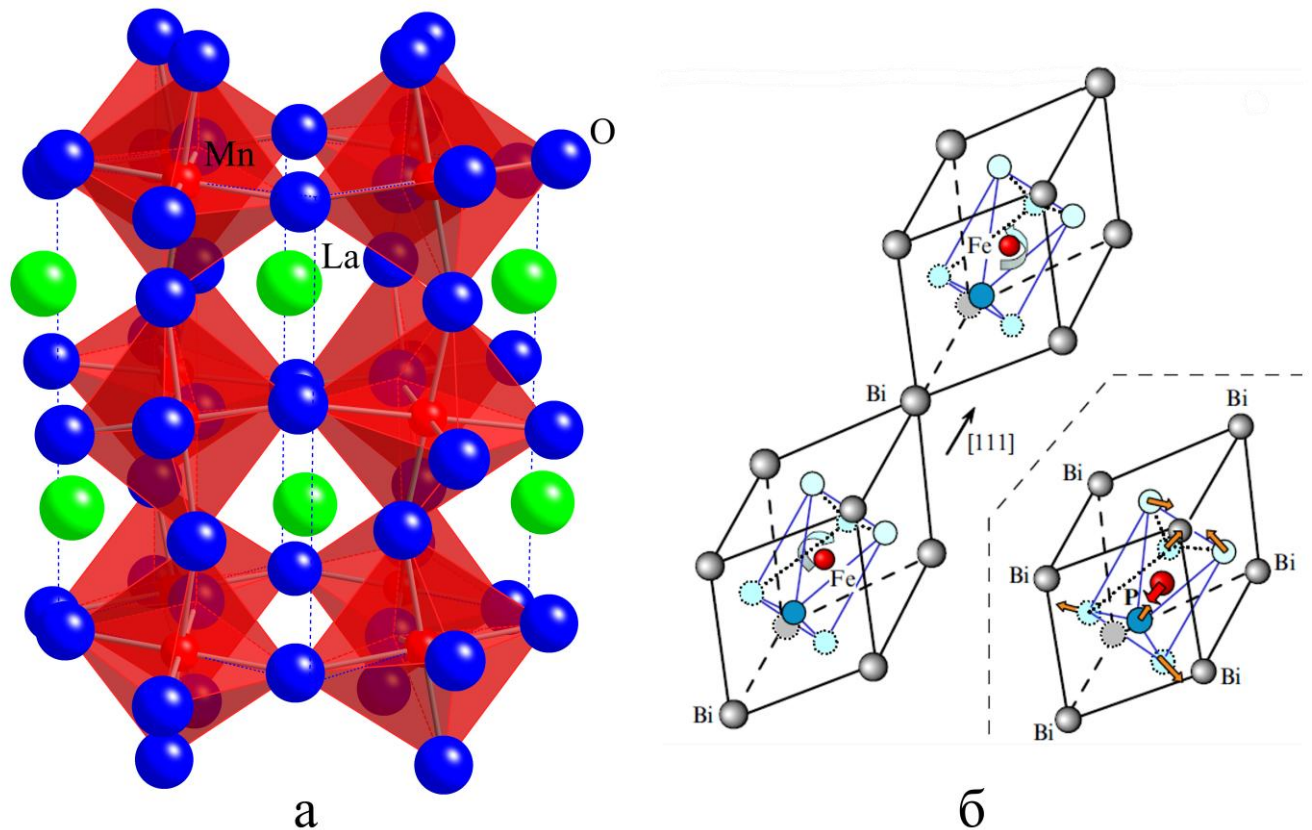


Рис. 1.4. Орторомбичний LaMnO_3 (а) і ромбоєдричний BiFeO_3 (б) [7] типи спотворення подвоєної елементарної комірки. На вставці показано зміщення іонів кисню, що викликане ромбоєдричним типом спотворення.

Основними типами спотворення кристалічної ґратки перовскітів ABX_3 є зсувні, тілтингові (ротаційні) і ян-теллерівські (ЯТ), а також спотворення, викликані за рахунок наявності точкових дефектів вакансійного типу [63].

Для сегнетоелектриків зі структурою перовскіту характерні спотворення типу зсуву через наявність катіон-аніонних ланцюжків $B - X - B - X \dots$ [66]. Ці ланцюжки складаються із підланцюжків B і X , які здатні рухатися вздовж самих себе відносно один одного (див. рис. 1.5а). Якщо такі ланцюжки $B - X$ зміщуються вздовж напрямку $[100]$, то відбувається тетрагональне спотворення, а якщо вздовж $[110]$ – орторомбичне та $[111]$ – ромбоєдричне (див. рис. 1.4б) [66]. У мультифероїку BiFeO_3 з пониженням температури спостерігаються структурні фазові переходи з кубічної $Pm\bar{3}m$ в орторомбичну $Pbnm$ структуру з

параелектричною β -фазою при $925\text{ }^\circ\text{C}$ і потім в основну сегнетоелектричну α -фазу з ромбоєдричним $R\bar{3}c$ типом симетрії при температурах $T < T_C \approx 825\text{ }^\circ\text{C}$ [30, 75]. При такій еволюції структури фериту вісмуту (див. рис. 1.4б) спостерігається обертання двох сусідніх кисневих октаєдрів подвоєної елементарної комірки в протилежних напрямках на кут $\pm 14^\circ$, що супроводжується зміщенням іонів Fe^{3+} і Bi^{3+} вздовж напрямку [111] та іонів кисню в зворотному напрямку в площині (111) [7]. Це призводить до порушення просторової інверсії кристалу, появи сегнетоелектричного явища та деформації кисневих октаєдрів FeO_6 (див. вставку на рис. 1.4б).

Тілтінгове або ротаційне спотворення виникає через невідповідність радіуса А-катиона розміру А-позиції, що призводить до поворотів октаєдрів BX_6 (див. рис. 1.5б) навколо однієї або декількох осей x , y , z для отримання більш щільної упаковки кристалічної структури [65]. У разі, якщо октаєдр BX_6 повертається навколо осі [100], то відбувається тетрагональне спотворення, а якщо навколо осі [110] орторомбічне (див. рис. 1.4а) та [111] – ромбоєдричне спотворення [66].

ЯТ спотворення, тобто деформації октаєдрів BX_6 за рахунок зміщення Х-аніонів, спостерігаються в структурі перовскіту в результаті наявності так званих «ЯТ іонів» (Cr^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Cu^{2+}) [76]. Згідно з теоремою ЯТ для нелінійного ланцюжка атомів та іонів такі спотворення призводять до зниження симетрії структури, зняття виродження та зменшення енергії [1, 3, 76, 77]. Існують три базові ЯТ моди спотворення Q_1 , Q_2 і Q_3 (див. рис. 1.6) [66]. Мода Q_1 не змінює симетрію структури та, як правило, в рази менше двох інших $|Q_1| \ll |Q_2|$, $|Q_3|$. Моди Q_2 та Q_3 характерні для орторомбічного та тетрагонального спотворень відповідно.

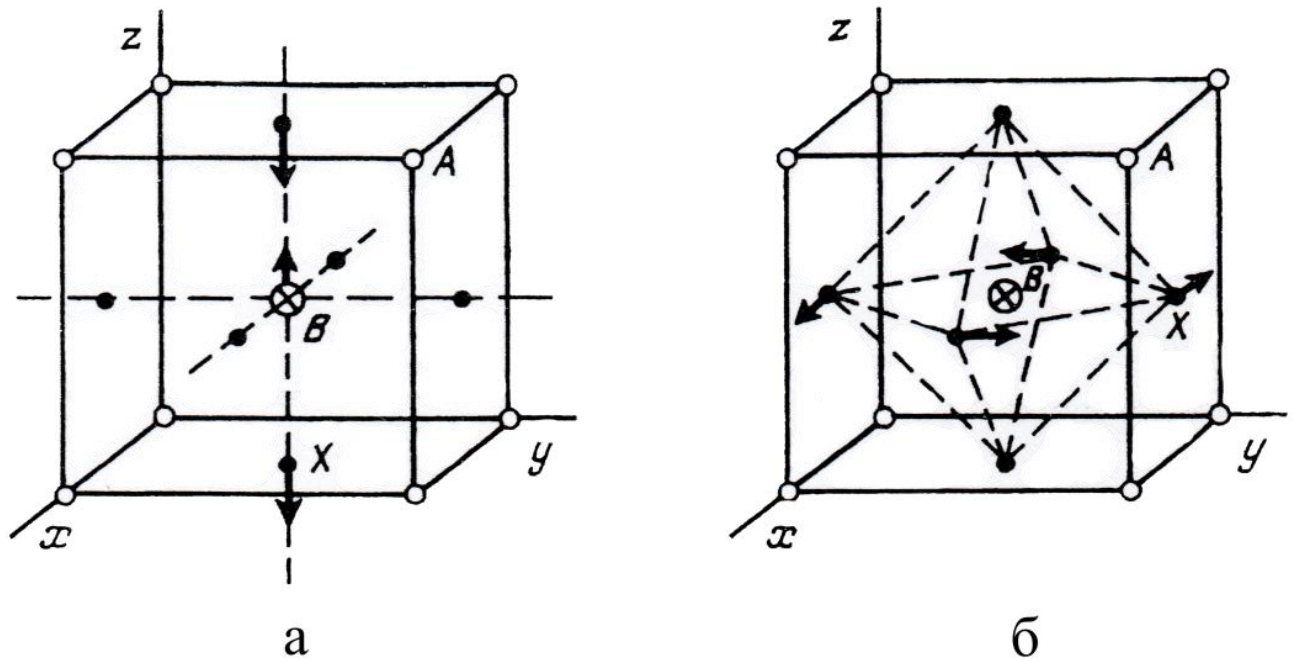


Рис. 1.5. Зсувні (а) та тілгінгові (б) спотворення октаедрів BX_6 [66].

У випадку з манганітами лантану $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$, іон $Mn^{3+}(3d^4)$ має п'ятикратно вироджений $3d$ -рівень, який через дії октаедричного кристалічного поля $10Dq$ розщеплюється на два підрівні: трикратно вироджені t_{2g} - (d_{xy} , d_{yz} і d_{zx}) і двократно вироджені e_g - (d_z^2 і $d_{x^2-y^2}$) рівні (див. рис. 1.6) [1]. Величина такого розщеплення між нижніми t_{2g} - і верхніми e_g -рівнями знаходиться в діапазоні $10Dq = 1 - 1.5$ еВ [3]. Кристалічне поле за своєю природою є кулонівським і виникає в результаті октаедричного оточення іона марганцю аніонами кисню MnO_6 . Для іона Mn^{3+} , згідно з правилом Хунда, можуть реалізовуватися як високоспінові з $t_{2g}^3 e_g^1$ ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$), так і низькоспінові з $t_{2g}^3 e_g^0$ ($\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$) стани в залежності від величини хундівського обміну J_H та кристалічного поля $10Dq$ [66], а також від зовнішніх факторів, таких як тиск P і температура T [1]. Відомо [66, 78], що для іонів Mn^{3+} високоспіновий стан є більш енергетично вигідним, ніж низькоспіновий. Оскільки іон Mn^{3+} є ЯТ, то за рахунок ЯТ спотворень відбувається додаткове сильне та слабе розщеплення e_g - і t_{2g} -рівнів [3] відповідно. Величина розщеплення e_g -рівня досягає значення $E_{JT} \approx 0.25$ еВ [3], що призводить до зменшення вільної енергії, а також до повного та часткового зняття виродження електронних e_g - і t_{2g} -рівнів відповідно [1].

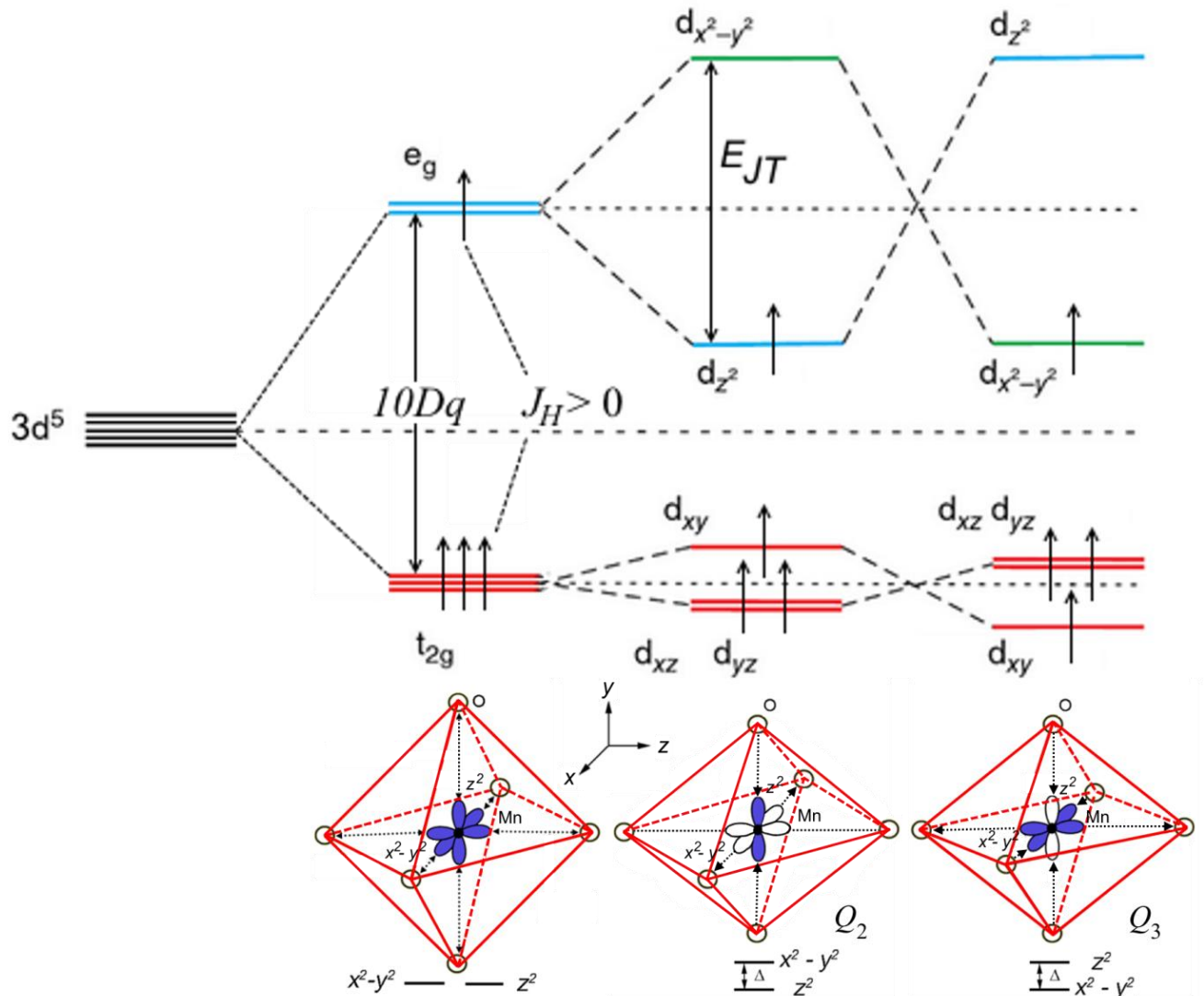


Рис. 1.6. Основні ЯТ моди та їх вплив на зняття виродження $3d$ -рівня іона Mn^{3+} в октаедричному оточенні [1, 79].

Для недопійованих манганітів $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ із високою концентрацією іонів Mn^{3+} спостерігається так званий кооперативний ефект ЯТ [1, 68], тобто спотворення перестають бути незалежними, переходячи від однієї позиції Mn^{3+} до іншої, що призводить до появи моди Q_2 , подвоєння елементарної комірки (див. рис. 1.4а) та виникнення фазових переходів [76].

Для стехіометричного складу $LaMnO_3$ зі зменшенням температури зафіксовано структурні фазові переходи із ромбоедричної $R\bar{3}c$ структури в слабо орторомбічну або псевдокубічну O^* фазу з параметрами $(c/\sqrt{2} \approx a \approx b)$ при температурах ~ 1010 К і потім в основну сильно орторомбічну O' фазу із

параметрами ($c/\sqrt{2} < a < b$) при температурах $T_{JT} \sim 750$ К [80]. Встановлено, що для $R\bar{3}c$ структури ЯТ моди повністю пригнічені, а основний внесок у спотворення вносять тільки тілтингові [80]. Для орторомбічної O' фази, крім наявності тілтингових спотворень, домінуючу роль відіграють ЯТ Q_2 -моди. Для псевдокубічної O^* фази внесок ЯТ мод Q_2 зменшується практично до нуля та залишаються тільки тілтингові спотворення. Зі зростанням температури або концентрації іонів Mn^{4+} за рахунок допювання $LaMnO_3$ іонами Ca^{2+} (21%) або Sr^{2+} (12.5%) спостерігається перехід із O' в O^* фазу, де ЯТ спотворення повністю пригнічуються та відбувається зняття орбітального виродження із можливістю появи орбітального впорядкування [78].

Для встановлення закономірностей впливу точкових дефектів вакансійного типу на структурні властивості перовскітів необхідно зрозуміти природу їхнього виникнення та розташування в кристалічній ґратці.

1.2. Роль дефектності структури у формуванні властивостей

Реальна структура перовскіту, як правило, є дефектною та містить точкові дефекти вакансійного типу [1, 3]. Встановлено [81], що в щільно впорядкованій структурі перовскіту можуть існувати тільки точкові дефекти вакансійного типу (дефекти за Шоткі) без утворення міжвузлових точкових дефектів впровадження (дефекти за Френкелем). До точкових дефектів відносяться катіонні $V^{(c)}$ та аніонні $V^{(a)}$ вакансії, які знаходяться в катіонних A - і B - і аніонних X -позиціях (див. рис. 1.7) відповідно.

Визначення дефектності структури, тобто концентрації катіонних $V^{(c)}$ і аніонних $V^{(a)}$ вакансій, є складним завданням. Існує кілька методів реєстрації відхилення від стехіометрії у катіонній і аніонній підґратках. Одним із таких методів є йодометричне титрування [82]. Похибка такого методу при визначенні кисневого індексу " $O_{3\pm\delta}$ " складає ± 0.02 . Іншим більш поширеним методом є термогравіметричний метод, за допомогою якого вдається визначити концентрацію аніонних $V^{(a)}$ вакансій із точністю ± 0.01 [83]. Наступні два методи рентгеноструктурний і пікнометричний, як правило, використовують спільно для

вимірювання рентгенівської густини з відносною похибкою $(\Delta\gamma/\gamma)_X \sim 0.01\%$ [84] та пікнометричної густини твердої фази з відносною похибкою $(\Delta\gamma/\gamma)_P \sim 0.1\%$ [85, 86]. Одночасне використання цих двох методів дозволяє підвищити точність визначення кисневого індексу до ± 0.01 [84].

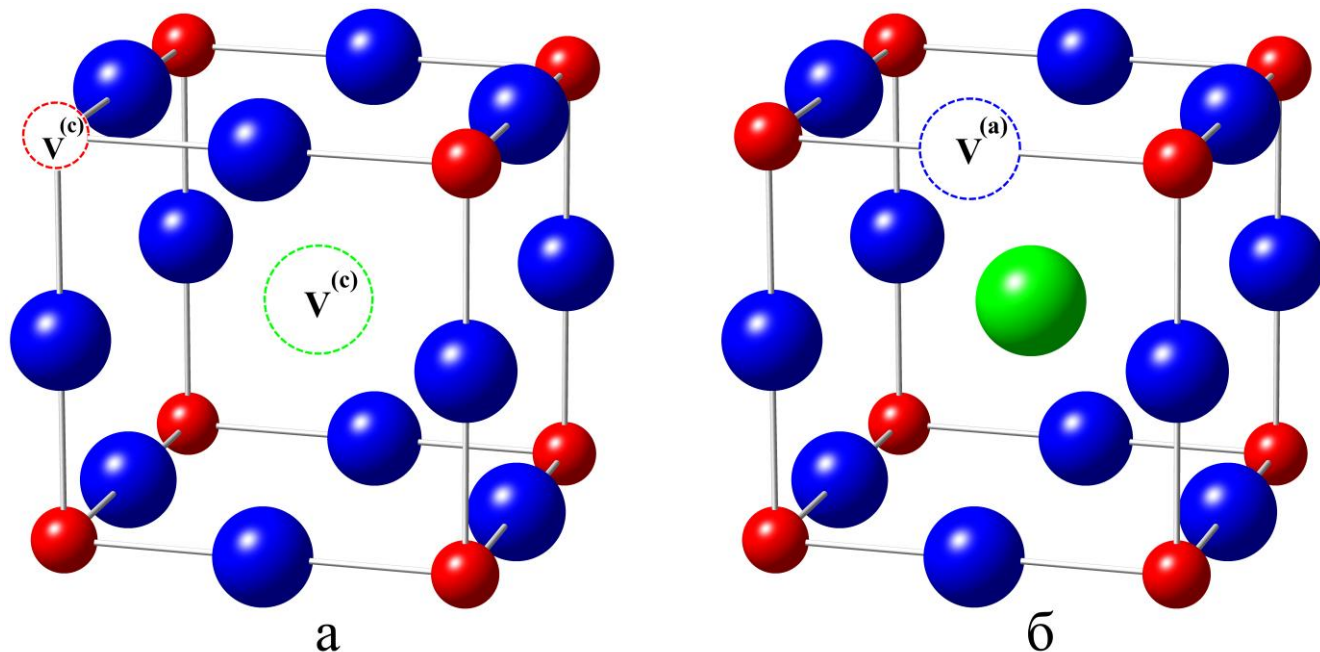


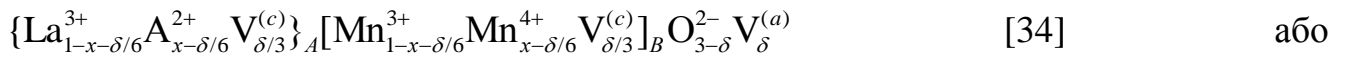
Рис. 1.7. Дефектна структура перовскіту з катіонними $V^{(c)}$ (а) та аніонними $V^{(a)}$ (б) вакансіями.

Поява катіонних $V^{(c)}$ і аніонних $V^{(a)}$ вакансій дуже залежить від складу, умов отримання (температура, тиск, середовище) та технології приготування (виросування, твердофазний синтез, метод швидкого рідкого спікання, лазерне та магнетронне напилення, спільне осадження, розпилювальний гідроліз, золь-гель метод) зразків [3, 30, 74, 87].

Для отримання катіон-дефіцитних складів (див. рис. 1.7а), приготованих методом твердофазного синтезу (ТФС), можна використовувати один із наступних підходів: 1) при шихтовці спочатку закласти відхилення від стехіометрії у бік зменшення коефіцієнта заповнення катіонних підґраток [88]; 2) проводити відпал в атмосфері кисню O_2 із підвищеним парціальним тиском; 3) піддати зразки електрохімічному окисненню [3, 74]. Катіон-дефіцитні склади прийнято позначати через $ABO_{3+\delta}$ з $\delta > 0$, що тотожне запису $(AB)_{1-\epsilon}O_3$, де

$\varepsilon = \delta / (3+\delta)$ [13, 16]. Однак форма запису $(AB)_{1-\varepsilon}O_3$ має більш глибокий фізичний зміст і є найбільш правильною, зважаючи на неможливість існування надлишкового кисню в щільній упаковці структури перовскіту у вигляді міжвузлових дефектів впровадження [81]. Як було показано в роботах [89, 90], концентрація катіонних $V^{(c)}$ вакансій в A - і B -підгратках залежить від температури отримання зразків [14]. При підвищених температурах синтезу та спікання концентрація $V^{(c)}$ в A - і B -позиціях збігається, тобто $A_{1-\varepsilon}B_{1-\varepsilon}O_3$, а при понижених температурах – відрізняється, тобто $A_{1-\zeta}B_{1-\varepsilon}O_3$, де $\zeta > \varepsilon$ [4]. У випадку рівного розподілу концентрації $V^{(c)}$ вакансій в A - та B -підгратках (див. рис. 1.7а), згідно з принципом збереження електронейтральності, дефектна молярна формула катіон-дефіцитного манганіту $LaMnO_{3+\delta} \equiv (LaMn)_{1-\varepsilon}O_3$ набуває вигляду $\{La_{1-\varepsilon}^{3+} V_{\varepsilon}^{(c)}\}_A [Mn_{1-7\varepsilon}^{3+} Mn_{6\varepsilon}^{4+} V_{\varepsilon}^{(c)}]_B O_3^{2-}$ [3]. У випадку, якщо катіонні вакансії присутні тільки в A -підгратці $La_{1-x}MnO_3$ або B -підгратці $LaMn_{1-x}O_3$, дефектні молярні формули мають вигляд $\{La_{1-x}^{3+} V_x^{(c)}\}_A [Mn_{1-3x}^{3+} Mn_{3x}^{4+}]_B O_3^{2-}$ або $\{La_1^{3+}\}_A [Mn_{1-4x}^{3+} Mn_{3x}^{4+} V_x^{(c)}]_B O_3^{2-}$ [3, 90] відповідно. Таким чином, наявність катіонних $V^{(c)}$ вакансій у структурі манганіту призводить до появи різновалентних станів іонів марганцю Mn^{3+} та Mn^{4+} .

Для отримання кисень-дефіцитних складів (див. рис. 1.7б), отриманих методом ТФС, можна використовувати один із наступних способів: 1) проводити відпал у вакуумі або в атмосфері інертних газів (Ar_2 або N_2); 2) збільшити температуру спікання [3, 91]. Як було показано в роботі [92], аніонні $V^{(a)}$ вакансії в X -підгратці розподіляються рівномірно. Для моделі дефектоутворення [5] загальний запис дефектної молярної формули базового складу $LaMnO_{3-\delta}$ з урахуванням принципу збереження електронейтральності може бути представлено у вигляді $\{La_{1-\delta/3}^{3+} V_{\delta/3}^{(c)}\}_A [Mn_{1-\delta/3}^{3+} V_{\delta/3}^{(c)}]_B O_{3-\delta}^{2-} V_{\delta}^{(a)}$, де крім аніонних $V^{(a)}$ з'являються також і катіонні $V^{(c)}$ вакансії. Відповідно до кластерної моделі $Mn^{2+} - V^{(a)} - Mn^{2+} - \dots$ [92] дефектні молярні формули $LaMnO_{3-\delta}$ набувають вигляду $La_8Mn_8O_{23}$ для $\delta = 0.125$ і $La_4Mn_4O_{11}$ для $\delta = 0.25$. Для лантан-стронцієвого манганіту $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ дефектна молярна формула може бути записана як



$\{\text{La}_{0.7}^{3+}\text{Sr}_{0.3}^{2+}\}_A[\text{Mn}_{0.7+2\delta}^{3+}\text{Mn}_{0.3-2\delta}^{4+}]_B\text{O}_{3-\delta}^{2-}\text{V}_{\delta}^{(a)}$ для $x = 0.3$ [93]. В останньому випадку компенсація заряду досягається тільки за рахунок зміни співвідношення $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. У феритах вісмуту $\text{BiFeO}_{3-\delta}$, отриманих методом швидкого рідкого спікання (RLS), також спостерігаються кисневі вакансії $\text{V}^{(a)}$, що призводять до появи різновалентних станів іонів заліза Fe^{2+} та Fe^{3+} [45, 87, 94].

Зважаючи на відсутність єдиного підходу визначення дефектності структури, коли автори одних робіт розглядають можливість утворення тільки катіонних $\text{V}^{(c)}$ вакансій [3, 13], а автори інших робіт – тільки аніонних $\text{V}^{(a)}$ вакансій [17, 95], з'явилась необхідність встановлення дефектності реальної перовскітової структури з урахуванням можливості появи вакансій, як у катіонній, так і в аніонній підгратках для широкого класу складів із різними ізовалентними та неізовалентними заміщеннями [13, 34, 37, 38, 40, 45, 96].

Як було показано в ряді досліджень [3, 13, 14, 17], наявність точкових дефектів вакансійного типу дуже впливає на структурні, магнітні та електричні властивості РЗ манганітів і феритів вісмуту. У базовому складі манганіту $\text{LaMnO}_{3+\delta} \equiv \{\text{La}_{1-\varepsilon}^{3+}\text{V}_{\varepsilon}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{1-7\varepsilon}^{3+}\text{Mn}_{6\varepsilon}^{4+}\text{V}_{\varepsilon}^{(c)}]_B\text{O}_3^{2-}$ зі зростанням концентрації катіонних вакансій до $\delta = 0.18$ (див. рис. 1.8а) спостережено структурні фазові переходи з орторомбічної O' у псевдокубічну O^* , а потім у ромбоєдричну $R\bar{3}c$ структури, що призводить до збільшення фактора толерантності t для КЧ = 12 і концентрації іонів Mn^{4+} , а також до зменшення ЯТ і тілтингових спотворень [97]. При цьому зафіксовано збільшення температури Кюрі T_C і зміну типу магнітного впорядкування зі скошеної антиферомагнітної (АФМ) ізолюючої фази через стан спінового скла із діелектричним типом провідності у феромагнітну (ФМ) ізолюючу фазу із подальшим переходом в метамагнітний скошений спіновий стан [97]. При $\delta \geq 0.14$ при температурі близької до T_C з'являється фазовий перехід «метал-напівпровідник» при температурі T_{ms} .

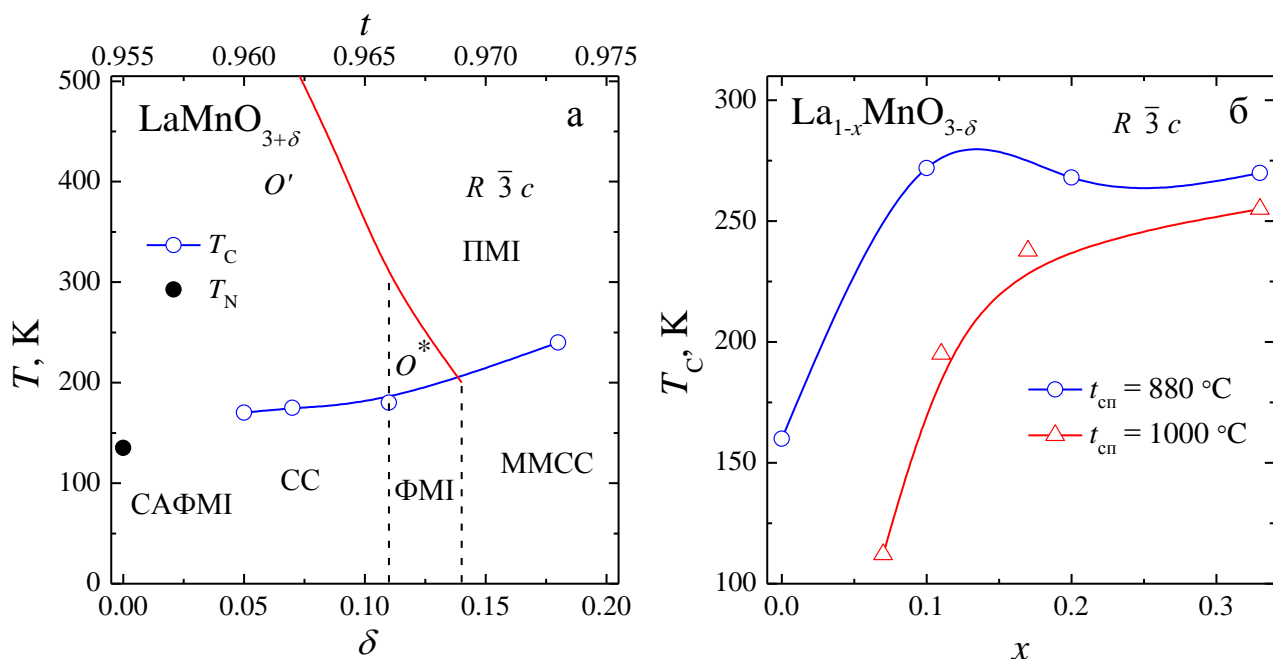


Рис. 1.8. Вплив дефектності структури на структурні та магнітні властивості $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (а) [97] і $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ (б) [14, 15] манганітів (t – фактор толерантності; T_C – температура Кюрі; T_N – температура Нееля; САФМІ, ФМІ та ПМІ – скошена антиферромагнітна, ферромагнітна та парамагнітна ізолююча фази; СС і ММСС – спінове скло та метамагнітний скошений спіновий стан відповідно).

Збільшення концентрації катіонних $V^{(c)}$ вакансій тільки в А-підгратці для дефектних складів $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta} \equiv \{\text{La}_{1-x}^{3+} V_x^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{1-3x+2\delta}^{3+} \text{Mn}_{3x-2\delta}^{4+}]_B \text{O}_{3-\delta}^{2-} V_\delta^{(a)}$ (див. рис. 1.8б), отриманих при різних температурах спікання $t_{\text{сп}}$ в повітрі, призводить до появи різновалентних станів Mn^{3+} і Mn^{4+} , збільшення температури Кюрі T_C і виникнення для $x > 0.07$ фазового переходу «метал-напівпровідник» [14, 15]. При цьому структура дефектних складів $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ зберігається ромбоєдричною, а більше відхилення від кисневої стехіометрії $\text{O}_{3-\delta}$ спостерігається для складів із більш високою температурою відпалу $t_{\text{сп}}$.

Відхилення від стехіометрії тільки у В-підгратці, на прикладі лантан-кальцієвого манганіту $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.37}\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_3$ при малих $\delta = 0, \pm 0.05$ і ± 0.1 , зберігає орторомбічний $Pbnm$ тип симетрії структури та змінює магнітні властивості. Зі зростанням δ від 0 до 0.05 засвідчено збільшення температури T_C від 240 К для $\delta = 0$ до 248 К для $\delta = 0.05$ і її зменшення до 220 К для $\delta = -0.05$ і 222 К для $\delta = 0.1$. Як

було показано [5, 6, 98], введення надстехіометричного марганцю ($\delta > 0$) в манганіти $\text{La}_{1-\delta}\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_3$, $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-\delta}\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_3$ і $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-\delta}\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_3$ також покращує функціональні властивості, доводячи до комплектності *B*-підґратку та збільшуючи МР ефект без зниження температури T_C .

Неізовалентне заміщення La^{3+} одновалентними іонами Na^+ в манганітах $\{\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Na}_x^+\}_A[\text{Mn}_{1-2x}^{3+}\text{Mn}_{2x}^{4+}]_B\text{O}_3^{2-}$ має сильніший вплив на співвідношення $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, ніж двовалентне заміщення. Для катіон-дефіцитних складів $\text{La}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ зі збільшенням δ від 0 до 0.078 спостерігається фазовий перехід з орторомбічної O' в ромбоєдричну $R\bar{3}c$ структуру, збільшення концентрації Mn^{4+} , зменшення температури T_C від 152 до 117 К і поява фазового переходу «метал-напівпровідник» при $T_{ms} = 120$ К для $\delta = 0.078$ [13]. Для аніон-дефіцитних складів $\text{La}_{0.87}\text{Na}_{0.13}\text{MnO}_{3-\delta}$ із ромбоєдричною $R\bar{3}c$ структурою у всьому діапазоні δ від 0 до 0.04 зафіксовано зменшення концентрації Mn^{4+} та температур фазових переходів T_C від 305 до 138 К і T_{ms} від 303 до 195 К, а також збільшення питомого опору $\rho(T_{ms})$ від 0.2 до 10 Ом·см [13].

1.3. Магнітні властивості та модель подвійного обміну

Наприкінці 40-х років Джонкер і Ван Сантен уперше синтезували та дослідили структурні, магнітні та резистивні властивості класичних манганітів $\{\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+}\}_A[\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}]_B\text{O}_3^{2-}$ зі структурою перовскіту, що містять іони марганцю змінної валентності Mn^{3+} і Mn^{4+} [99]. Результати було також отримано для лантан-стронцієвих $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ і лантан-барієвих $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ полікристалічних зразків. У 1955 році Воланом і Коехлером завдяки методу нейтронної дифракції було проведено дослідження кристалічної та магнітної структур манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [100]. Як було показано [3, 100], існує вісім можливих типів А, В, С, D, E, F, G і SE магнітних структур (див. рис. 1.9). Магнітна структура В-типу є ФМ, а всі інші – АФМ. Магнітна структура А, С і G типів складається з протилежно спрямованих ФМ площин $\{001\}$, $\{110\}$ і $\{111\}$ відповідно. Комбінована магнітна структура SE типу складається із поперемінно

розташованих у шаховому порядку С і Е елементарних комірок. Слід зазначити, що магнітна структура фериту вісмуту $\text{Bi}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ має G-тип АФМ впорядкування, яка в об'ємі представляє собою спінову циклоїду із періодом 62 нм [7].

Для манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ із концентрацією $x = 0 - 1$ (див. рис. 1.10) було побудовано ФД магнітного та провідного станів із якої видно, що з підвищенням концентрації іонів Ca^{2+} зафіксовано фазові переходи з АФМ впорядкування з А-типом у ФМ впорядкування із В-типом і потім знову в АФМ із СЕ, С і G типами [3]. При цьому максимум, як по намагніченості M , так і по провідності $\ln(\sigma)$, спостерігається для складів із $x \approx 0.3$.

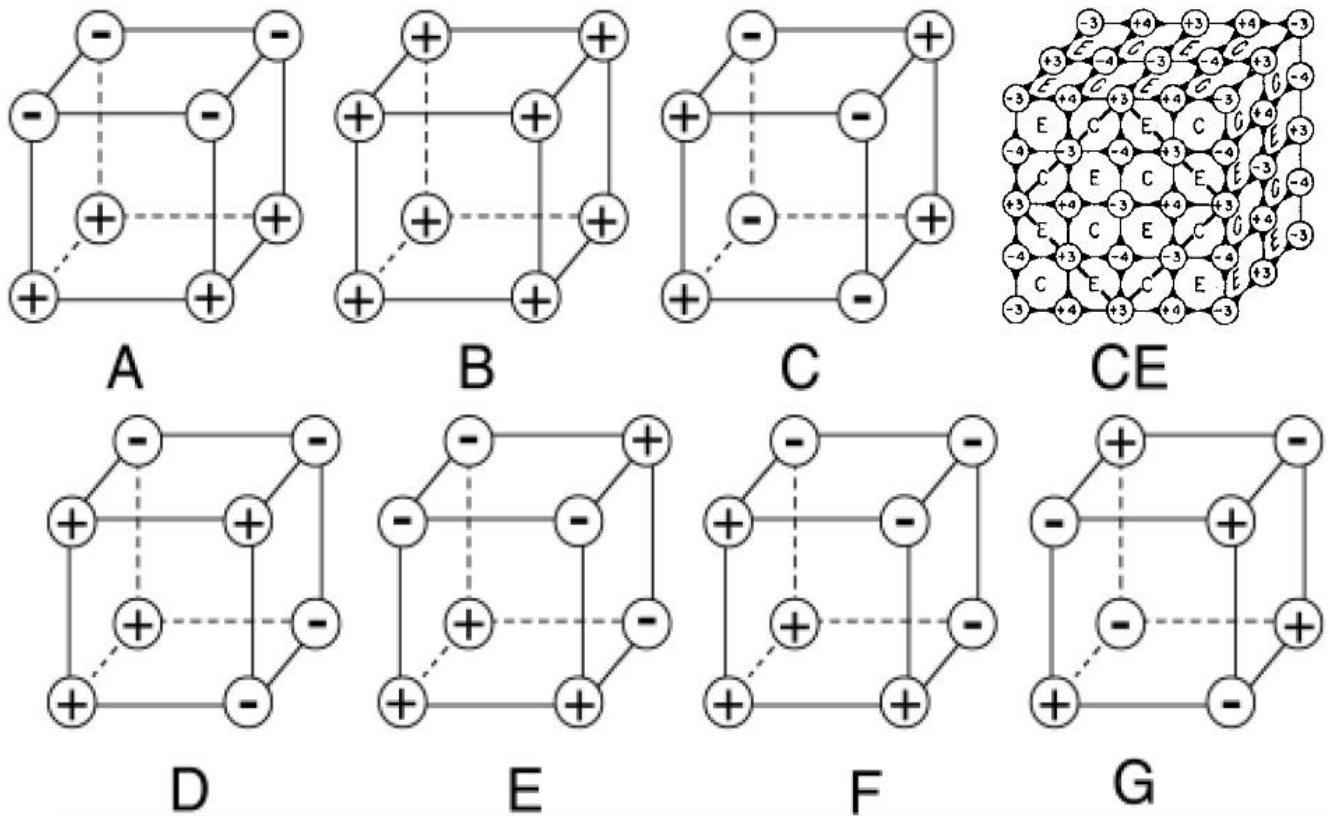


Рис. 1.9. Магнітні структури А, В, С, D, E, F, G і СЕ типів для В-катионної підґратки структури перовскіту (значки «+» і «-» дві АФМ підґратки) [3].

У 1951 році, ґрунтуючись на роботах Джонкера та Ван Сантена, Зінер [101] дав пояснення спостережуваній сильній кореляції між магнітними та транспортними властивостями $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ манганітів на основі теорії непрямой

магнітної взаємодії між $3d$ -іонами Mn (див. рис. 1.10). Надалі це пояснення підтвердилось нейтронографічними даними Волана та Коехлера [100].

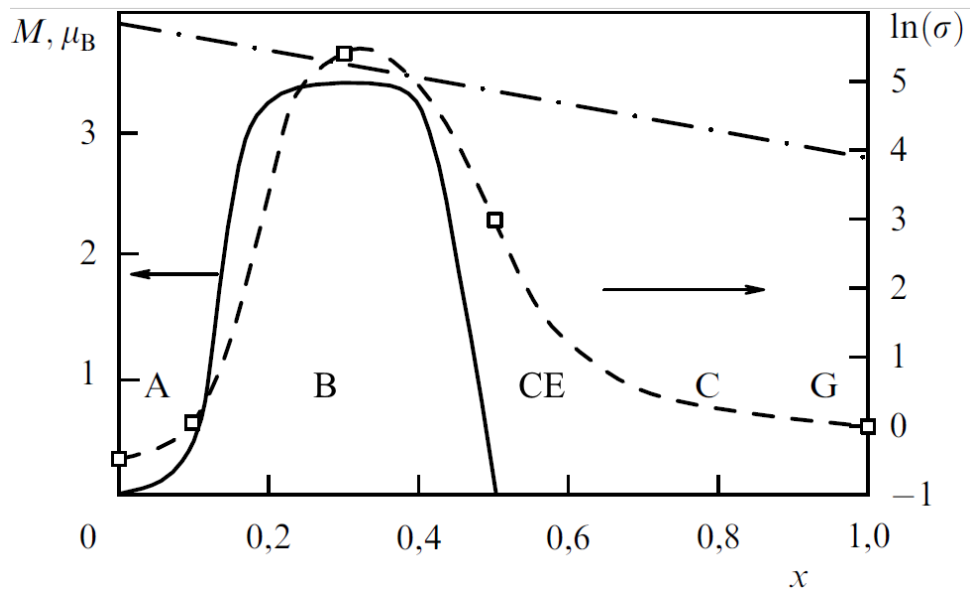


Рис. 1.10. Фазова діаграма рідкісноземельного манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [102].

В основі цієї теорії [102] лежить припущення про сильний внутрішньоатомний хундівський обмін між локалізованим спіном іона та делокалізованим спіном e_g -електрона провідності (див. рис. 1.6). При цьому повинні виконуватися два правила [2]: 1) принцип Паулі, який забороняє знаходитися на одному і тому ж енергетичному рівні двом електронам із однаковими квантовими числами; 2) правило Хунда, що визначає процес заповнення t_{2g} - і e_g -рівнів із максимальним спіном. Завдяки хундівському зв'язку спин електрона провідності вибудовується паралельно спіну іона. Якщо всі спіни іонів збудовані в одному напрямку, то e_g -електрон може вільно переміщатися від вузла до вузла ґратки, знижуючи таким чином повну енергію системи. У цьому випадку ФМ-стан викликано не за рахунок обмінної взаємодії між іонами марганцю, а в результаті кінетичного ефекту. Цей механізм ФМ впорядкування був названий Зінером, як подвійний обмін (DE), в результаті якого відбувається одночасний перехід e_g -електрона від іона Mn^{3+} до O^{2-} і від O^{2-} до Mn^{4+} , тобто $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ (див. рис. 1.11). DE має завжди ФМ характер із *реальним* обміном електронами провідності на відміну від надобміну, який представляє собою *віртуальний* обмін і в більшості випадків часто має АФМ характер.

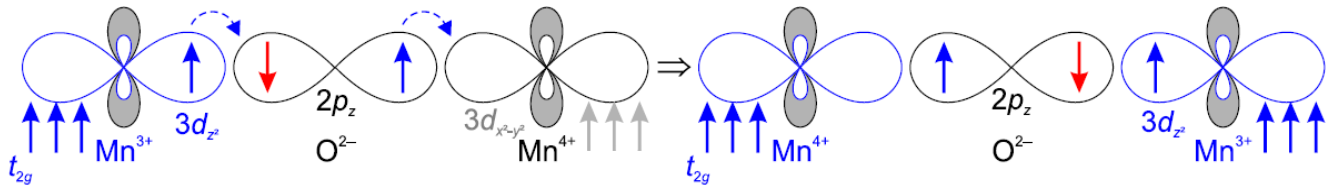


Рис. 1.11. Схема перенесення e_g -електрона провідності в DE-моделі [68].

Пізніше Гуденафом [103] і Канаморі [104] було сформульовано правила для 180° катіон-аніон-катіонних взаємодій, що враховують просторову орієнтацію $3d$ -орбіталей Mn, гібридизованих із $2p$ -орбіталями O^{2-} (див. рис. 1.12). Згідно з цими правилами, якщо e_g -орбіталі обох іонів Mn наполовину заповнені (див. рис. 1.12а) або повністю вільні (див. рис. 1.12б), то встановлюється сильний АФМ тип взаємодії і, якщо e_g -орбіталь одного з іонів Mn вільна, а інша наполовину заповнена, то тип магнітних взаємодій набуває слабого ФМ характеру (див. рис. 1.12в).

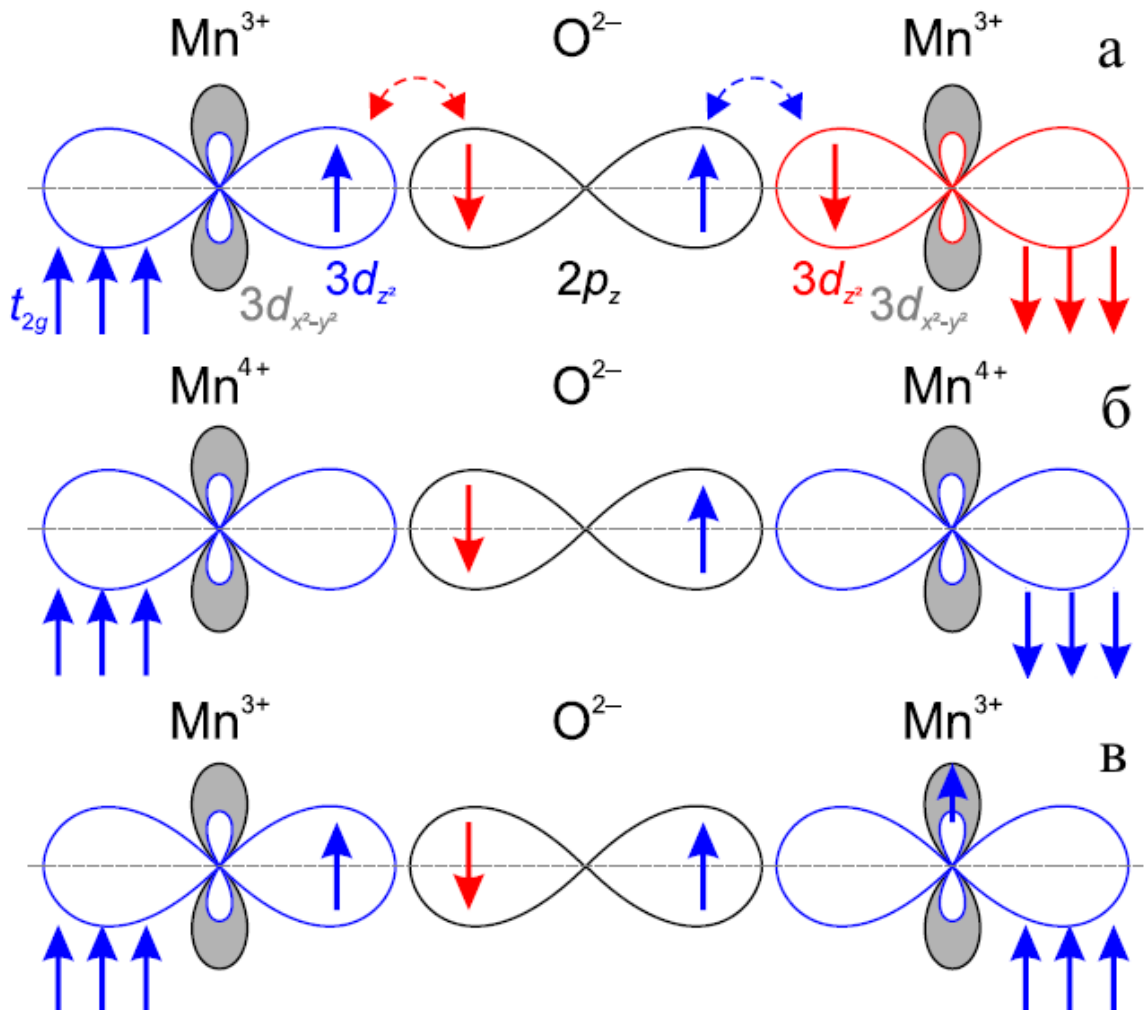


Рис. 1.12. Надобмін і правило Гуденафа-Канаморі [68].

DE-модель характеризується гамільтоніаном виду [102]:

$$H = -\sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} - J_H \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (1.2)$$

де t_{ij} – інтеграл стрибка, $a_{i\sigma}^\dagger$ ($a_{j\sigma}$) – оператори народження (знищення) електрона зі спіном σ в $i(j)$ -вузлі ґратки, J_H – енергія хундівської взаємодії, \mathbf{S}_i – локалізований спін іона та \mathbf{s}_i – спін електрона провідності.

Перший член у (1.2) являє собою кінетичну енергію електронів провідності. Слід зазначити, що сильна взаємодія електронів із ґраткою [105] призводить до зменшення ширини зони провідності $t \sim 0.3$ еВ. Другий член у (1.2) являє собою сильний хундівський обмінний зв'язок на вузлі між локалізованим спіном іона $S = 3/2$ та делокалізованим спіном e_g -електрона провідності. Для опису реальних манганітів у рівняння (1.2) необхідно додати два доданки, які враховували б непряму АФМ взаємодію локалізованих спінів сусідніх іонів Mn і кулонівське відштовхування між e_g -електронами провідності на сусідніх вузлах [106].

Рухомість e_g -електронів провідності та поява магнітного впорядкування сильно залежать від орієнтації спінів сусідніх іонів Mn, що свідчить про існування прямого зв'язку між транспортними та магнітними властивостями манганітів, які досить добре описуються DE-моделлю. Очевидно, що орієнтація спінів іонів Mn буде залежати від багатьох факторів, таких як температура T , тиск P , магнітне H та електричне E поля, вплив яких необхідно розглянути більш детально.

1.4. Транспортні властивості та модель полярону малого радіуса

Модель подвійного обміну та наступні теорії Андерсона-Хасегави [107], Де Жена [108] та Гуденафа [103] лише якісно пояснюють транспортні властивості манганітів, що обмежує їх придатність до реальних матеріалів із колосальним МР ефектом. Існує ряд недоліків такого підходу [109], основними з яких є: завищені значення температури Кюрі для більшості манганітів; неможливість опису великих значень колосального МР ефекту; завищені значення питомого опору в парамагнітній (ПМ) фазі та його різке зменшення нижче T_C ; відсутність у теорії таких фізичних явищ як фазове розшарування (ФР), спін-ґраткові взаємодії, а

також зарядове та орбітальне впорядкування. Одним із можливих способів розширення DE-моделі є облік додаткової взаємодії електронів (дірок) із граткою (фононами). Мілліс показав [105], що сильні електрон-фононні взаємодії головним чином викликані ЯТ-ефектом (див. рис. 1.6), який розщеплює вироджений e_g -рівень і спотворює кристалічну структуру манганіту. У результаті сильної взаємодії e_g -електрона із спотвореною граткою утворюється квазічастинка, яка називається діелектричним поляроном або ЯТ-поляроном у залежності від виду спотворення гратки [3]. Якщо взаємодія між граткою та спіном e_g -електрона відбувається в магнітному оточенні, то утворюється магнітний полярон [106].

Важливим експериментальним доказом сильного зв'язку із граткою є ізотопний ефект, який спостерігався в манганітах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\gamma}$ при заміщенні ізотопу ^{16}O на ^{18}O , що призводило до зменшення температури Кюрі T_C на 21 К [110]. Розрахунки Мілліса [111, 112] прогнозують появу локалізованих станів носіїв заряду за рахунок ЯТ-спотворень при температурі близької до та вище T_C . Так, у ПМ області при $T > T_C$ електрони провідності локалізуються у вигляді полярону малого радіуса, а у ФМ області при $T < T_C$ електрон-фононні взаємодії слабшають за рахунок релаксації гратки та збільшення кінетичної енергії електронів у результаті встановлення далекого ФМ порядку, що призводить до делокалізації e_g -електронів провідності. Добре узгодження між теоретичними розрахунками та експериментальними даними свідчить про існування малих магнітних ЯТ-поляронів вище T_C та їх перекриття при температурі близької до T_C із подальшим переходом у ФМ стан [3, 109, 113]. Залежно від сили взаємодії між DE і електрон-фононою взаємодією, яке визначається концентрацією іонів Mn^{4+} , ЯТ-спотвореннями та наявністю точкових дефектів вакансійного типу [109], основний стан системи або залишається напівпровідниковим ($d\rho/dT < 0$), або стає металевим ($d\rho/dT > 0$) [109], тобто з'являється фазовий перехід «метал-напівпровідник» при температурі T_{ms} .

Модель полярону малого радіуса дозволяє більш правильно передбачати температуру Кюрі T_C , а також пояснювати високі значення питомого опору ρ та

MR ефекту в манганітах [109]. При накладанні магнітного поля, яке вибудовує локалізовані спіни в певному напрямку, відбувається збільшення кінетичної енергії e_g -електронів провідності, що призводить до їх делокалізації, зменшення питомого опору $\rho(H)$ і, як наслідок, – до збільшення MR ефекту $MR = [\rho(0) - \rho(H)]/\rho(0)$ [2, 102].

Для опису транспортних властивостей $\rho(T)$ манганітів у ПМ напівпровідниковій області при $T > T_C$ та T_{ms} існує кілька підходів.

Звичайний активаційний процес:

$$\rho(T) = \rho_\infty \cdot \exp[E_a/(k_B T)], \quad (1.3)$$

де ρ_∞ – залишковий опір для межі $T \rightarrow \infty$; E_a – енергія активації; k_B – стала Больцмана; T – абсолютна температура [114]. Такий підхід (1.3), як правило, рідко використовують у зв'язку із наявністю ряду недоліків, які виявляються в занижених значеннях рухомості та складності інтерпретації експериментальних даних [3].

Іншим найбільш поширеним підходом є термоактивований процес дифузійного типу:

$$\rho(T) = [k_B/(ne^2 D)] \cdot T^n \cdot \exp[E_a/(k_B T)], \quad (1.4)$$

де $D = a^2 \cdot \nu$ – коефіцієнт дифузії; e і n – заряд і його концентрація; ν – частота стрибка носіїв по квазілокалізованим поляронним станам, які знаходяться на відстані порядку параметра елементарної комірки a ; n – показник ступеня при температурному множнику для адіабатичного ($n = 1$) та неадіабатичного ($n = 1.5$) процесів [115]. Цей підхід (1.4), заснований на моделі полярону малого радіуса Мотта-Девіса, використовується в діапазоні температур $T > \theta_D/2$, де θ_D – температура Дебая.

Енергія активації E_a в рівнянні (1.4) може бути записана як:

$$E_a = \begin{cases} W_H + W_D / 2, & \text{для } T > \theta_D / 2 \\ W_D, & \text{для } T < \theta_D / 4 \end{cases}, \quad (1.5)$$

де W_D – різниця енергій між локалізованими станами (енергія розпаду полярону) та W_H – енергія стрибка полярону. Відповідно до моделі Мотта-Девіса [116], вираз для енергії стрибка W_H має вигляд:

$$W_H = e^2/4\epsilon_p(1/r_p - 1/R), \quad (1.6)$$

де $1/\epsilon_p = 1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon$ – діелектрична стала полярону, а ϵ_∞ і ϵ – високочастотна та низькочастотна (НЧ) діелектрична сталі; $r_p = 1/2(\pi/6N)^{1/3}$ – радіус полярону; N – число носіїв заряду, що припадають на одиницю об'єму; $R = (1/N)^{1/3}$ – середня відстань між центрами поляронів.

Для підтвердження існування полярону малого радіуса в області температур $T > T_C$ і T_{ms} необхідно, щоб виконувалася нерівність $J < W_H/3$, де J – ширина поляронної зони [117].

Важливим параметром у моделі полярону малого радіуса є безрозмірна константа електрон-фононої взаємодії γ_{ph} , яка характеризує ступінь локалізації електронів провідності та виражається через відношення енергії взаємодії електрона із ґраткою до кінетичної енергії електронів провідності $\gamma_{ph} = 2W_H/hv$ [116]. Відомо [116], що значення $\gamma_{ph} > 4$ відповідають сильній електрон-фононій взаємодії, яку спочатку спостерігали для АФМ ізолятора LaMnO_3 . Як було показано [111, 118, 119], константа електрон-фононої взаємодії γ_{ph} безпосередньо пов'язана із температурою Кюрі T_C та дуже залежить від типу заміщення (ізовалентне або неізовалентне заміщення А- і В-катіонів), наявності точкових дефектів вакансійного типу та зовнішніх впливів (H, E, T, P).

У діапазоні температур $T_C, T_{ms} < T < \theta_D/2$ відбувається моттовський процес провідності зі змінною довжиною стрибка [120]:

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot \exp[(T_0/T)^x], \quad (1.7)$$

де ρ_0 і T_0 – константи, а x – показник ступеня температурного множника для тримірної ($x = 1/4$), двомірної ($x = 1/3$) та одомірної ($x = 1/2$) систем. Зі зниженням температури e_g -електронам провідності стає енергетично вигідніше здійснювати переходи на більш далекі відстані, ніж на сусідні вузли ґратки.

Для опису експериментальних залежностей $\rho(T)$ у діапазоні низьких температур ФМ металевої фази при $T < T_C, T_{ms}$ існує кілька емпіричних рівнянь [115, 118, 121]:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_2 T^2, \quad (1.8)$$

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{2.5} T^{2.5}, \quad (1.9)$$

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5}, \quad (1.10)$$

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_5 T^5, \quad (1.11)$$

де ρ_0 – залишковий опір, який представляє собою внесок від доменів, міжзеренних границь та інших температурно-незалежних механізмів розсіювання. Доданок $\rho_2 T^2$ є внеском від електрон-електронного процесу розсіювання; $\rho_{2.5} T^{2.5}$ – внесок від електрон-магنونного процесу розсіювання; $\rho_{4.5} T^{4.5}$ – внесок від двомагنونного розсіювання, що виникає внаслідок спін-хвильових флуктуацій; $\rho_5 T^5$ – внесок від електрон-фононних процесів розсіювання. Експериментально встановлено [115, 121], що, як правило, при низьких температурах до 100 К опір манганітів здебільшого визначається електрон-електронним розсіюванням, а при більш високих температурах внесок стає істотним від двомагنونних процесів розсіювання.

Вибір тієї чи іншої моделі з відповідними параметрами (1.3–1.11) визначається найкращим описом експериментальних значень $\rho(T)$ як у низькотемпературному, так і високотемпературному інтервалах.

1.5. Діелектричні властивості

Характерною особливістю матеріалів, що володіють діелектричними властивостями, є здатність поляризуватися. Під дією зовнішнього електричного поля діелектричний матеріал поляризується в результаті зсуву в ньому електричних зарядів один відносно одного, тобто з'являються елементарні електричні моменти $p = qx > 0$, де q – електричний заряд, а x – його зміщення. У формуванні електричного моменту, як правило, беруть участь електрони (спотворення та зміщення електронних оболонок), іони (взаємне зміщення катіонних і аніонних підґраток) та диполі (макродиполі). Залежно від природи виникнення електричного моменту існують наступні механізми поляризації: пружні, теплові, міграційні, електромеханічні та електрокалоричні [122, 123].

Пружний (деформаційний) механізм поляризації виникає в результаті досить сильного пружного зв'язку всіх електричних зарядів один з одним у кристалічній структурі, а їх зміщення з положення неполяризованого стану в

зовнішньому електричному полі становлять $10^{-3} - 10^{-6}$ нм. При відключенні електричного поля $E = 0$ відбувається процес пружного повернення в рівноважний неполяризований стан за дуже короткий час $10^{-12} - 10^{-16}$ с (див. рис. 1.13).

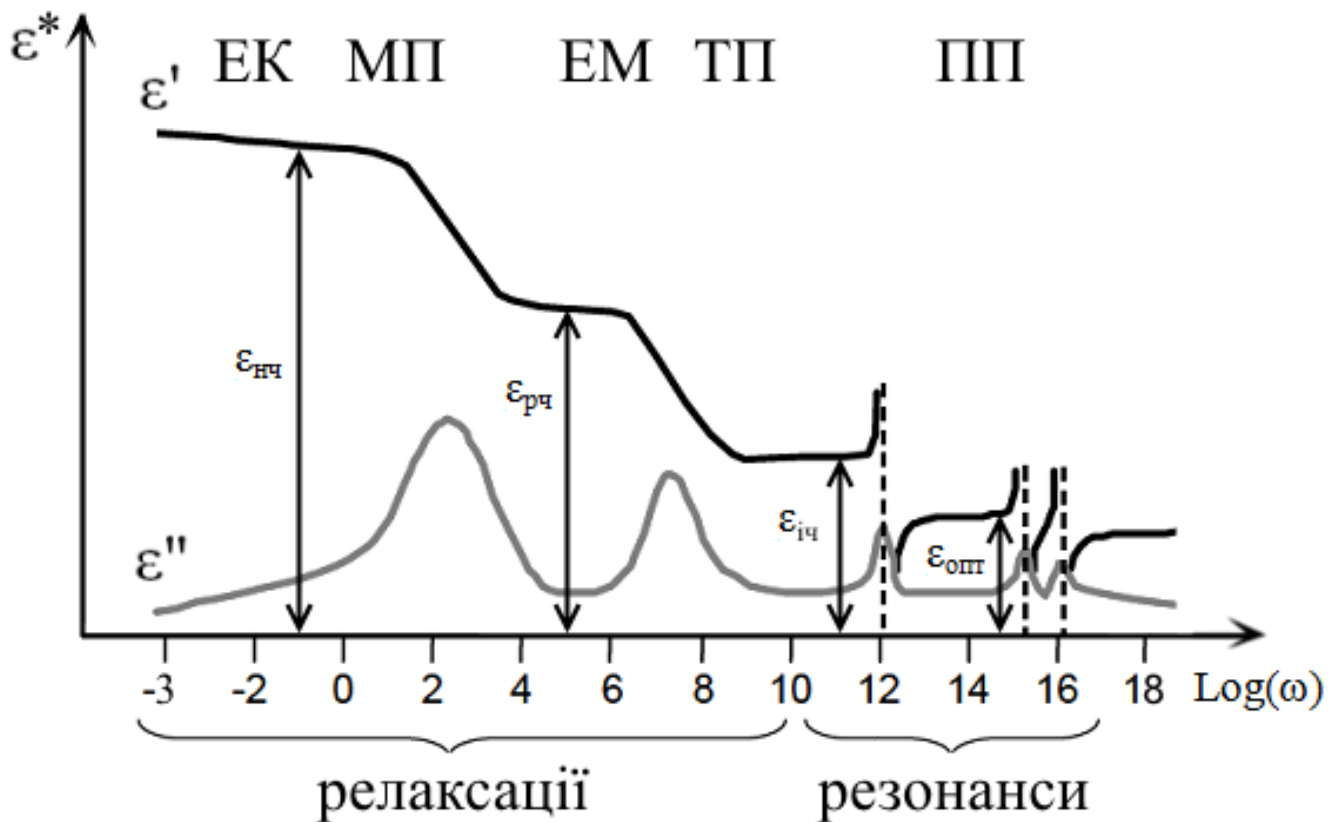


Рис. 1.13. Діелектричний спектр $\varepsilon^*(\omega)$, що характеризує вклади різних механізмів поляризації: ЕК, МП, ЕМ, ТП і ПП – електрокалорична, міграційна, електромеханічна, тепла та пружна поляризації в низькочастотному ($\varepsilon_{\text{нч}}$) $10^{-5} - 10^4$, радіочастотному ($\varepsilon_{\text{рч}}$) $10^4 - 10^{11}$, інфрачервоному ($\varepsilon_{\text{іч}}$) $10^{11} - 10^{15}$ та оптичному ($\varepsilon_{\text{опт}}$) $10^{15} - 10^{17}$ діапазонах [122, 124] відповідно.

Тепловий (стрибковий) механізм поляризації відбувається у випадку слабого зв'язку між деякою кількістю електричних зарядів, на процес поляризації яких дуже впливає тепла енергія та наявність структурних дефектів. У межах неоднорідності структури відбувається локалізація заряджених частинок, які під дією теплового руху можуть здійснювати стрибки на відстань ~ 1 нм. Такий термоактивований процес протікає досить повільно $10^{-2} - 10^{-9}$ с (див. рис. 1.13) та залежить від температури, яка характеризує швидкість теплового руху.

Найбільше зміщення зв'язаних електричних зарядів, яке може досягати $\sim 10^6$ нм, є характерним для механізму міграційної (об'ємнозарядної) поляризації. При цьому процес накопичення електричного заряду є макроскопічним і відбувається на межі неоднорідностей структури (кристалітів, границь зерен, поверхонь розділу, пор, дефектів, вкраплень). Такий вид поляризації часто ще називають Максвелл-Вагнерівським [125]. Слід зазначити, що час релаксації, тобто час «розсмоктування» об'ємного заряду, протікає дуже повільно $\sim 10^{-3} - 10^3$ с і має найбільший внесок у діелектричну проникність (див. рис. 1.13). У цьому випадку діелектрична проникність буде характеризуватися «ефективною» $\epsilon_{\text{еф}}$, яка дуже залежить від геометричних розмірів діелектрика та наявності в ньому домішок і дефектів. Слід зазначити, що механізми пружної та теплової поляризації відповідають мікроскопічній моделі Лоренца і тому вони характеризуються «істинною» діелектричною проникністю ϵ [122].

Механізм електромеханічної поляризації заснований на запасі енергії в механічній формі під дією електричного поля, визначається $\epsilon_{\text{еф}}$ і характерний для п'єзоелектриків. При цьому час релаксації знаходиться в діапазоні $10^{-5} - 10^{-8}$ с.

Механізм електрокалоричної поляризації спостерігається в піроелектриках, в яких енергія акумулюється в тепловій формі, визначається $\epsilon_{\text{еф}}$ та має часовий діапазон процесу релаксації $10^1 - 10^4$ с.

Як видно з діелектричного спектру (див. рис. 1.13), комплексна діелектрична проникність ϵ^* складається з дійсної ϵ' та уявної ϵ'' частин, тобто $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$. При цьому вводять поняття тангенса кута діелектричних втрат, який чисельно дорівнює відношенню струму провідності до зміщення та може бути виражений через діелектричну проникність як $\text{tg}\delta = \epsilon'' / \epsilon'$. Діелектричні втрати, що представляють собою дисипації електричної енергії в діелектрику, в основному виникають за рахунок провідності та запізнення теплової поляризації.

Для того, щоб описати частотну залежність $\epsilon^*(\omega)$ теплової та міграційної поляризації використовують релаксаційні рівняння Дебая [125]:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (1.12)$$

де $\varepsilon(\infty)$ і $\varepsilon(0)$ – високочастотна та НЧ діелектрична проникності; ω – частота дисперсії; τ – час релаксації. Оскільки, в реальних діелектриках, як правило, засвідчено існування декількох видів поляризації із різним їх внеском у дисперсію релаксаційного виду, то в загальному випадку рівняння (1.12) може бути записане як сума вкладів від рівнянь Дебая, Коул-Девідсона та Коул-Коула [126, 127]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon_1(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\varepsilon_2(0) - \varepsilon(\infty)}{(1 + i\omega\tau_2)^\gamma} + \frac{\varepsilon_3(0) - \varepsilon(\infty)}{(1 + i\omega\tau_3)^{1-\alpha}}, \quad (1.13)$$

де α – параметр, що характеризує ширину спектра для моделі Коул-Коула; γ – параметр, що описує асиметрію спектра для моделі Коул-Девідсона; $\tau_{1,2,3}$ – час релаксації для трьох процесів; $\varepsilon_{1,2,3}(0) - \varepsilon(\infty)$ – діелектричний внесок релаксаційної поляризації. Кожен із доданків рівняння (1.13) може бути використаним окремо для опису діелектричних властивостей РЗ перовскітів. У випадку з манганітом лантану $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$, що представляє собою при малих δ АФМ-ізолятор із діелектричними сталими $\varepsilon(0) \approx 18 - 20$ [128–130] і $\varepsilon(\infty) \approx 2 - 6.6$ [81, 131, 132], частотні залежності $\varepsilon^*(\omega)$ у НЧ та радіочастотному (РЧ) діапазонах описано моделями Коул-Девідсона [133] або Коул-Коула [128]. Для мультифероїків $\text{BiFeO}_{3\pm\delta}$ зі сталими $\varepsilon(0) \approx 30 - 80$ [8, 134, 135] і $\varepsilon(\infty) \approx 4 - 5.4$ [134, 136] діелектричні спектри $\varepsilon^*(\omega)$ в НЧ і РЧ діапазонах описано модифікованими рівняннями Дебая [137] та Максвелл-Вагнерівським типом релаксації [138].

Таким чином, розглядаючи різні варіанти виникнення електричного моменту p в діелектричному матеріалі, необхідно відзначити, що відповідні для них механізми поляризації часто співіснують один з одним і не мають чіткої частотної межі, що розділяє різні механізми виникнення поляризаційних ефектів.

1.6. Неоднорідність фазового стану

Манганіти відносяться до сильнокорельованих електронних систем, в яких співіснують фазові переходи «метал-напівпровідник» і «феро-парамагнетик», а також різні типи магнітного, зарядового та орбітального впорядкування [102]. У таких металооксидах спостерігаються внутрішні електронні неоднорідності, які проявляються в співіснуванні ФМ металевої та АФМ ізолюючої фаз [109, 139].

Крім цих двох фаз також може реалізовуватися ФМ металевий і зарядово-впорядкований (ЗВ) ізолюючий стан. Конкуруючі взаємодії між цими фазами, тобто між локалізованими та делокалізованими зарядовими носіями, викликають появу ФР.

Існування ФР вперше було запропоновано Нагаєвим для манганітів [140], у яких при низькому рівні допіювання виникали ФМ області всередині АФМ матриці. Таке неоднорідне співіснування АФМ і ФМ фаз є енергетично вигіднішим, ніж однорідний скошений АФМ стан [106]. При цьому носії заряду концентруються у ФМ областях, сприяючи зниженню їхньої кінетичної енергії.

Якщо концентрація носіїв заряду занадто мала, щоб встановити ФМ порядок усього об'єму, то утворюються статичні або динамічні ФМ металічні краплі (кластери) або страйпи [139, 141]. Розмір таких неоднорідностей знаходиться в діапазоні $\sim 1 - 200$ нм і дуже залежить від сили взаємодії між DE і кулонівським відштовхуванням, а також від концентрації носіїв заряду, складу, середнього розміру А-позиції катіонів і зовнішніх чинників (T, P, H, E) [109].

Зі зростанням рівня допіювання ФМ області починають стикатися одна з одною та в перколяційному підході може виникнути металевий стан. Як було показано за допомогою різних моделей, підходів і комп'ютерного моделювання [106, 109, 139, 141, 142], явище ФР тісно пов'язане з теорією перколяції виникнення та співіснування металевих і ізолюючих (напівпровідникових) областей у манганітах.

Перший доказ ФР у манганітах було зроблено Волланом і Коєхлером для складу манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [100]. За допомогою нейтронної дифракції було показано співіснування ФМ і А-типу АФМ фаз для нестехіометричного складу $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ із концентрацією $\text{Mn}^{4+} = 14, 18$ і 20% , а також для складу $\text{La}_{0.89}\text{Ca}_{0.11}\text{MnO}_3$. Іншим цікавим ефектом, який підтверджує явище ФР, є об'ємне зміщення [143] або як прийнято його називати в англомовній літературі «exchange bias» [144, 145]. Цей ефект полягає в зміщенні гістерезисних кривих намагнічування в результаті впливу односпрямованої обмінної анізотропії, що виникає на межі поділу матричної ФМ структури та зв'язаними з нею обмінними

взаємодіями площинного АФМ кластера. При цьому система ФМ-АФМ охолоджується в статичному магнітному полі, проходячи через температуру Нееля. Такий ефект спостерігали в кобальтитах [144, 146], феритах [147] і манганітах [37, 148].

Найбільш важливий результат [149], що наочно демонструє співіснування провідних ФМ металевих (зарядово-спотворених) та ізолюючих ЗВ доменів (кластерів) у манганітах $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ (див. рис. 1.14), було отримано Іехарою з використанням резистивних і магнітних методів, а також просвічуючого електронного мікроскопа. Середній розмір таких доменів нерегулярної форми для концентрації $y = 0.375$ при 20 К складає ~ 500 нм (див. рис. 1.14а). Зі збільшенням температури від 17 до 120 К при $T > T_C$ для $y = 0.4$ (див. рис. 1.14б і в) домени стають нанорозмірними. На рис. 1.14г у субмікронному масштабі показано співіснування провідних ФМ (білі області) та ізолюючих ЗВ (темні області) доменів. За відсутності магнітного поля $H = 0$ вектори намагніченості різних ФМ областей неупорядковані (див. рис. 1.14г). У полі $H = 4$ кЕ (див. рис. 1.14г) відбувається перколяційний перехід у металеву фазу, що супроводжується колосальним МР ефектом. При цьому в таких слабких полях розміри ФМ металевих і ЗВ доменів не змінюються та мають стабільний характер.

Таким чином, явище ФР призводить до мікроскопічних або мезоскопічних неоднорідних розподілів носіїв заряду та їх взаємодій один з одним, що викликає появу різних типів співіснування магнітних і провідних станів, які добре ілюструються ФД.

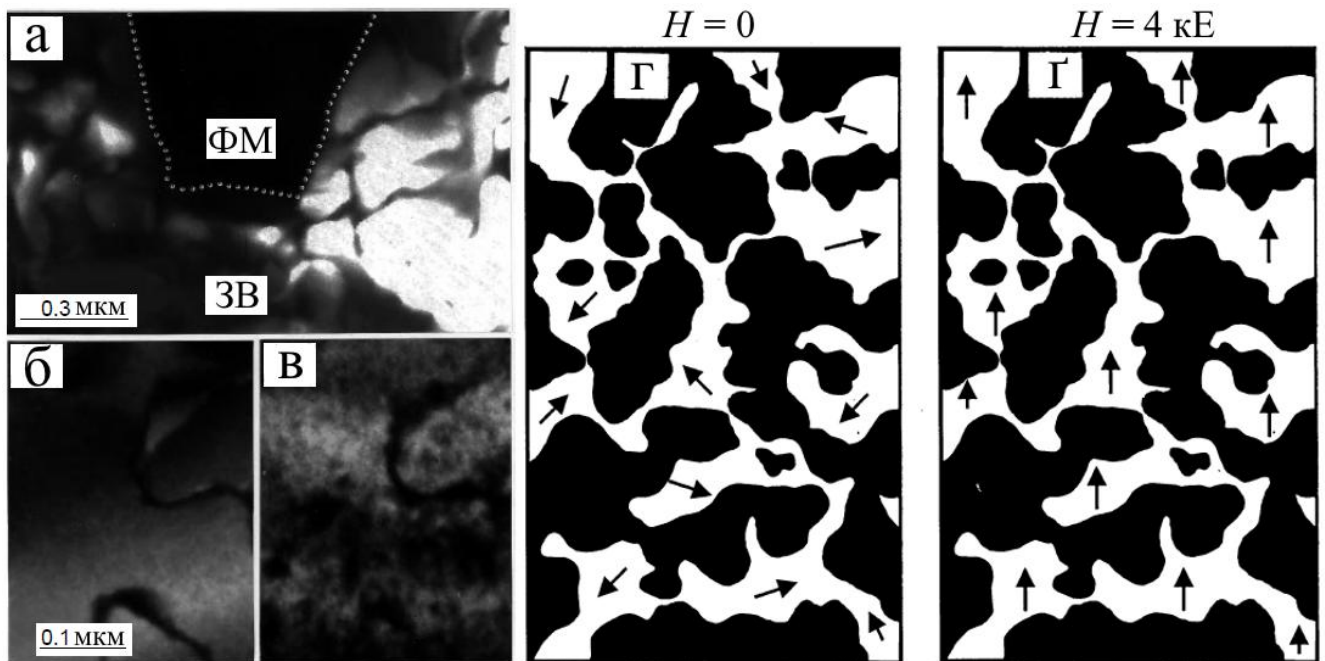


Рис. 1.14. Температурна еволюція доменів (а, б, в) і схематична субмікронна доменна структура в полі $H = 0$ (Г) та 4 кЕ (Г) манганіту $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ [149].

Найбільш дослідженими складами РЗ манганітів є лантан-стронцієві $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ і лантан-кальцієві $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ системи, основні властивості яких наведені на ФД (див. рис. 1.15).

Лантан-стронцієві манганіти відносяться до широкозонних манганітів із високим значенням температури Кюрі $T_C \approx 370$ К [4, 109]. При крайніх значеннях концентрації x склади LaMnO_3 і SrMnO_3 знаходяться в А- і G-типах АФМ ізолюючих фаз відповідно. За низького рівня допіювання $0 < x < 0.1$ спостерігається скошений АФМ ізолюючий стан, в якому спостерігається зародження ФМ фази всередині АФМ матриці. У вузькому діапазоні концентрацій $x \approx 0.1 - 0.175$ зафіксовано складну картину співіснування ФМ ізолюючої та ЗВ фаз. За температур вище температури Кюрі T_C та температури Нееля T_N для $x = 0 - 0.25$ засвідчено ПМ ізолюючий стан, який зі збільшенням x змінюється на ПМ металеву фазу. При низьких температурах для $0.175 < x < 0.5$ спостерігається ФМ металевий стан, обумовлений появою високочастотного електронного ДЕ [3]. Із подальшим зростанням концентрації $0.5 < x < 0.95$ зафіксовано ЗВ стан нижче температури T_{CO} і зміна А-типу АФМ ізолюючої фази

на С-тип при $x = 0.7$. Слід зазначити, що при кімнатній температурі зі збільшенням x спостерігається зміна типу симетрії з орторомбічної (O' , O^*) в ромбоєдричну (R), тетрагональну (T) та кубічну (C) кристалічну структури.

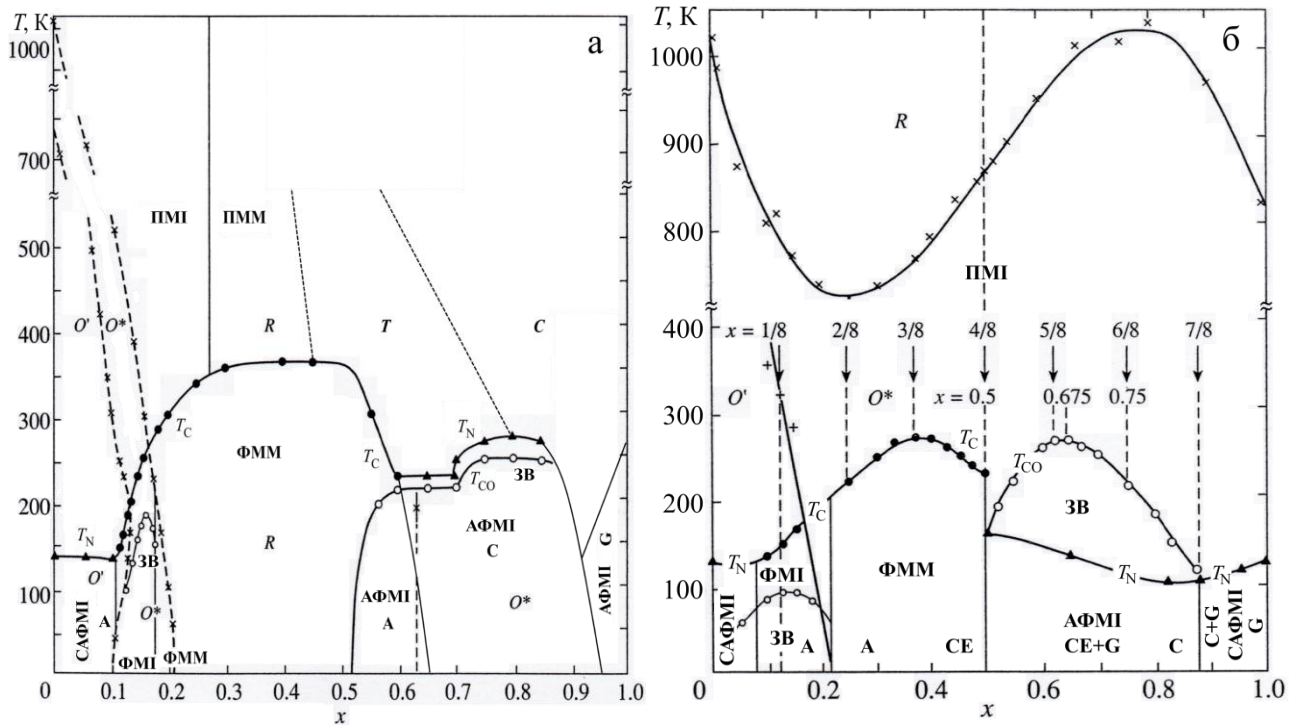


Рис. 1.15. Фазові діаграми магнітних та провідних станів рідкісноземельних $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (а) і $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (б) манганітів (T_C – температура Кюрі; T_N – температура Нееля; T_{CO} – температура зарядового впорядкування; ФМІ, АФМІ, ПМІ – феро-, антиферо- і парамагнітна ізолююча фази; САФМІ – скошена АФМІ фаза; ФММ і ПММ – феро- і парамагнітна металева фази; ЗВ – зарядове впорядкування) [4, 78].

Лантан-кальцієві манганіти відносяться до середньозонних систем із меншим значенням температури Кюрі $T_C \approx 260$ К [4, 109]. При високих температурах $T > T_N$, T_C і T_{CO} у всьому діапазоні x , система знаходиться в ПМ ізолюючому стані. За низьких температурах зі збільшенням x до 0.225 спостерігається перехід із скошеного АФМ ізолюючого стану в одночасне співіснування ФМ ізолюючої та ЗВ фаз. У діапазоні $0.225 \leq x \leq 0.5$, поряд із ФМ металевою фазою, з'являється колосальний МР ефект. Із подальшим зростанням $x \geq 0.5$ зафіксовано ЗВ у вигляді страйпів, що співіснує з СЕ-типом АФМ

ізолюючої фази. Для $0.87 \leq x < 1.0$ реалізується скошена АФМ ізолююча фаза, яка для крайнього заміщення CaMnO_3 з ідеальною кубічною структурою має G-тип АФМ ізолюючого стану. Слід зазначити, що у всьому діапазоні x і в температурному інтервалі до ~ 700 К зберігається орторомбічна O^* структура. Для ряду концентрацій $x = N / 8$ ($N = 1, 3, 4, 5$ і 7) склад має ряд характерних особливостей [109]. При $x = 1/8$ і $5/8$ засвідчено максимуми для ЗВ стану при температурі T_{CO} . У ФМ металевій області при $x = 4/8$ температура T_C досягає свого максимального значення. При $x = 4/8$ спостережено фазовий перехід із ФМ металевого у ЗВ і АФМ ізолюючий стани. Існує чітка межа при $x = 7/8$, де закінчується ізолюючий ЗВ стан і спостерігається скошена АФМ ізолююча фаза.

Окремий інтерес представляють одновалентні заміщення в А-позиції та ізовалентні заміщення в В-позиції кристалічної структури манганітоперовскітів.

Відмінною особливістю одновалентного заміщення є існування межі розчинності, вище якої зразок стає неодноразним. Як було показано для РЗ манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ [23, 27, 29, 34], такою граничною концентрацією є $x = 0.2$ (див. рис. 1.16а). Зі зростанням x до 0.2 спостерігається збільшення температури Кюрі T_C , зміна типу провідності від ФМ ізолюючого у ФМ металевий стан і відсутність ЗВ. Вище температури T_C у всьому діапазоні концентрацій x простежено ПМ ізолюючий стан. При концентрації $x \approx 0.05$ існує двофазний структурний стан, нижче якої при $x < 0.05$ засвідчено орторомбічний $R\bar{1}ma$ структурний тип, а вище при $x > 0.05$ – ромбоєдричний $R\bar{3}c$ тип спотворення.

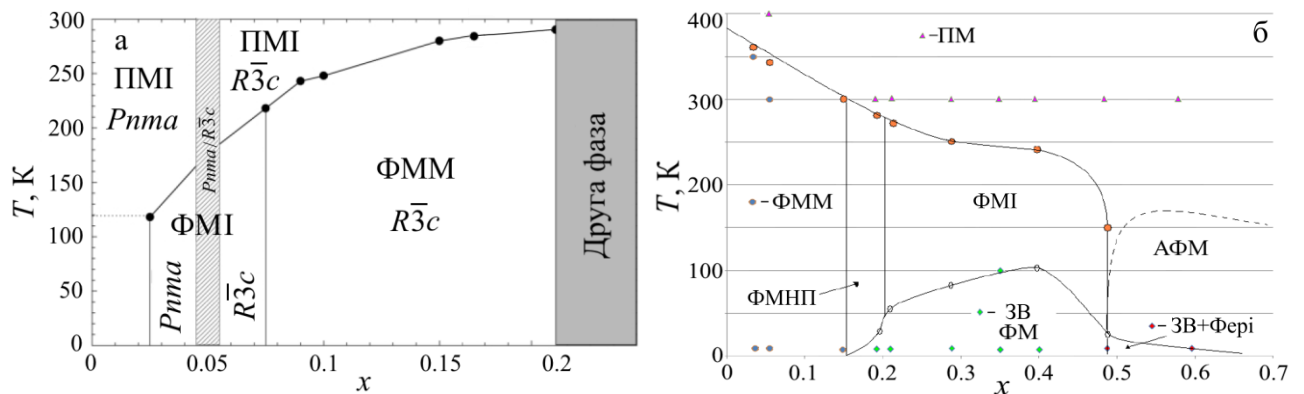


Рис. 1.16. Фазові діаграми манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ (а) і $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (б)

[23, 150].

Із аналізу ФД манганіту $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (див. рис. 1.16б) бачимо, що при заміщенні Mn^{3+} іонами Cr^{3+} в широкому діапазоні концентрацій $0.2 \leq x \leq 0.65$ спостережено ЗВ стан, який спочатку співіснує із ФМ фазою, а при $x \geq 0.5$ – із ферімагнітною та АФМ фазами [150]. Зі збільшенням x від 0 до 0.5 відбувається поступова зміна типу провідності від ФММ металевого у напівпровідниковий ФМ і потім у ФМ ізолюючий стан.

До інших перспективних матеріалів зараховують вісмут-вміщуючі мультифероїки $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ з $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ і Gd , ФД яких із використанням рентгеноструктурних, диференціальної скануючої калометрії, просвічуючої електронної мікроскопії та раманівської спектроскопії даних наведені на рис. 1.17. Для всіх складів засвідчено лінійне зменшення температури Кюрі T_C зі зростанням x і зміна типу симетрії із ромбоєдричної $R3c$ з сегнетоелектричною α -фазою в орторомбічну $Pnma$ з параелектричною β -фазою при $T > T_C$ [151]. При цьому зі збільшенням порядкового номера РЗ елемента Ln спостерігається зменшення іонної поляризації А-катіонів і фактора толерантності t , який лінійно зв'язаний із температурою T_C .

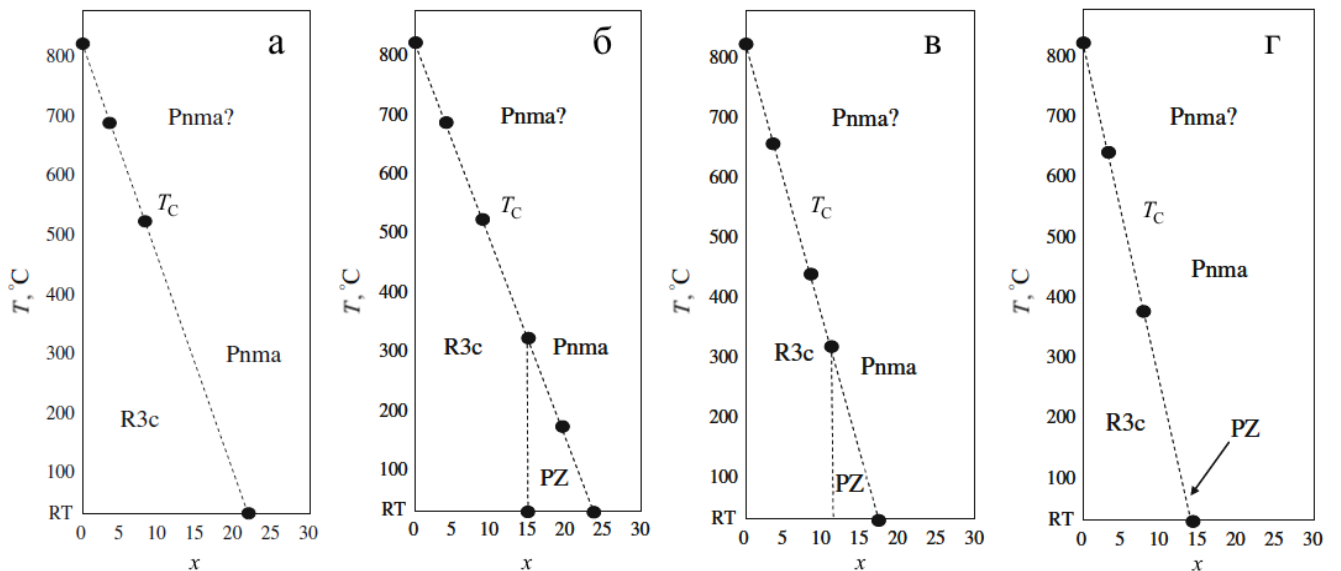


Рис. 1.17. Фазові діаграми $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ з $\text{Ln} = \text{La}$ (а), Nd (б), Sm (в) і Gd (г) [151].

Область PZ відповідає структурі PbZrO_3 .

1.7. Висновки до першого розділу

У цьому розділі проведено комплексний аналіз структури, її дефектності, фазових переходів, транспортних, магнітних і діелектричних властивостей металооксидів зі структурою перовскіту. Встановлено, що в щільно упакованій структурі ABX_3 можуть існувати тільки точкові дефекти вакансійного типу – катіонні $V^{(c)}$ та аніонні $V^{(a)}$ вакансії. Показано, що концентрація точкових дефектів або дефектність структури D впливає на зміну не тільки структурних, а й магнітних, транспортних і діелектричних властивостей рідкісноземельних перовскітів. Розглянуто механізм подвійного обміну, проаналізовано правила Гуденафа-Канаморі та основні типи магнітних структур у манганітах. На основі аналізу моделі полярону малого радіуса встановлено критерії її застосування та наведено основні рівняння температурної залежності питомого опору. Розглянуто різні види механізмів поляризації та їх внесок у низькочастотний, надвисокочастотний, інфрачервоний та оптичний діапазони. Проведено аналіз фазових діаграм магнітного та провідного станів рідкісноземельних перовскітів.

РОЗДІЛ 2

СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ

Для встановлення закономірностей впливу складу та дефектності структури на структурні, магнітні, резистивні, МР, магніторезонансні та діелектричні властивості нестехіометричних РЗ манганітів і феритів вісмуту зі структурою перовскіту було отримано полікристалічні зразки. Залежно від типу заміщення їх можна умовно розділити на наступні склади: 1) склади із ізовалентним заміщенням А-катіона $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ [36], $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ [39], $\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ [35], $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ [32], $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ [37], ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+} \text{ і } \text{Eu}^{3+}$), $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [45]); 2) склади із неізовалентним заміщенням А-катіона $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ [34], $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ [33], $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ [38]; 3) склади із заміщенням надстехіометричного марганцю 3d-іонами перехідних металів $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ і Ni) [43, 44, 54, 55, 57, 58].

2.1. Способи отримання керамічних зразків

2.1.1. Метод твердофазного синтезу

Об'ємні полікристалічні зразки РЗ манганітів було отримано за стандартною керамічною технологією методом ТФС [152]. Для приготування шихти використовували в стехіометричному співвідношенні порошкові суміші La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Pr_6O_{11} , Pr_2O_3 , $\text{Nd}(\text{OH})_3$, Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , SrO , SrCO_3 , AgNO_3 , CaO , KMnO_4 , Bi_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 , Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 і NiO марок «ЧДА» (> 98%) і «ОСЧ» (> 99.5%) із ретельним їхнім перемішуванням і подрібненням до однорідної маси в агатовій ступці впродовж двох годин. Зважування хімічних реагентів проводили на аналітичних вагах ВЛА-200г-М із похибкою ± 0.0002 г.

Синтез проводили одно- або двостадійним твердофазним методом у діапазоні температур $t_{\text{син}} = 800 - 1000$ °С (18 – 20 год). Після синтезуючого відпалу шихту повторно подрібнювали, пресували в таблетки діаметром $\text{Ø} = 8$ мм і висотою $h = 2 - 4$ мм під тиском $P = 0.2$ ГПа із подальшим їх відпалом на

підкладках із Al_2O_3 або ZrO_2 у діапазоні температур $t_{\text{сп}} = 980 - 1500$ °С (20 – 3.5 год). Синтез і відпал проводили в електропечі в режимі повільного нагріву та охолодження в повітрі.

2.1.2. Метод швидкого рідкого спікання

Складність отримання однофазного мультифероїку BiFeO_3 пов'язано з особливостями діаграми стану системи $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [153]. У стані стабільної рівноваги співіснують три проміжні фази – основна фаза фериту вісмуту BiFeO_3 , а також дві домішкові фази вищих оксидів вісмуту $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ і $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Отримання однофазного стехіометричного складу BiFeO_3 ускладнено летючістю вісмуту вище точки плавлення Bi_2O_3 (817 °С) і термодинамічною нестабільністю BiFeO_3 в повітрі під час відсутності рівноважного розчину-розплаву $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [154]. Багато експериментальних робіт вказують на те, що отримання однофазних мультифероїків BiFeO_3 методом ТФС представляє собою вкрай складне завдання, вирішити яке можна тільки у вузьких межах температур, складів і тиску [87].

У цій дисертаційній роботі було вдосконалено експрес-методику отримання однофазних Ві-вміщуючих РЗ мультифероїків, яку засновано на RLS-методі [155, 156]. Суть RLS-методу полягає в тому, що процес утворення матричної структури перовскіту BiFeO_3 відбувається при температурах, що перевищують температуру плавлення легкоплавкої складової Bi_2O_3 (817 °С) і протікає значно інтенсивніше за рахунок більшої швидкості перенесення речовини в рідкому стані (див. рис. 2.1). Спікання за участю рідкої фази може тривати кілька хвилин, а не десятки годин, як при ТФС. Додатковою перевагою короткого часу протікання синтезу є те, що перовскіт BiFeO_3 не встигає розкластися на оксиди $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ і Bi_2O_3 . Все це призводить до значного скорочення часу синтезу та можливості отримання однофазних складів вісмут-вміщуючих мультифероїків RLS-методом.

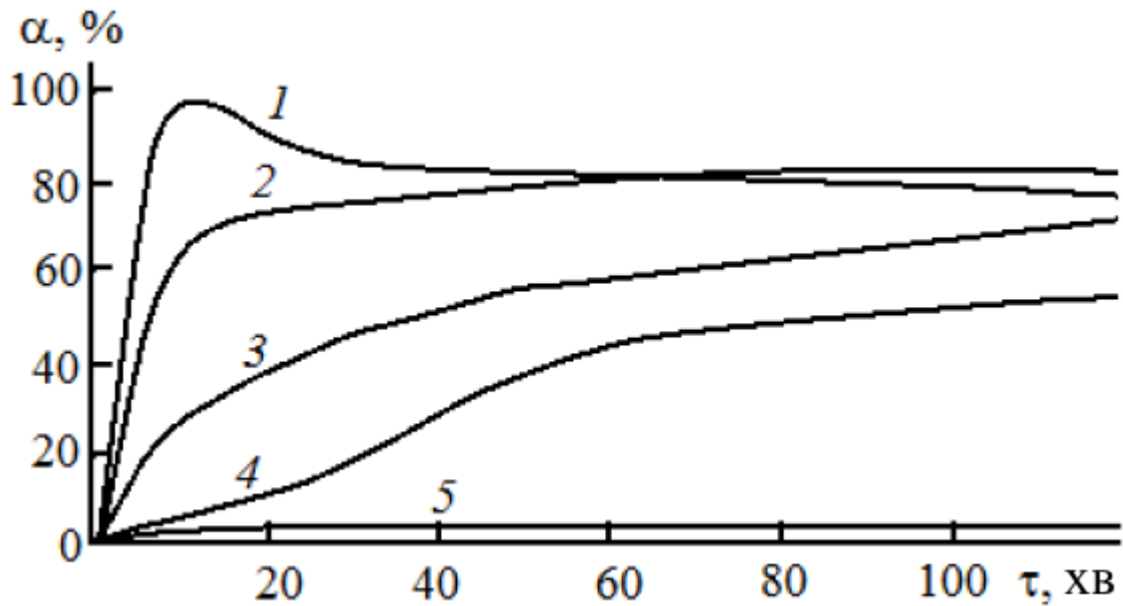


Рис. 2.1. Кінетика утворення BiFeO_3 при різних температурах спікання (T , °C): 1 – 850, 2 – 800, 3 – 730, 4 – 700, 5 – 600 [30].

Об'ємні полікристалічні зразки вісмут-вміщуючих мультифероїків $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ із концентраціями $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ і 0.5 було отримано вдосконаленою RLS експрес-методикою. Суміш порошків La_2O_3 ($\geq 99.0\%$), Bi_2O_3 ($\geq 99.5\%$) і Fe_2O_3 ($\geq 99.5\%$) у стехіометричному співвідношенні прокалювали при $180\text{ }^\circ\text{C}$ (4 год) для видалення вологи, ретельно перемішували в агатовій ступці для отримання однорідної маси протягом 2.5 годин із періодичним просіюванням кожні 30 хвилин через спеціальне сито, потім пресували в таблетки діаметром $\varnothing = 8$ мм і висотою $h = 3$ мм під тиском $P = 0.2$ ГПа із подальшим їхнім швидким спіканням на підкладках із Al_2O_3 або ZrO_2 в діапазоні температур $t_{\text{сп}} = 830 - 880\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 8 хвилин. Відпал здійснювали в електропечі в режимі швидкого нагрівання та охолодження зразків в повітрі за наступною схемою. Спочатку піч нагрівали до температури спікання $\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$, потім у неї вносили таблетований зразок і стабілізували температуру до температури відпалу $t_{\text{сп}}$. Зразок відпалювався протягом 8 хвилин, після чого його діставали з печі та охолоджували швидким природним охолодженням у повітрі протягом 10 хв.

Склади $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ з концентраціями $x = 0.1, 0.15$ і 0.2 зазнавали додаткового синтезуючого відпалу при $t_{\text{сп}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$ (18 год) для зняття

мікронапруг і дослідження впливу дефектності структури на їхні структурні та діелектричні властивості.

Хімічний і фазовий склади, а також стехіометричне співвідношення двох катіонних *A*- і *B*-підґраток у досліджуваних зразках визначено за допомогою рентгенофазного аналізу та проконтрольовано за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM).

2.2. Методи визначення структури та її дефектності

2.2.1. Рентгеноструктурний метод

Симетрію, параметри кристалічної ґратки та фазовий склад визначено на дифрактометрах ДРОН-3 в $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінюванні та PANalitical X-Pert PRO MRD в $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінюванні. Криві дифракційного відбиття було записано або в 2Θ моді від 15° до 85° із кроком сканування 0.02° та часом набору в точці 2 сек на дифрактометрі PANalitical X-Pert PRO MRD, або з кроком сканування 0.02° в інтервалі кутів 2Θ від 18° до 90° і часом експозиції у кожній точці 5 – 10 сек на дифрактометрі ДРОН-3.

Якісний фазовий аналіз на дифрактометрі PANalitical X-Pert PRO MRD було проведено в базі даних ICDD, PDF-2 Release 2012 за допомогою програми Crystallographica Search-Match Version 3, 1, 0, 0, а концентрації присутніх фаз оцінено за допомогою методу корундових чисел [157]. Напруга на рентгенівській трубці становила 45 кВ, а струм 40 мА.

На дифрактометрі ДРОН-3 рентгенофазний аналіз було проведено методом кількісного зіставлення значень інтенсивностей ліній $I_{(hkl)}$ рентгенівського спектру досліджуваних зразків із відповідними значеннями $I_{(hkl)}$ довідкових стандартів JCPDS.

Параметри кристалічної ґратки було знайдено зі значень набору міжплощинних відстаней $d_{(hkl)}$, обчислених за розміщенням максимуму для кожного дифракційного рефлексу.

Похибка вимірювань на установці ДРОН-3 для визначення фазового складу становила $\sim 4\%$, а параметрів кристалічної ґратки $\sim 0.01\%$. На дифрактометрі

PANalitical X-Pert PRO MRD похибка вимірювань була нижчою та становила ~ 3% і ~ 0.005% при визначенні фазового складу та параметрів кристалічної ґратки відповідно.

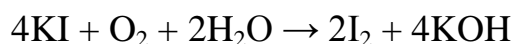
2.2.2. Термогравіметричний метод

Термогравіметричний аналіз було здійснено для визначення зміни маси зразків $\Delta m/m$ після їх синтезу та відпалювання. Зміна маси зразків $\Delta m/m$ при відсутності летючості катіонів відбувається в результаті циклічних змін вмісту кисню в процесі нагрівання та охолодження зразків [5], а також втрати азоту, вуглецю або водню в початкових порошкових сумішах [34]. Отримані синтезовані порошки та таблетовані зразки зважували до та після їх нагрівання на аналітичних вагах ВЛА-200г-М із похибкою ± 0.0002 г.

2.2.3. Метод йодометричного титрування

Для визначення кисневого індексу " $O_{3\pm\delta}$ " і знаходження середньої валентності іонів марганцю та заліза було використано метод йодометричного титрування [158]. Для цього наважку зразка масою 40 – 50 мг поміщали в колбу, додаючи до неї, в залежності від складу, або 10 мл 2.5% розчину HCl і 10 мл 17% розчину KI (для РЗ манганіту), або 2 мл 20% розчину HCl і 10 мл 17% розчину KI (для фериту вісмуту). Процес розчинення проби тривав у середньому 10 – 30 хвилин для РЗ манганіту та 1 хвилину для фериту вісмуту. Утворений після розчинення порошку заміщеного манганіту або фериту вісмуту йод титрують 0.8% розчином $Na_2S_2O_3$, використовуючи в ролі індикатора свіжоприготовлений розчин крохмалю. Похибка такого методу визначення вмісту кисню становить ± 0.02 на молярну формульну одиницю.

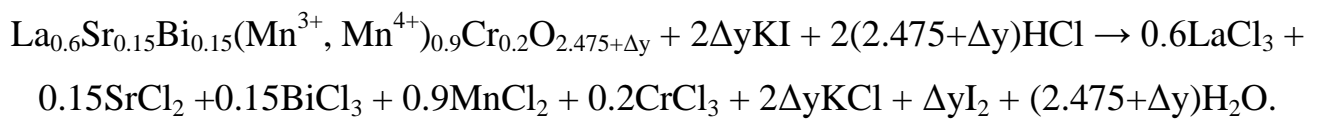
Відомо, що KI може окислюватися під дією світлового опромінення в присутності кисню повітря за схемою:



Для мінімізації втрат йоду, проводили так званий «холостий дослід» (проба без зразка).

Кисневий індекс, а також середній ступінь окислення перехідного металу (марганцю або заліза) було визначено в повітрі при кімнатній температурі методом йодометричного титрування. Для манганітів лантану, як і для феритів вісмуту, часткове заміщення в *A*- або *B*-підгратках може призводити до зміни ступеня окислення марганцю та заліза (кобальту, нікелю та інше) або утворення кисневих вакансій, або і того й іншого одночасно.

На прикладі Ві-вміщуючого РЗ манганіту $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ з концентрацією $x = 0.2$ зміну величини кисневого індексу можна представити наступною схемою:



При цьому передбачено, що іони вісмуту та хрому знаходяться в Bi^{3+} і Cr^{3+} валентних станах.

Значення коефіцієнта надлишкового кисню Δy розраховували за формулою:

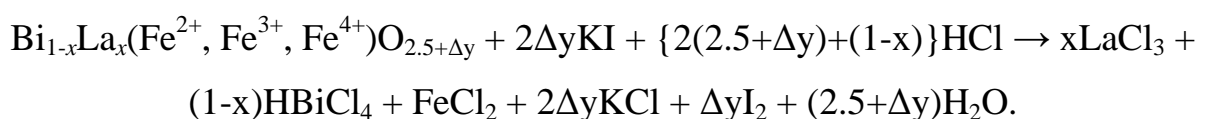
$$\Delta y = \frac{0.001 \cdot N \cdot V \cdot M_r}{2 \cdot m - 0.016 \cdot N \cdot V},$$

де N , V – нормальність (%) і обсяг (мл) розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченого на титрування наважки зразка масою m (г); M_r – молекулярна маса речовини без обліку надлишкового кисню (г / моль).

Відновлена (гіпотетична) форма, коли всі елементи знаходяться в нижчих ступенях окислення, має вигляд $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}(\text{Mn}^{2+})_{0.9}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{2.475}$. Враховуючи попередні дані дослідження Δy та використовуючи принцип збереження електронейтральності, середня валентність іонів марганцю $\bar{\omega}_{\text{Mn}}$ визначається як:

$$\bar{\omega}_{\text{Mn}} = (2 \cdot (2.475 + \Delta y) - (3 \cdot 0.6 + 2 \cdot 0.15 + 3 \cdot 0.15 + 3 \cdot 0.2)) / 0.9.$$

У випадку з мультифероїком фериту вісмута $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ зміну величини кисневого індексу можна записати у вигляді:



Тоді відновлена форма, з урахуванням фіксації всіх елементів у нижчих ступенях окислення, набуває вигляду $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x(\text{Fe}^{2+})\text{O}_{2.5}$, а середня валентність іонів заліза $\bar{\omega}_{\text{Fe}}$ визначається як: $\bar{\omega}_{\text{Fe}} = (2 \cdot (2.5 + \Delta y) - (3 \cdot (1 - x) + 3 \cdot x)) / 1$.

Таким чином, визначаючи з експерименту Δy та використовуючи принцип збереження електронейтральності, можна беззаперечно визначити середню валентність іонів марганцю або заліза.

2.2.4. Метод скануючої електронної мікроскопії

Для визначення мікроструктури та середнього розміру кристалітів, а також проведення хімічного та фазового аналізу досліджених складів було використано метод СЕМ із застосуванням рентгенівського мікроаналізу на растровому мікроскопі JSM-6490LV (JEOL, Японія). Уточнення хімічного та фазового складу двох катіонних *A*- і *B*-підґраток здійснено за допомогою енергодисперсійного спектрометра INCA Penta FET×3 (OXFORD Instruments, Англія). Зйомку проведено в режимі вторинних (SEI) і зворотньо розсіяних (BEI) електронів за напруги 20 кВ зі збільшенням в 30 – 20000 разів і фокусуванням електронного пучка на поверхні зразка до 10 нм. Відносна похибка визначення стехіометричного співвідношення двох катіонів *A*- і *B*-підґраток і фазового складу становить ~ 4%.

2.3. Магнітні методи

2.3.1. Метод диференціальної магнітної сприйнятливості

Диференціальну магнітну сприйнятливість χ_{ac} було визначено за допомогою модуляційного методу на диференціальному магнітометрі при наведенні електрорухомої сили в приймальній котушці в результаті наявності в ній сердечника зі зразка з ненульовою магнітною сприйнятливістю [159]. Перерахунок на абсолютні значення диференціальної магнітної сприйнятливості зразка $4\pi N\chi_{\text{ac}}$ було проведено з наближенням моделі еліпсоїда обертання з урахуванням розмагнічуваного фактора N [160]:

$$\begin{aligned}
N_1 &= \frac{1}{2} abc \int_0^{\infty} \frac{dt}{(a^2 + t) \sqrt{(a^2 + t)(b^2 + t)(c^2 + t)}}, \\
N_2 &= \frac{1}{2} abc \int_0^{\infty} \frac{dt}{(b^2 + t) \sqrt{(a^2 + t)(b^2 + t)(c^2 + t)}}, \\
N_3 &= \frac{1}{2} abc \int_0^{\infty} \frac{dt}{(c^2 + t) \sqrt{(a^2 + t)(b^2 + t)(c^2 + t)}},
\end{aligned} \tag{2.1}$$

де a , b і c – піввісь еліпсоїда. Для зразка будь-якої геометрії сума розмагнічуваних факторів $N_1 + N_2 + N_3 = 1$.

Калібрування було проведено на еталонному ФМ нікелі сферичної форми ($N_1 = N_2 = N_3 = 1/3$). Зв'язок між магнітною сприйнятливістю зразка χ та магнітною сприйнятливістю речовини χ_p у ФМ стані ($\chi_p \rightarrow \infty$) визначається [161]:

$$\chi = \frac{\chi_p}{(1 + 4\pi N \chi_p)} = \frac{1}{4\pi N}. \tag{2.2}$$

Питомий за об'ємом сигнал еталонного зразка було визначено з урахуванням маси $m = 40$ мг і густини $\rho = 8.9$ г/см³ нікелю із подальшим множенням на його розмагнічуваний фактор $N = 1/3$. Аналогічні перетворення було також проведено для тестованого зразка зі своєю масою, густиною та розмагнічуваним фактором N із рівнянь (2.1). Значення абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості досліджуваного зразка $4\pi N \chi_{ac}$ було визначено відношенням питомого за об'ємом сигналу магнітної сприйнятливості тестованого зразка до значення питомого за об'ємом сигналу магнітної сприйнятливості еталонного ФМ зразка відповідно до рівняння (2.2).

Вимірювання температурних залежностей диференціальної магнітної сприйнятливості $\chi_{ac}(T)$ із подальшим визначенням температури Кюрі T_C проведено в модуляційному магнітному полі $h_{ac} = 0.1$ Е з частотою $\nu = 600$ Гц у температурному діапазоні $T = 77 - 400$ К. При цьому зміна температури зразка відбувалася в процесі його природного нагрівання після охолодження до азотних температур у нульовому магнітному полі. Швидкість нагрівання не перевищувала 1 К за хвилину з абсолютною похибкою вимірювання температури ~ 0.2 К. При

проведенні вимірювань вище кімнатної температури було використано біфілярно намотаний нагрівальний елемент, який дозволяє нагрівати зразок до 400 К.

Польові залежності диференціальної магнітної сприйнятливості $\chi_{ac}(H)$ виміряно при температурі $T = 77$ К в діапазоні магнітного поля H від -0.5 до $+0.5$ кЕ, спрямованого паралельно модуляційному полю h_{ac} .

Відносна похибка вимірювання диференціальної магнітної сприйнятливості не перевищувала 3%. Вимірювання температури T_C проведено з точністю ± 1 К.

2.3.2. Вібраційний метод визначення намагніченості

Вимірювання намагніченості M здійснено на вібраційних магнітометрах типу «Foner» виробництва фірми «Oxford Instruments» (Оксфорд, США) і LDJ-9500 (США). В основі роботи вібраційного магнітометра лежить індукційний метод [162], заснований на взаємодії змінного магнітного поля зразка, що коливається, із системою нерухомих котушок. Зразок закріплюється на штоці, поміщується в створюване елекромагнітом середовище однорідного магнітного поля H і приводиться в рух за допомогою електродинамічного вібратора. У системі вимірювальних котушок наводиться електрорухома сила, пропорційна магнітному моменту досліджуваного зразка.

Для визначення абсолютних значень намагніченості використовували метод порівняння з питомою намагніченістю σ еталонного зразка (Ni або Fe), який має розміри та форму близьку до досліджуваного зразка. Питомі намагніченості нікелю та заліза при кімнатній температурі відповідно дорівнюють $\sigma_{Ni} = 55.3$ Гс·см³/г і $\sigma_{Fe} = 217.4$ Гс·см³/г [163].

Температурні $M(T)$ та польові $M(H)$ залежності намагніченості вимірювали або в діапазоні температур $T = 4 - 300$ К і магнітного поля $H = 0 - 15$ кЕ із частотою коливання зразка $\nu = 1$ кГц на вібраційному магнітометрі типу «Foner», або в діапазоні $T = 90 - 350$ К і $H = 0 - 10$ кЕ з $\nu = 80$ Гц на вібраційному магнітометрі LDJ-9500.

Контроль, стабілізацію та вимір температури здійснено з використанням системи виробництва «Lake Shore» або «Ultrex» (Україна) із точністю ± 0.1 К. При

цьому похибка вимірювання питомої намагніченості за допомогою вібраційного магнітометра не перевищувала 2.5%.

2.4. Двохімпульсний метод Хана ЯМР ^{55}Mn

Для визначення резонансної частоти, середніх локальних магнітних полів, локальних магнітних і валентних станів іонів марганцю, а також неоднорідності їх оточення іншими іонами та вакансіями використано ядерний магнітний резонанс (ЯМР) на ядрах ^{55}Mn (двохімпульсний метод Хана) [164]. У цьому методі формування сигналу спінового відлуння відбувається в результаті впливу на систему ядерних спінів двох радіочастотних імпульсів рівної амплітуди, тривалість яких повинна задовольняти співвідношення $\pi / 2 - \tau - \pi / 2$ - відлуння (див. рис. 2.2), а частота заповнення відповідати резонансній частоті ЯМР:

$$F_0 = \gamma \cdot \langle H_{\text{лок}} \rangle, \quad (2.3)$$

де $\langle H_{\text{лок}} \rangle$ – середнє локальне магнітне поле, утворене на ядрах електронами; γ – гіромагнітне відношення, рівне $\gamma_{\text{Mn}} = 1055.45 \text{ (с} \cdot \text{Е)}^{-1}$ для ядер ^{55}Mn [165]. У результаті прецесійного руху ядерного магнітного моменту із ларморівською частотою F_0 навколо напрямку середнього локального магнітного поля $\langle H_{\text{лок}} \rangle$ відбувається резонансне поглинання енергії ядрами ^{55}Mn . Середнє локальне магнітне поле $\langle H_{\text{лок}} \rangle$ визначають із (2.3) і в загальному випадку подають як [166, 167]:

$$\langle H_{\text{лок}} \rangle = H_{\text{HF}} + H_{\text{дип}} + H_{\text{зовніш}} + H_{\text{інші}}, \quad (2.4)$$

де основним внеском є поля надтонкої взаємодії $H_{\text{HF}} \sim 10^5 - 10^6 \text{ Е}$ за рахунок поляризації внутрішніх s -оболонок атома в результаті їхньої обмінної взаємодії з електронами некомпенсованої $3d$ -оболонки марганцю; поля диполь-дипольної взаємодії $H_{\text{дип}} \sim 10^3 - 10^4 \text{ Е}$ є результатом взаємодії ядерного магнітного моменту з повними моментами навколишніх магнітних іонів; $H_{\text{зовніш}}$ – зовнішнє магнітне поле; $H_{\text{інші}}$ – інші магнітні поля, в які входять опосередкована взаємодія ядерних спінів через електронну спін-систему та квадрупольні поля. Останнім членом рівняння (2.4), через мале значення, як правило, нехтують.

Типові значення резонансних частот F_0 для іонів марганцю в структурі перовскіту знаходяться в діапазоні $F(\text{Mn}^{4+}) = 317 - 330$ МГц, $F(\text{Mn}^{3+}) = 410 - 420$ МГц і $F(\text{Mn}^{2+}) = 590 - 610$ МГц [167–169].

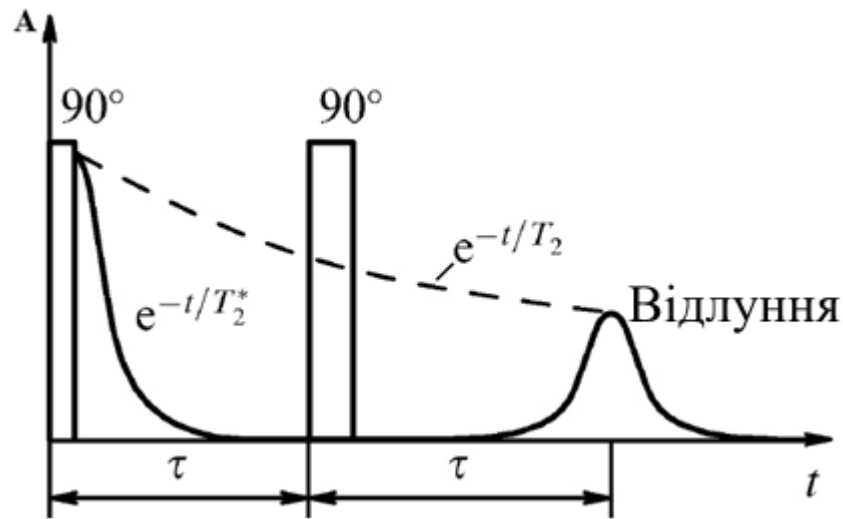


Рис. 2.2. Двохімпульсний метод Хана формування спінового відлуння [164].

Сpektри ЯМР ^{55}Mn було записано на автоматичному імпульсному спектрометрі ЯМР при температурі $T = 77$ К в діапазоні частот $F = 300 - 450$ МГц і зовнішньому модуляційному полі 0.1 Е. При цьому тривалість імпульсів становила $0.5 - 30$ мкс із часом затримки між ними $\tau = 4 - 30$ мкс. Похибка визначення частоти генератора становила 0.07% або ± 250 кГц (^{55}Mn), а температури ± 0.2 К.

Обробка та розкладання спектрів ЯМР ^{55}Mn на три складові гаусіана (F_1, F_2, F_3) з урахуванням мінімізації помилки здійснено за допомогою математичного пакета OriginPro 7.0.

2.5. Метод діелектричної спектроскопії

Для дослідження діелектричних властивостей та визначення механізмів поляризації РЗ манганітів і феритів вісмуту було здійснено вимірювання частотних залежностей відносної діелектричної проникності $\epsilon'(F)$ та тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta(F)$ методом діелектричної спектроскопії у НЧ $F = 1 - 10^6$ Гц і надвисокочастотному (НВЧ) $F = 8.15 - 12.05$ ГГц і $53.57 - 78.33$ ГГц [122, 170] діапазонах при кімнатній температурі.

Вимірювання діелектричних властивостей проведено на матеріально-технічній базі кафедри «Мікроелектроніки» Національного технічного університету України «КПІ ім. І. Сікорського».

Для вимірювання частотних залежностей $\varepsilon'(F)$ і $\operatorname{tg}\delta(F)$ у НЧ діапазоні було застосовано модернізований Q-метр Tesla VM-560 із можливістю виведення даних на комп'ютер. При цьому контакти на досліджувані зразки наносили механічним шляхом за допомогою сусального срібла або графіту. Похибка вимірювань діелектричної проникності ε' та тангенса кута діелектричних втрат $\operatorname{tg}\delta$ не перевищувала 3 і 5% відповідно.

Для визначення відносної діелектричної проникності ε' та тангенса кута діелектричних втрат $\operatorname{tg}\delta$ у НВЧ діапазоні на частоті $F = 8.15 - 12.05$ ГГц використано прилад для вимірювання коефіцієнта стоячої хвилі на базі панорамного індикатора Я2Р-67 і генератора коливальної частоти ГКЧ-61 спільно з вимірювальною коміркою (див. рис. 2.3) у режимі проходження стоячої хвилі [171]. На частоті $F = 53.57 - 78.33$ ГГц було використано прилад для вимірювання коефіцієнта стоячої хвилі на базі панорамного індикатора Я2Р-67 і генератора коливальної частоти Р2-69 у режимі проходження та відбиття стоячої хвилі. В обох випадках у всьому НВЧ діапазоні було зафіксовано S_{11} і / або S_{21} параметри чотирьохполюсника. За допомогою програми, написаної у середовищі GNUOctave 3.2.3 на кафедрі «Мікроелектроніки» НТУ «КПІ ім. І. Сікорського», за методом кінцевих різниць у часовій області [172] перерахували та визначили діелектричну проникність ε' і тангенс кута діелектричних втрат $\operatorname{tg}\delta$ у НВЧ діапазоні. При цьому похибка визначення ε' та $\operatorname{tg}\delta$ у діапазоні $F = 8.15 - 12.05$ ГГц не перевищувала 5 і 15% відповідно. У діапазоні частот $F = 53.57 - 78.33$ ГГц через відсутність щільного контакту зразка зі стінками хвилеводу похибка збільшувалася та досягала 10 і 20% для ε' і $\operatorname{tg}\delta$ відповідно.

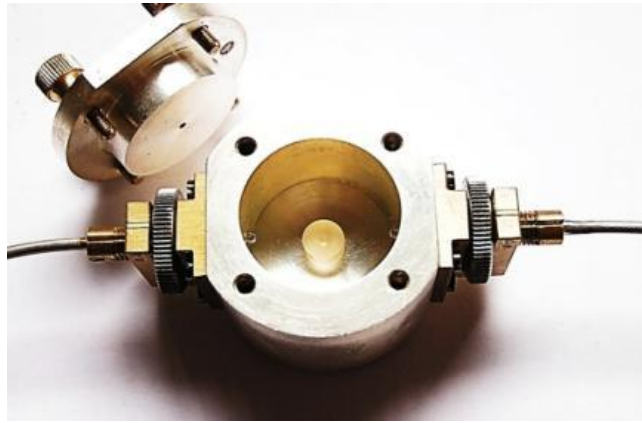


Рис. 2.3. Вимірювальна комірка для НВЧ діапазону [170].

2.6. Резистивний і магніторезистивний методи

Для вимірювання питомого опору ρ використано чотириконтактний резистивний метод [173]. Контакти нанесено механічним шляхом за допомогою індію або срібної пасти на поверхню плоскої грані зразка. Через крайні два зонди пропускали стабілізований струм 1 – 5 мВ, а з центральних контактів знімали різницю потенціалів. При цьому було враховано геометрію розташування контактів: для виключення впливу крайових ефектів розмір і товщина зразка повинна перевищувати розмір контактної області в площині розташування контактів [174].

Вимірювання температурних залежностей питомого опору $\rho(T)$ з подальшим визначенням температури фазового переходу «метал-напівпровідник» T_{ms} було здійснено в температурному діапазоні $T = 77 - 400$ К в процесі природного нагрівання зразка після його охолодження до азотних температур. При цьому швидкість нагрівання не перевищувала 1 К за хвилину, а абсолютна похибка вимірювання температури становила ± 0.2 К. При вимірах вище кімнатної температури використовували біфілярно намотаний нагрівальний елемент, який дозволяє проводити вимірювання до 400 К.

Оскільки РЗ манганіти володіють колосальним МР ефектом при температурі близькій до температури Кюрі T_C [3], то в зв'язку з цим було проведено вимірювання температурних залежностей МР ефекту $MR(T)$ в

зовнішньому магнітному полі $H = 5$ кЕ і в широкому температурному інтервалі $T = 77 - 400$ К. Значення МР ефекту визначено за формулою:

$$MR = (\rho - \rho_H) / \rho, \quad (2.5)$$

де ρ і ρ_H – значення питомого опору в нульовому магнітному полі та в полі $H = 5$ кЕ. Відносна похибка експерименту при обрахуванні значень питомого опору ρ та магнітоопору MR не перевищувала 3%, а температура фазового переходу «метал-напівпровідник» T_{ms} становила ± 1 К.

2.7. Висновки до другого розділу

При виконанні дисертаційної роботи було вдосконалено експрес-методику швидкого рідкого спікання для отримання однофазних вісмут-вміщуючих мультифероїків із високими значеннями діелектричної проникності. Запропоновано новий підхід для визначення середньої валентності марганцю та знаходження дефектних молярних формул, заснований на можливості використання не тільки ЯМР ^{55}Mn даних, але й результатів йодометричного титрування. Завдяки великій кількості експериментальних даних було отримано керамічні зразки нестехіометричних складів рідкісноземельних перовскітів із контрольованою дефектністю структури та заданими функціональними властивостями.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ В А-ПІДГРАТЦІ НА ДЕФЕКТНІСТЬ СТРУКТУРИ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ПЕРОВСКІТІВ

У цьому розділі проведено дослідження структури, її дефектності та функціональних властивостей РЗ манганітів і вісмут-вміщуючих мультифероїків при ізовалентному заміщенні А-катіона. На підставі аналізу експериментальних даних визначено дефектні молярні формули реальної перовскітової структури, яка містить катіонні та аніонні вакансії, а також різновалентні іони марганцю та заліза. Встановлено закономірності впливу дефектності структури на температури фазових переходів, магнітні, резистивні, магніторезонансні та МР властивості нестехіометричних складів РЗ манганітів. Проведено дослідження структурних, мікроструктурних і діелектричних властивостей вісмут-вміщуючих мультифероїків. Склади фериту вісмуту з концентрацією $x = 0.1, 0.15$ і 0.2 зазнавали додаткового синтезуючого відпалу при температурі $t_{\text{син}} = 700$ °С (18 год) для дослідження впливу дефектності структури на їхні структурні та діелектричні властивості. На основі аналізу експериментальних даних побудовано ФД «склад-дефектність структури-властивості», що дозволяють визначати склад РЗ манганіту з контрольованою дефектністю структури та заданими функціональними властивостями. Основні результати розділу опубліковано в роботах [32, 35–37, 39–42, 45–48, 53, 56].

3.1. Структура та властивості $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$

Керамічні зразки $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.6$) було отримано із стехіометричних порошкових сумішей Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Mn_3O_4 марок «ЧДА» (> 99.0%) методом ТФС при температурі $t_{\text{син}} = 1000$ °С (20 год) із подальшим їх пресуванням ($\varnothing = 8$ мм, $h = 2 - 3$ мм) під тиском 0.2 ГПа та відпалом при температурі $t_{\text{сп}} = 1200$ °С (20 год) в режимі повільного нагрівання та охолодження зразків у повітрі.

3.1.1. Структурні властивості

Згідно з рентгеноструктурними даними однофазні зразки $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ з концентрацією $x = 0 - 0.2$ містили орторомбічну *Pnma* фазу зі слабозмінними параметрами $a = 5.485 \text{ \AA}$, $b = 5.450 \text{ \AA}$ і $c = 7.712 \text{ \AA}$. У діапазоні концентрацій $x = 0.3 - 0.6$ зразки мали псевдокубічну структуру з переважно постійним параметром $a = 7.720 \text{ \AA}$. Слабку зміну об'єму елементарної комірки V перовскітової структури можна пояснити близьким розташуванням іонних радіусів Pr^{3+} ($R = 1.319 \text{ \AA}$) і Nd^{3+} ($R = 1.303 \text{ \AA}$) через однакове зниження аніонними вакансіями $V^{(a)}$ кисневого КЧ до 9 [70]. Використовуючи механізм дефектоутворення [175] в структурі перовскіту РЗ манганітів [176], який засновано на циклічності змін вмісту кисню, а також зміні валентності не тільки марганцю ($\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$), але й РЗ іона ($\text{Pr}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{4+}$ і $\text{Nd}^{3+} \leftrightarrow \text{Nd}^{2+}$) при підвищених температурах синтезу та відпалу, було визначено найбільш вірогідну дефектність структури (див. табл. 3.1) [36].

Таблиця 3.1

Молярні формули реальної перовскітової структури $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$

x	Молярні формули дефектної перовскітової структури	$V^{(a)}$, %	$V^{(c)}$, %
0	$\{\text{Pr}_{0.56}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{cl}V^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.70}^{3+}\text{Mn}_{0.30}^{4+}]_B\text{O}_{2.81}^{2-}V^{(a)}_{0.19}$	6.3	6.0
0.1	$\{\text{Pr}_{0.47}^{3+}\text{Nd}_{0.09}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.03}^{2+})_{cl}V^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}]_B\text{O}_{2.80}^{2-}V^{(a)}_{0.20}$	6.7	6.5
0.2	$\{\text{Pr}_{0.37}^{3+}\text{Nd}_{0.19}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.02}^{2+})_{cl}V^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}]_B\text{O}_{2.78}^{2-}V^{(a)}_{0.22}$	7.3	7.0
0.3	$\{\text{Pr}_{0.28}^{3+}\text{Nd}_{0.28}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.01}^{2+})_{cl}V^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.72}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}]_B\text{O}_{2.77}^{2-}V^{(a)}_{0.23}$	7.7	7.5
0.4	$\{\text{Pr}_{0.18}^{3+}\text{Nd}_{0.37}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}(\text{Mn}_{0.01}^{2+})_{cl}V^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.72}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}]_B\text{O}_{2.76}^{2-}V^{(a)}_{0.24}$	8.0	8.0
0.5	$\{\text{Pr}_{0.09}^{3+}\text{Nd}_{0.46}^{3+}\text{Sr}_{0.28}^{2+}V^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.72}^{3+}\text{Mn}_{0.28}^{4+}]_B\text{O}_{2.75}^{2-}V^{(a)}_{0.25}$	8.3	8.5
0.6	$\{\text{Nd}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}V^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.73}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}]_B\text{O}_{2.73}^{2-}V^{(a)}_{0.27}$	9.0	9.0

Завдяки аналізу молярних формул $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ видно, що зі збільшенням концентрації x підвищується концентрація аніонних $V^{(a)}$ і катіонних $V^{(c)}$ вакансій. Підтвердженням зростання концентрації $V^{(a)}$ та $V^{(c)}$ вакансій є

підвищення відносної втрати маси зразків $-\Delta m/m$ за даними термогравіметричного аналізу та зменшення гідростатичної густини γ зразків (див. табл. 3.2), отриманих за однакових умов ТФС. Такі зміни складу, структури, її дефектності та співвідношення Mn^{3+}/Mn^{4+} повинні впливати на транспортні та магнітні властивості кераміки $Pr_{0.6-x}Nd_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$.

3.1.2. Транспортні властивості

Температурні залежності питомого опору $\rho(T)$ кераміки $Pr_{0.6-x}Nd_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ (див. рис. 3.1) свідчать про зменшення температури фазового переходу «метал-напівпровідник» T_{ms} зі зростанням x (див. табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Фізичні властивості кераміки $Pr_{0.6-x}Nd_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$

x	$-\Delta m/m$, %	γ , г/см ³	V , Å	T_{ms} , К	T_N , К	T_C , К	T_C^{onset} , К	V_{FM} , %		d , мкм
								χ_{ac}	ЯМР	
0	1.17	5.43	230.7	300	–	267	320	22.0	22.0	2.3
0.1	1.55	5.40	230.5	293	–	238	320	24.2	24.7	2.0
0.2	1.83	5.06	230.4	290	135	240	310	22.6	23.4	1.8
0.3	2.32	5.07	230.3	280	133	228	310	26.7	26.8	1.7
0.4	2.57	5.08	230.2	275	133	215	308	27.0	27.1	1.6
0.5	2.85	5.04	230.1	260	133	205	308	26.8	29.5	1.5
0.6	3.05	5.03	230.0	250	130	195	285	32.4	32.4	1.4

Таке зменшення T_{ms} узгоджується зі зростанням концентрації $V^{(a)}$ та $V^{(c)}$ вакансій (див. табл. 3.1), що послаблюють обмінні взаємодії між іонами марганцю при DE $Mn^{3+} \leftrightarrow O^{2-} \leftrightarrow Mn^{4+}$. Зі збільшенням концентрації x спостерігається немонотонний характер зміни ρ в діапазоні $0.1 < x < 0.4$, що пов'язано зі структурним фазовим переходом із орторомбічної в псевдокубічний тип симетрії.

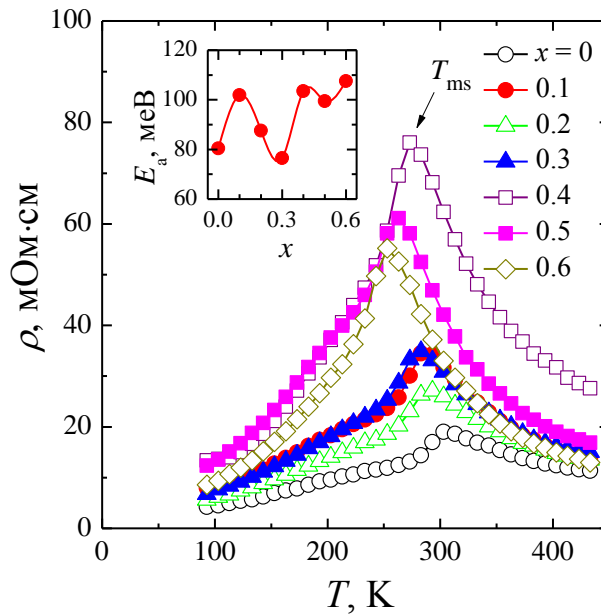


Рис. 3.1. Температурні залежності питомого опору $\rho(T)$ кераміки $Pr_{0.6-x}Nd_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$. На вставці – концентраційні залежності енергії активації.

Окремої уваги заслуговує концентраційна залежність енергії активації $E_a(x)$ (див. вставку на рис. 3.1), яка є важливою характеристикою транспортних властивостей РЗ манганітів, що характеризує ступінь неоднорідності електронного стану поблизу зони провідності [176]. Енергію активації E_a було розраховано для ПМ напівпровідникової області ($T > T_C$ і T_{ms}) із рівняння дифузійного типу (1.4).

На основі отриманих даних для адіабатичного процесу з показником $n = 1$ зафіксовано немонотонне зростання енергії активації від $E_a = 80$ меВ ($x = 0$) до 108 меВ ($x = 0.6$). Збільшення енергії E_a зі зростанням x пов'язано з підвищенням концентрації вакансій, які послаблюють високочастотний DE $Mn^{3+} \leftrightarrow O^{2-} \leftrightarrow Mn^{4+}$. Немонотонний характер залежності $E_a(x)$ припадає на область структурного переходу ($x = 0.1 - 0.3$) та пов'язане з ослабленням вкладу ЯТ-спотворень при переході з орторомбічної $Rnma$ симетрії в псевдокубічну фазу, для якої найбільший внесок у спотворення структури вносять тілтингові зміщення октаедричних комплексів MnO_6 у перовскітовій структурі. Подальше зростання енергії E_a при $x > 0.3$ обумовлено збільшенням дефектності структури та тілтингових спотворень.

3.1.3. Магнітні властивості та ЯМР ^{55}Mn

Температурні залежності абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(T)$ (див. рис. 3.2) свідчать про наявність фазового переходу «феро-парамагнетик» при T_C для всіх складів $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$. Зі збільшенням концентрації x температура Кюрі T_C знижується (див. табл. 3.2).

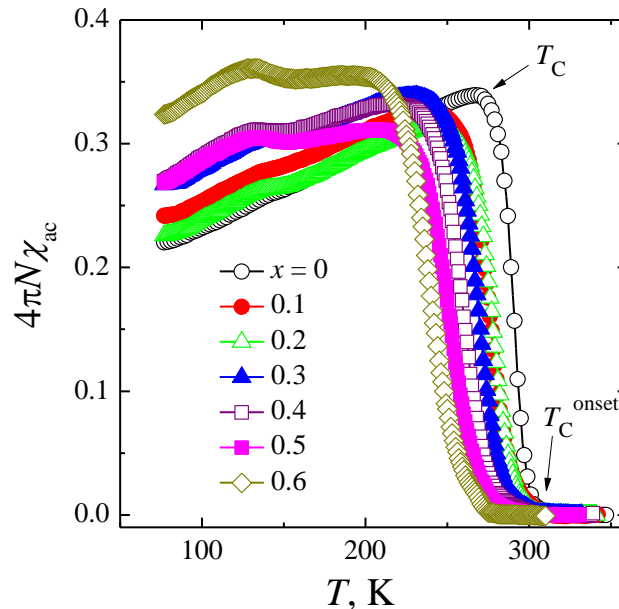


Рис. 3.2. Температурні залежності абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(T)$ кераміки $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Для зразків із високою концентрацією вакансій (див. табл. 3.1) і підвищеним вмістом Nd ($x = 0.3 - 0.6$) є характерним магнітне ФР, що проявилось на рис. 3.2 у вигляді двох максимумів на залежностях $4\pi N\chi_{ac}(T)$. Перший пік при більш високій температурі зумовлений ФМ впорядкуванням марганцю з температурою Кюрі T_C , яка знижується зі зростанням x . Другий пік пов'язаний із появою АФМ взаємодій нижче температури Нееля T_N для $x \geq 0.2$. При частковому ізовалентному заміщенні РЗ іона Pr^{3+} на катіон Nd^{3+} засвідчено незначне зниження температури T_N (див. табл. 3.2). Заслуговує на увагу ширина ФМ переходу ΔT_C , яка відповідає температурному інтервалу від T_C до T_C^{onset} , де T_C^{onset} – температура, при якій магнітна сприйнятливість $4\pi N\chi_{ac} \rightarrow 0$. Зі збільшенням x спостерігається розширення магнітного фазового переходу ΔT_C від 53 К ($x = 0$) до 70 К ($x = 0.2$) – для орторомбічної структури та від 93 К ($x = 0.4$) до 90 К ($x = 0.6$) – для

псевдокубічної структури. Таке підвищення неоднорідності магнітного стану викликане зростанням дефектності структури вакансійного типу (див. табл. 3.1), що сприяє мезо- і наноструктурному розшаруванню.

Важливою характеристикою локальних магнітних і валентних станів іонів марганцю [175], а також неоднорідності їх найближчого магнітного оточення є спектри ЯМР ^{55}Mn (див. рис. 3.3) [177].

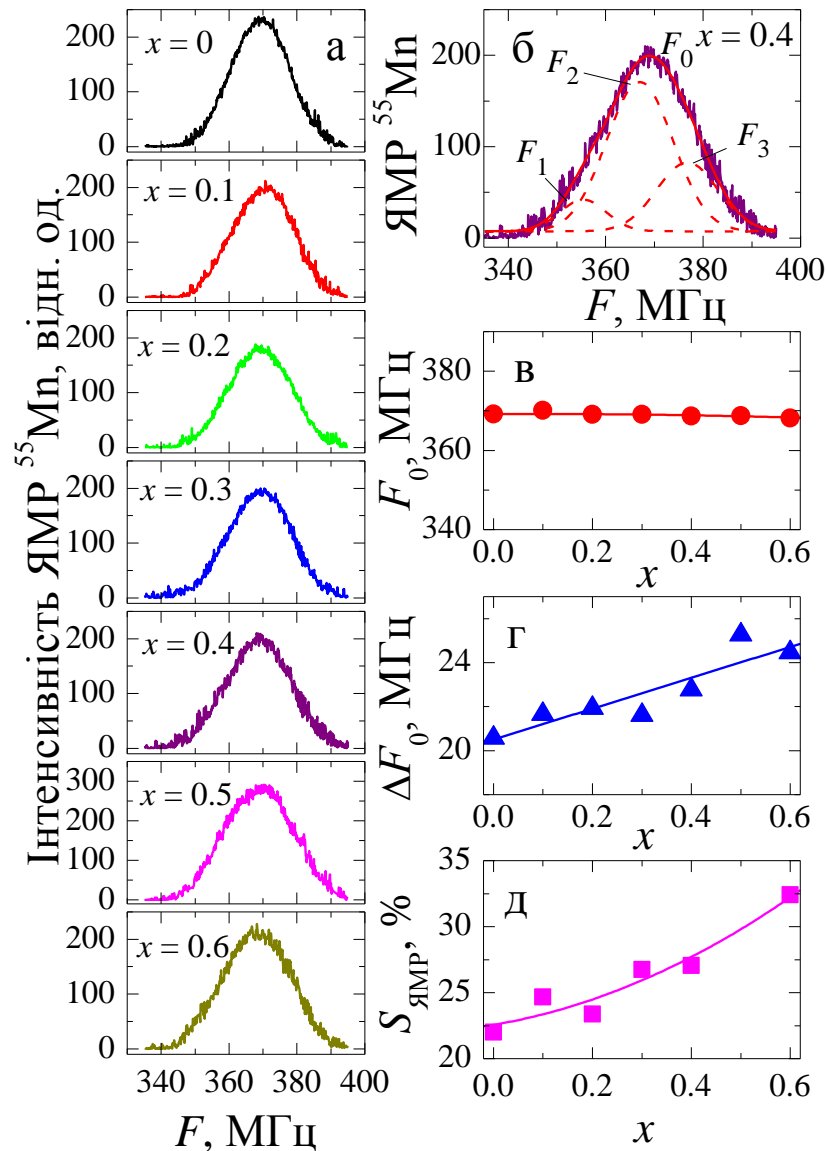


Рис. 3.3. Спектри ЯМР ^{55}Mn ($T = 77\text{ K}$) при екстраполяції часу затримки $\tau_{12} \rightarrow 0$ кераміки $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (а); приклад розкладання ЯМР спектру F_0 для складу з $x = 0.4$ на три гаусіани з резонансними частотами F_1, F_2 і F_3 (б); концентраційні залежності основної резонансної частоти F_0 (в), ширини спектра на його напіввисоті ΔF_0 (г) та площі під кривою поглинання $S_{\text{ЯМР}}$ (д).

При великомасштабному ФР магнітовпорядкованого стану РЗ манганітів [106] значний вплив на амплітуду спінового відлуння завдають релаксаційні процеси [178]. Амплітуда сигналу дуже залежить від неоднорідності магнітного оточення ядер ^{55}Mn . При ЯМР дослідженнях для вилучення впливу локальних релаксаційних процесів для кожного зразка було виміряно кілька кривих, що відрізняються одна від одної часом затримки між першим і другим імпульсами $\tau_{12} = 3.4 - 41.0$ мкс. Криві поглинання ЯМР сигналу отримано шляхом екстраполяції $\tau_{12} \rightarrow 0$ і зображено на рис. 3.3 (а).

Згідно комп'ютерної обробки найбільш ймовірним є розкладання ЯМР спектрів на три складові гаусіана. Розкладання на три компоненти пов'язано з неоднорідністю оточення іонів марганцю, які перебувають у стані змінної валентності $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. На рис. 3.3б бачимо, що спектр ЯМР з основною резонансною частотою $F_0 = 368.7$ МГц ($x = 0.4$) складається з трьох складових, серед яких мінімальна частота $F_1 = 355.6$ МГц відповідає іонам марганцю підвищеної валентності, в оточенні яких (із принципу локальної електронейтральності) знаходяться катіонні $V^{(c)}$ вакансії. Спектр із $F_2 = 367.0$ МГц, що має найбільшу площу під кривою поглинання, пов'язаний з іонами Mn, які беруть участь у DE і знаходяться в бездефектній матричній структурі. Поява третього спектра з частотою $F_3 = 376.8$ МГц пов'язана з іонами марганцю зниженої валентності, в оточенні яких перебувають аніонні $V^{(a)}$ вакансії.

Незначні зміни основної резонансної частоти F_0 від 369.2 МГц ($x = 0$) до 369.1 МГц ($x = 0.3$) і 368.2 МГц ($x = 0.6$) зі збільшенням концентрації x (див. рис. 3.3в) добре узгоджуються з незначним зниженням усередненої валентності марганцю від +3.30 до +3.27, що знаходяться у B -позиціях перовскітової структури (див. табл. 3.1). Збільшення ширини резонансної кривої на її напіввисоті ΔF_0 (див. рис. 3.3г) викликано підвищенням магнітної неоднорідності найближчого оточення марганцю зі зростанням концентрації вакансій (див. табл. 3.1), що послаблюють високочастотний DE [102].

Відповідно до теорії імпульсного методу ЯМР [166] площа $S_{\text{ЯМР}}$ під кривою поглинання пропорційна кількості ФМ центрів, тобто кількості ядер марганцю,

які беруть участь у ДЕ. Це дає можливість визначити методом ЯМР процентний вміст ФМ фази $V_{\text{ФМ}}$. На рис. 3.3д зображено концентраційну залежність площі $S_{\text{ЯМР}}$ під кривими поглинання сигналу ЯМР для всіх складів $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$). Значення $V_{\text{ФМ}}$, відповідно площі $S_{\text{ЯМР}}$, занесені в таблицю 3.2, з якої видно, що процентний вміст кількості ФМ фази, визначений методом ЯМР, корелює з тенденцією зростання обсягу ФМ фази, визначеної магнітним методом диференціальної магнітної сприйнятливості (див. рис. 3.2).

3.1.4. Магніторезистивні властивості та фазова діаграма

Склади РЗ манганітів зосереджують значну увагу в зв'язку з проявом у них МР ефекту. Температурні залежності $MR(T)$ (див. рис. 3.4) свідчать про наявність максимуму МР ефекту при температурі T_p близькій до температур фазових переходів T_{ms} і T_{C} . Температура T_p зі збільшенням концентрації x знижується від 290 К ($x = 0$) до 245 К ($x = 0.6$). Цей тип МР ефекту, пов'язаний із розсіяним на внутрішньокристалітних магнітних неоднорідностях дефектної перовскітової структури, підвищується зі зростанням x від 9 до 14%.

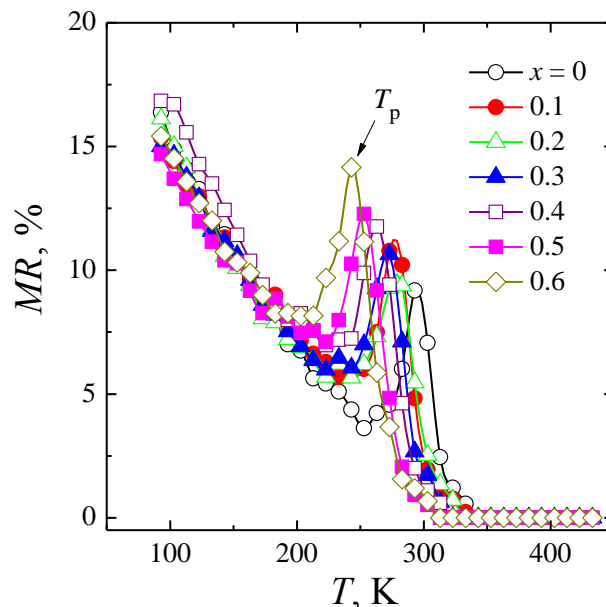
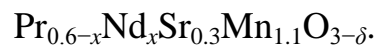


Рис. 3.4. Температурні залежності магніторезистивного ефекту кераміки



У низькотемпературній області при температурах $T < 250$ К спостережено інший тип МР ефекту, обумовлений розсіюванням при тунелюванні заряду на мезоструктурних неоднорідностях міжкристалітних границь [179, 180]. Величина цього ефекту більша, ніж першого. Цікавим є зіставлення зміни цього МР ефекту зі змінами кристалітної структури, наведеної за даними СЕМ (див. рис. 3.5). Спостережуване зменшення середнього розміру кристалітів d (див. табл. 3.2), що супроводжується збільшенням протяжності міжкристалітних границь, корелює з підвищенням МР ефекту тунельного типу (див. рис. 3.4) та дефектності перовскітової структури (див. табл. 3.1).

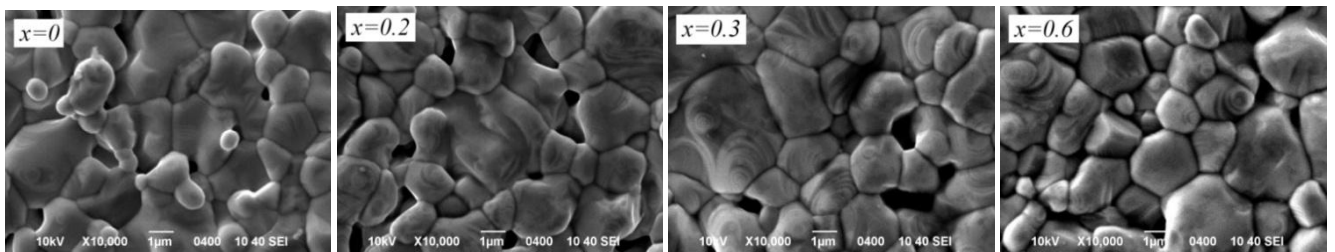


Рис. 3.5. Мікроструктура кераміки $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ за даними СЕМ.

Узагальненим результатом взаємозв'язку «склад-дефектність структури-властивості» є ФД (див. рис. 3.6) з якої видно, що зі зростанням концентрації x підвищується дефектність перовскітової структури вакансійного типу $V^{(a)}$, змінюється тип структури від орторомбічної до псевдокубічної симетрії, знижуються температури фазових переходів T_{ms} , T_{C} і підвищується МР ефект. Зі зниженням температури становлення далекого ФМ порядку відбувається через область становлення ближнього магнітного порядку. У перехідній області від T_{C} до $T_{\text{C}}^{\text{onset}}$ зафіксовано великомасштабне ФР, що виявляється в співіснуванні ФМ і ПМ областей, в яких відбуваються зміни характеру провідності від металевого типу до напівпровідникового при підвищенні температури. Для складів із підвищеним вмістом неодиму $x = 0.3 - 0.6$ за температурою $T_{\text{N}} \sim 133$ К ФМ характер магнітного впорядкування змінюється на АФМ.

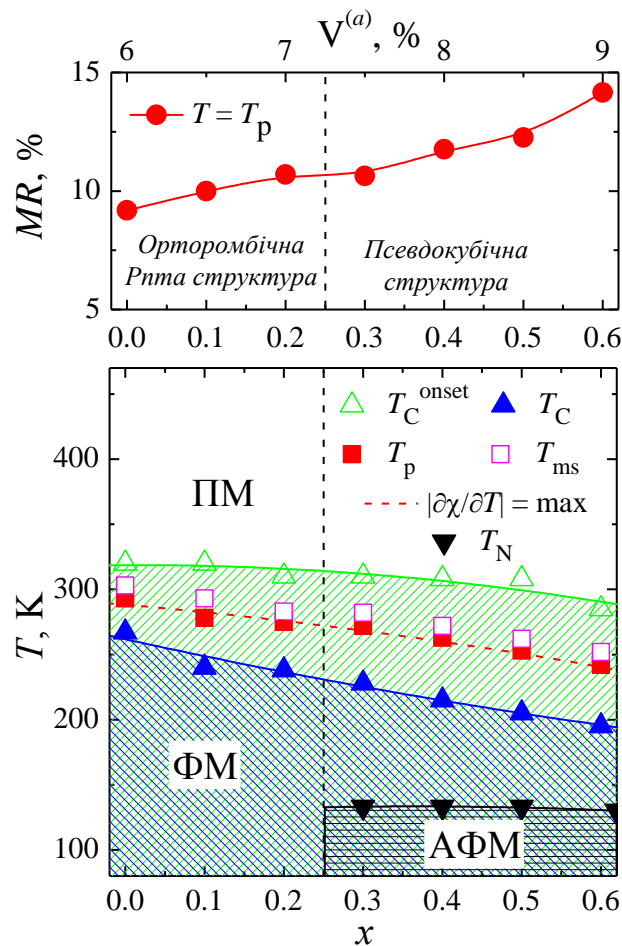


Рис. 3.6. Фазова діаграма магніторезистивної кераміки $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$.

3.2. Структура та властивості $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$

Керамічні зразки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) було отримано методом ТФС із ретельно перемішаних у стехіометричному співвідношенні та подрібнених в агатовій ступці відповідних порошкових сумішей $\text{La}(\text{OH})_3$, Pr_6O_{11} , $\text{Nd}(\text{OH})_3$, Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Mn_3O_4 і SrCO_3 марок «ЧДА» (99%). Після синтезуючого відпалу при температурі $t_{\text{син}} = 1000$ °С (20 год), повторного подрібнення, пресування під тиском 0.2 ГПа і відпалі при температурі $t_{\text{сп}}$ у режимі повільного нагріву та охолодження в повітрі було отримано дві партії зразків $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ із $t_{\text{сп}} = 1200$ °С (20 год) і 1400 °С (3.5 год).

3.2.1. Структурні властивості

Згідно з рентгеноструктурними даними однофазні керамічні зразки містили перовскітоподібну структуру. У серії зразків $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ спостережено

перехід від ромбоєдрично $R\bar{3}c$ спотвореної структури для $Ln = La$ і Pr до її псевдокубічного типу для $Ln = Nd, Sm$ і Eu . Параметр ґратки кераміки, що спікалася при $t_{сп} = 1200$ і 1400 °С, зменшувався від $a = 7.763$ Å і 7.764 Å ($Ln = La$) до $a = 7.747$ Å і 7.750 Å ($Ln = Pr$), $a = 7.735$ і 7.734 Å ($Ln = Nd$), $a = 7.717$ Å і 7.723 Å ($Ln = Sm$), $a = 7.708$ Å і 7.708 Å ($Ln = Eu$) відповідно. Кут α ромбоєдричного спотворення змінювався не дуже помітно від $90.32 \pm 0.01^\circ$ і 90.27° ($Ln = La$) до 90.30° і 90.40° ($Ln = Pr$). Зменшення a (див. рис. 3.7) обумовлено зменшенням середнього іонного радіуса A -катиона при його заміщеннях на La^{3+} ($R = 1.50$ Å), Pr^{3+} ($R = 1.45$ Å), Nd^{3+} ($R = 1.41$ Å), Sm^{3+} ($R = 1.38$ Å) і Eu^{3+} ($R = 1.38$ Å), де R – радіус іона для КЧ = 12 [70, 181]. Аналіз концентраційних змін параметра a та середнього значення іонного радіуса \bar{R} [38] дозволив встановити кореляцію між відносними змінами $\Delta a/a$ і $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ (див. рис. 3.7). Аналогічний характер змін параметра a , радіуса \bar{R} та їх відносних змін $\Delta a/a$ і $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ спостерігався для $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$, отриманих при $t_{сп} = 1400$ °С.

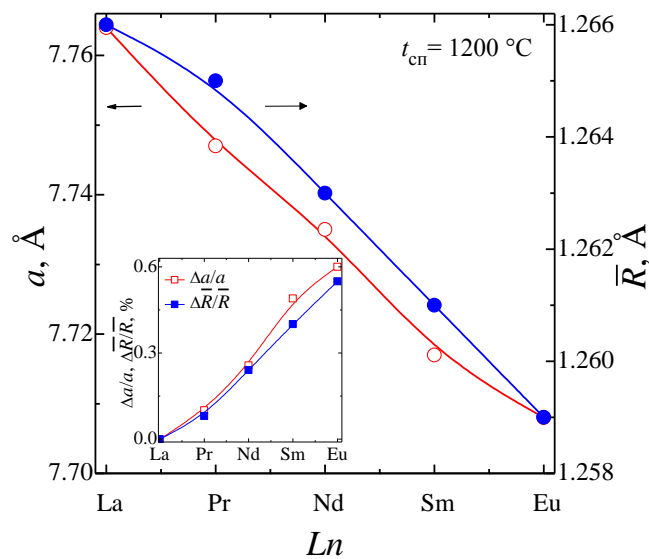


Рис. 3.7. Зміна параметра ґратки a і середнього іонного радіуса \bar{R} в залежності від A -катиона $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ в кераміці $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$, яка спікалася при $t_{сп} = 1200$ °С. На вставці показано кореляцію відносних змін $\Delta a/a$ і $\Delta \bar{R} / \bar{R}$.

Відповідно до встановленого механізму дефектоутворення [182] поява точкових дефектів вакансійного типу в перовскітовій структурі манганітів

відбувається при підвищених температурах синтезу і відпалу та обумовлена можливістю марганцю змінювати свою валентність [183]. Утворення аніонних $V^{(a)}$ вакансій здійснюється при нагріванні зразків і пов'язане зі зменшенням вмісту кисню від $O_{3-\delta}$ в результаті термічної дисоціації при відновленні марганцю $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$. Утворення катіонних $V^{(c)}$ вакансій відбувається при охолодженні зразків у результаті більшої рухливості катіонної підґратки під час окисного процесу $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$. Результатом циклічних змін температури при синтезі та відпалі зразків є те, що реальна структура манганітоперовскітів стає дефектною та містить аніонні $V^{(a)}$ та катіонні $V^{(c)}$ вакансії, концентрації яких підвищуються зі зростанням температури відпалу $t_{сп}$.

Нижче наведено алгоритм знаходження дефектності структури, тобто коефіцієнтів заповнення катіонних і аніонних позицій перовскіту, на прикладі $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, молярна формула якого з урахуванням дефектності набуває вигляду: $\{La_{n_{La}}^{3+} Sr_{n_{Sr}}^{2+} V_{n_{VA}}^{(c)}\}_A [Mn_{n_{Mn^{3+}}}^{3+} Mn_{n_{Mn^{4+}}}^{4+} V_{n_{VB}}^{(c)}]_B O_{n_{O^{2-}}}^{2-} V_{\delta}^{(a)}$.

У цю формулу входять вісім невідомих: два коефіцієнти заповнення A -позицій лантаном (n_{La}) і стронцієм (n_{Sr}), два коефіцієнти заповнення B -позицій тривалентним ($n_{Mn^{3+}}$) і чотиривалентним ($n_{Mn^{4+}}$) марганцем, коефіцієнт заповнення аніонної позиції киснем ($n_{O^{2-}}$), а також концентрації катіонних (n_{VA}, n_{VB}) і аніонних ($\delta/3$) вакансій. Однозначне визначення всіх восьми невідомих коефіцієнтів заповнення здійснюється шляхом спільного розв'язання восьми рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{La} + n_{Sr} + n_{VA} = 1 \\ n_{Mn^{3+}} + n_{Mn^{4+}} + n_{VB} = 1 \\ n_{O^{2-}} + \delta = 3 \\ \Delta m / m = (\delta \cdot m_O) / m \\ (\gamma_I - \gamma_D) \cdot V = (0.7 - n_{La}) \cdot m_{La} + (0.3 - n_{Sr}) \cdot m_{Sr} + (1 - n_{Mn^{4+}}) \cdot m_{Mn} + \delta \cdot m_O \\ \omega_{Mn^{3+}} \cdot n_{Mn^{3+}} + \omega_{Mn^{4+}} \cdot n_{Mn^{4+}} = \bar{\omega}_{Mn} \\ n_{La} \cdot \omega_{La} + n_{Sr} \cdot \omega_{Sr} + n_{Mn^{3+}} \cdot \omega_{Mn^{3+}} + n_{Mn^{4+}} \cdot \omega_{Mn^{4+}} + (3 - \delta) \cdot \omega_{O^{2-}} = 0 \\ \Delta a / a = \Delta \bar{R} / \bar{R} \end{array} \right.$$

де n_{La} , n_{Sr} , $n_{\text{Mn}^{3+}}$, $n_{\text{Mn}^{4+}}$, $n_{\text{O}^{2-}}$, n_{V_A} , n_{V_B} – коефіцієнти заповнення кристалохімічних позицій відповідними іонами та вакансіями; m_{La} , m_{Sr} , m_{Mn} , m_{O} – маси атомів лантану, стронцію, марганцю та кисню; $\Delta m/m$ – відносна зміна маси зразка після його отримання за даними термогравіметричного аналізу; ω_i – валентність i -го іона; $\bar{\omega}_{\text{Mn}}$ – середня валентність марганцю за даними ЯМР [169]; V – об'єм елементарної комірки, на який припадає одна формульна одиниця; a і Δa – параметр елементарної комірки та його зміна; \bar{R} і $\Delta \bar{R}$ – середній іонний радіус і його зміна в структурі перовскіту [38].

Перші три рівняння є умовою комплектності трьох підґраток у структурі перовскіту – двох катіонних і однієї аніонної. Четверте рівняння, в яке входить зміна маси Δm , є наслідком зменшення маси зразка m при підвищених температурах синтезу за рахунок зменшення вмісту кисню δ і виконується тільки за його структурної однофазності та відсутності летючості катіонної підґратки. П'яте рівняння встановлює взаємозв'язок між розбіжностями рентгенівської та пікнометричної густини за рахунок наявності точкових дефектів вакансійного типу $V^{(c)}$ і $V^{(a)}$ [5, 96]. Шосте рівняння, в яке входить резонансна частота $\bar{\omega}_{\text{Mn}}$, дозволяє за даними ЯМР ^{55}Mn визначати частку Mn^{3+} і Mn^{4+} від загальної кількості B -катіонів марганцю, що знаходяться нижче температури Кюрі в стані змінної валентності при DE [169]. Сьоме рівняння є правилом збереження електронейтральності елементарної комірки. Перші сім рівнянь безперечно визначають склад дефектної структури $\text{LaMnO}_{3-\delta}$, що відповідає складу $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ для $x = 0$, молярна формула якого містить сім невідомих. Для знаходження восьмого невідомого використано восьме рівняння, яке встановлює взаємозв'язок між відносними змінами $\Delta a/a$ і $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ [38]. Таку кореляцію було експериментально встановлено як при зміні складу [175, 184, 185], так і під впливом температури спікання [96]. Всі вісім рівнянь однозначно визначають вісім невідомих у молярній формулі $\{\text{La}_{n_{\text{La}}}^{3+} \text{Sr}_{n_{\text{Sr}}}^{2+} \text{V}_{n_{\text{V}_A}}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{n_{\text{Mn}^{3+}}}^{3+} \text{Mn}_{n_{\text{Mn}^{4+}}}^{4+} \text{V}_{n_{\text{V}_B}}^{(c)}]_B \text{O}_{n_{\text{O}^{2-}}}^{2-} \text{V}_{\delta}^{(a)}$. На усі рівняння накладаються дві обов'язкові умови. Перша – дефектність D , % $\equiv V^{(a)}$, % не може перевищувати 15%. Друга – валентні зусилля першої катіонної

координаційної сфери, взяті зі знаком мінус, не можуть відрізнятися, більш ніж на 10%, від валентності іона кисню O^{2-} [186]. В іншому випадку порушення цих умов означає втрату однофазності перовскітової системи.

Раніше при дослідженні кераміки $La_{0.6-x}Pr_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_3$ було визначено молярні формули реальної структури для складу з $x = 0$ [187], що відповідає складу $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ з $Ln = La^{3+}$, і встановлено, що з підвищенням температури спікання $t_{сп}$ дефектність структури D кераміки $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ збільшується від $D = 6.7\%$ ($t_{сп} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$) до 7.0% ($t_{сп} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$). Беручи отримані значення D за основу, з урахуванням встановленої кореляції між $\Delta a/a$ і $\Delta \bar{R}/\bar{R}$, методом чисельного аналізу при вирішенні системи з 8 рівнянь із високою точністю до $\sim 1\%$ було визначено коефіцієнти заповнення кристалохімічних позицій у складах $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ для $Ln = La^{3+}$ і Pr^{3+} . Такий підхід дозволив визначити молярні формули реальної структури перовскіту $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ (див. табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Молярні формули $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$)

Ln	$t_{сп},\text{ }^\circ\text{C}$	Молярні формули дефектної перовскітової структури	$D, \%$
La	1200	$\{La_{0.54}^{3+}Sr_{0.24}^{2+}(Mn_{0.02}^{2+})_{cl}V_{0.20}^{(c)}\}_A[Mn_{0.54}^{3+}Mn_{0.46}^{4+}]_BO_{2.80}^{2-}V_{0.20}^{(a)}$	6.7
	1400	$\{La_{0.54}^{3+}Sr_{0.24}^{2+}(Mn_{0.01}^{2+})_{cl}V_{0.21}^{(c)}\}_A[Mn_{0.54}^{3+}Mn_{0.46}^{4+}]_BO_{2.79}^{2-}V_{0.21}^{(a)}$	7.0
Pr	1200	$\{La_{0.275}^{3+}Pr_{0.275}^{3+}Sr_{0.275}^{2+}V_{0.175}^{(c)}\}_A[Mn_{0.72}^{3+}Mn_{0.28}^{4+}]_BO_{2.74}^{2-}V_{0.26}^{(a)}$	8.7
	1400	$\{La_{0.27}^{3+}Pr_{0.27}^{3+}Sr_{0.27}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[Mn_{0.7}^{3+}Mn_{0.3}^{4+}]_BO_{2.73}^{2-}V_{0.27}^{(a)}$	9.0
Nd	1200	$\{La_{0.27}^{3+}Nd_{0.27}^{3+}Sr_{0.27}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[Mn_{0.72}^{3+}Mn_{0.28}^{4+}]_BO_{2.72}^{2-}V_{0.28}^{(a)}$	9.3
	1400	$\{La_{0.27}^{3+}Nd_{0.27}^{3+}Sr_{0.27}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[Mn_{0.73}^{3+}Mn_{0.27}^{4+}]_BO_{2.71}^{2-}V_{0.29}^{(a)}$	9.7
Sm	1200	$\{La_{0.27}^{3+}Sm_{0.27}^{3+}Sr_{0.27}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[Mn_{0.74}^{3+}Mn_{0.26}^{4+}]_BO_{2.71}^{2-}V_{0.29}^{(a)}$	9.7
	1400	$\{La_{0.27}^{3+}Sm_{0.27}^{3+}Sr_{0.26}^{2+}V_{0.18}^{(c)}\}_A[Mn_{0.74}^{3+}Mn_{0.26}^{4+}]_BO_{2.70}^{2-}V_{0.30}^{(a)}$	10.0
Eu	1200	$\{La_{0.26}^{3+}Eu_{0.27}^{3+}Sr_{0.30}^{2+}V_{0.17}^{(c)}\}_A[Mn_{0.77}^{3+}Mn_{0.21}^{4+}V_{0.02}^{(c)}]_BO_{2.67}^{2-}V_{0.33}^{(a)}$	11.0
	1400	$\{La_{0.26}^{3+}Eu_{0.27}^{3+}Sr_{0.28}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[Mn_{0.75}^{3+}Mn_{0.23}^{4+}V_{0.02}^{(c)}]_BO_{2.66}^{2-}V_{0.34}^{(a)}$	11.3

При розрахунку враховували можливість зміни валентності РЗ іона: La^{3+} (валентність не змінюється), $\text{Pr}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{4+}$, $\text{Nd}^{3+} \leftrightarrow \text{Nd}^{2+}$, $\text{Sm}^{3+} \leftrightarrow \text{Sm}^{2+}$, $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{2+}$ [188, 189] з їхнім 50-ти відсотковим внеском у збереження електронейтральності.

Аналізуючи таблицю 3.3 бачимо, що дефектність перовскітової структури залежить від температури відпалу $t_{\text{сп}}$ та підвищується при зменшенні радіуса A -катиона відповідно до ряду La-Pr-Nd-Sm-Eu (див. табл. 3.3).

Наявність у кристалічній структурі точкових дефектів вакансійного типу – катіонних $V^{(c)}$ і аніонних $V^{(a)}$ вакансій впливає на співвідношення іонів марганцю $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$, від якого залежать магнітні, транспортні та МР властивості РЗ манганітів [3]. Це дозволяє зробити припущення про істотну роль дефектності структури у формуванні функціональних властивостей РЗ манганітів зі структурою перовскіту.

3.2.2. Транспортні властивості

Температурні залежності питомого опору $\rho(T)$ кераміки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 3.8) свідчать про наявність фазового переходу «метал-напівпровідник» при температурі T_{ms} , яка зі зростанням порядкового номера Ln знижується (див. табл. 3.4). При цьому значення ρ при T_{ms} помітно підвищуються. Ці зміни T_{ms} і ρ корелюють зі збільшенням концентрації аніонних $V^{(a)}$ вакансій (див. табл. 3.3), що порушують високочастотний електронний транспорт у B -позиціях марганцю в поляронній моделі провідності манганітів [190]. На користь такого припущення свідчить підвищення енергії активації E_a , розрахованої з рівняння (1.4).

Енергія активації E_a монотонно збільшується для обох серій зразків $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) із температурами $t_{\text{сп}} = 1200$ і 1400 °С (див. табл. 3.4). Ці збільшення E_a в залежності від Ln обумовлені зростанням дефектності структури вакансійного типу (див. табл. 3.3). Істотне підвищення концентрації аніонних $V^{(a)}$ вакансій призводить до підвищення питомого опору ρ в металевій ФМ області в результаті ослаблення DE $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ і в напівпровідниковій ПМ області – в результаті появи

додаткового активаційного бар'єру [176].

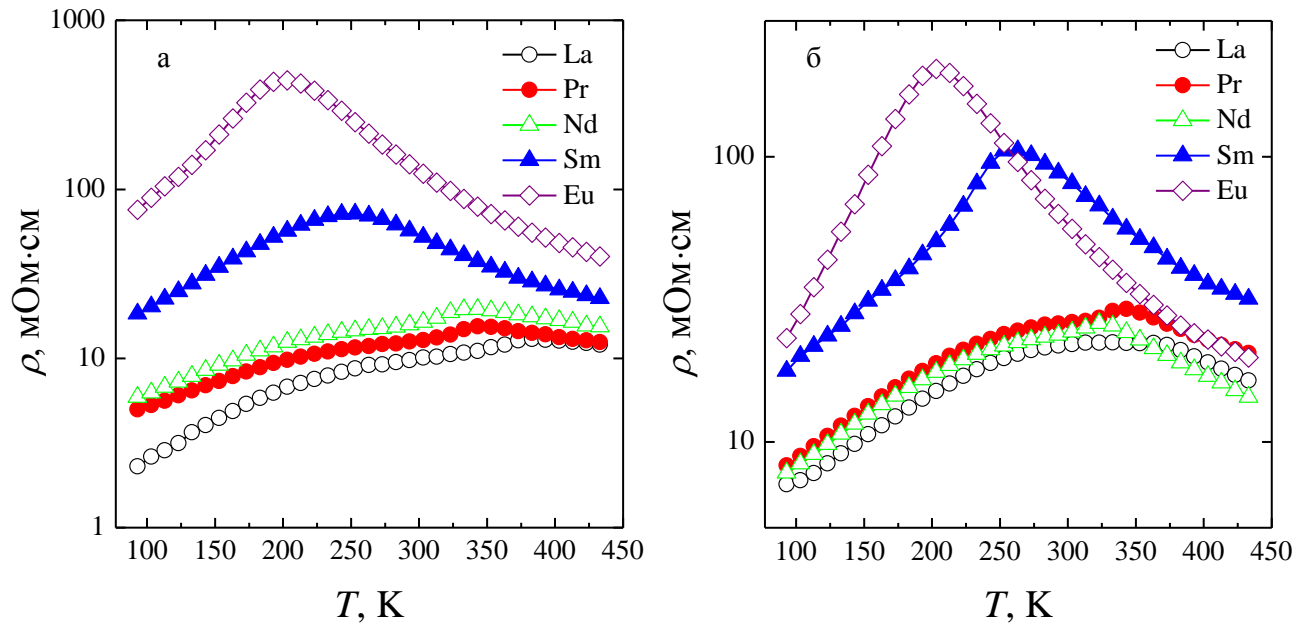


Рис. 3.8. Температурні залежності питомого опору кераміки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), яка спікалася при $t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$: 1200 (а) і 1400 (б).

Таблиця 3.4

Фізичні властивості кераміки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)

Ln	$t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	Резистивні			Магнітні			ЯМР ^{55}Mn		Магніто-резистивні	
		$\rho(T_{\text{ms}}), \text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	T_{ms}, K	E_{a}, meV	T_{C}, K	$T_{\text{C}}^{\text{onset}}, \text{K}$	$FM(T_{\text{C}}), \%$	$F_0, \text{MГц}$	$\Delta F_0, \text{MГц}$	T_{p}, K	$MR(T_{\text{p}}), \%$
La	1200	13	378	67	350	381	96	374	17	363	3
	1400	22	353	87	350	372	93	–	–	363	2.6
Pr	1200	15	348	72	322	364	70	374	18	333	4.1
	1400	29	340	91	318	354	66	–	–	333	4.8
Nd	1200	19	333	81	289	354	68	374	20	323	5.5
	1400	26	318	110	293	338	72	–	–	323	4.6
Sm	1200	71	253	99	225	340	35	367	24	233	8.7
	1400	105	268	116	235	312	47	–	–	243	10.9
Eu	1200	440	203	130	131	320	37	366	29	173	15.8
	1400	203	203	123	170	280	46	–	–	189	17.2

3.2.3. Магнітні властивості та ЯМР ^{55}Mn

Температурні залежності абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(T)$ кераміки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ наведено на рис. 3.9. Для всіх складів із $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ зафіксовано магнітний фазовий перехід «феро-парамагнетик» при температурі T_C . Температура Кюрі T_C і температура появи ФМ кореляцій T_C^{onset} , визначені з умов $\chi(T_C) = \chi_{\text{max}}$ і $\chi(T_C^{\text{onset}}) \rightarrow 0$, знижуються зі зростанням порядкового номера Ln (див. табл. 3.4). Заслужує уваги розширення температурного діапазону магнітного фазового переходу $\Delta T_C = [T_C, T_C^{\text{onset}}]$, з яким пов'язана магнітна неоднорідність, від $\Delta T_C = 31$ і 22 К ($\text{Ln} = \text{La}$) до 42 і 36 К ($\text{Ln} = \text{Pr}$), 65 і 45 К ($\text{Ln} = \text{Nd}$), 115 і 77 К ($\text{Ln} = \text{Sm}$), 189 і 110 К ($\text{Ln} = \text{Eu}$) для $t_{\text{сп}} = 1200$ і 1400 °С відповідно.

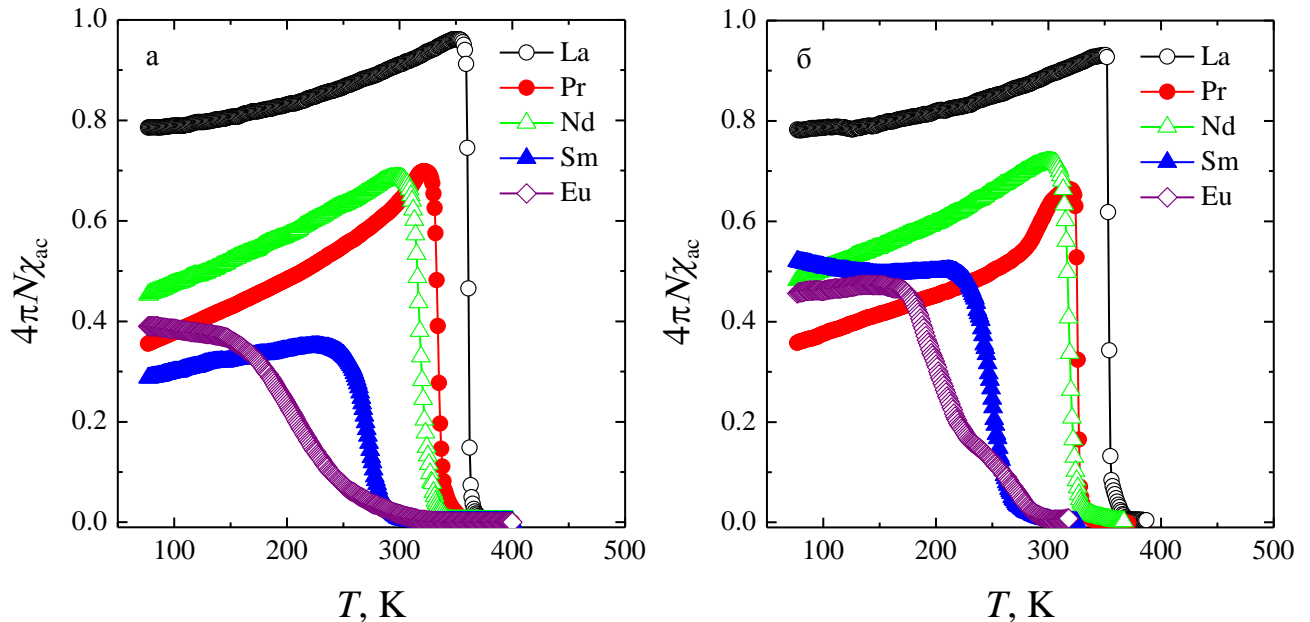


Рис. 3.9. Температурні залежності абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості кераміки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), яка спікалася при $t_{\text{сп}},$ °С: 1200 (а) і 1400 (б).

Величина ФМ складової FM при T_C , яка визначена за абсолютною величиною питомої за об'ємом магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(T)$, немонотонно зменшується відповідно до ряду $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ (див. табл. 3.4). Аналогічний характер зменшення процентного вмісту ФМ фази від 79 до 36, 45, 29 і 39 % ($t_{\text{сп}} = 1200$ °С) і від 78 до 36, 48, 52 і 46 % ($t_{\text{сп}} = 1400$ °С) спостережено

також при температурі $T = 77$ К. Таке збільшення магнітної неоднорідності ΔT_C і зменшення вмісту ФМ фази викликано ослабленням аніонними вакансіями DE $3d^4(\text{Mn}^{3+}) - 2p^6(\text{O}^{2-}) - 3d^3(\text{Mn}^{4+}) - V^{(a)} - 3d^4(\text{Mn}^{3+})$ при збільшенні концентрації $V^{(a)}$ (див. табл. 3.3), що знову підтверджує висновок про сильний вплив дефектності структури на магнітні властивості РЗ манганітів.

Заслужують уваги виміряні при температурі $T = 77$ К польові залежності магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(H)$ кераміки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 3.10). Для складів із $\text{Ln} = \text{La}$ характерною рисою є аномальний магнітний гістерезис, зумовлений появою максимуму на кривих сприйнятливості до зміни напрямку магнітного поля H . Такий аномальний хід польових залежностей сприйнятливості та її абсолютні значення свідчать не тільки про магнітне ФР [191], при якому спостерігається співіснування ФМ, АФМ і ПМ областей, а й про наявність обмінних взаємодій між ФМ та АФМ фазами, причому АФМ фаза повинна мати яскраво виражений двовимірний характер [192, 193]. Польові залежності намагніченості $M(H)$, що були отримані методом чисельного інтегрування із визначення $M(H) = \oint_H \chi_{ac}(h_{ac}, H) dh_{ac}$, підтвердили припущення про наявність негативної залишкової намагніченості, яка компенсується позитивним значенням H до зміни його напрямку [169].

Появу такого аномального гістерезису магнітних властивостей, який раніше спостерігали в кобальтитах [144, 146], феритах [147] і манганітах [169, 194], викликано впливом односпрямованої (односторонньої) обмінної анізотропії [143], що виникає на межі ФМ матричної структури $\text{Mn}_B^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}_B^{4+}$ та пов'язаними з нею обмінними взаємодіями площинного АФМ кластеру $\text{Mn}_B^{4+} - V^{(a)} - \text{Mn}_A^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}_B^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}_B^{3+}$. У сучасній науковій літературі такий вид анізотропії має назву «exchange bias» [144, 195].

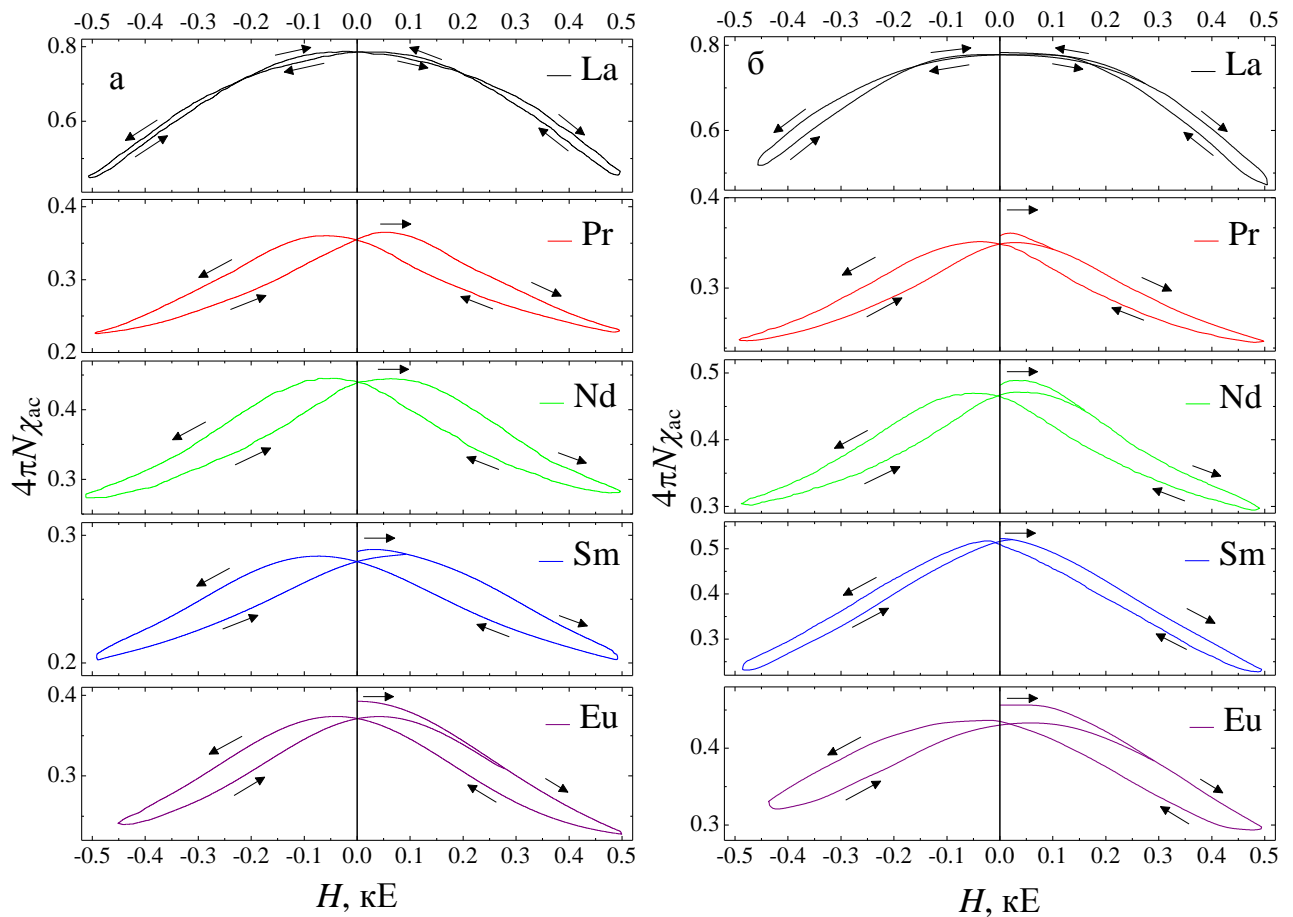


Рис. 3.10. Польові залежності абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості кераміки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), яка спікалася при $t_{\text{сп}}$, °C: 1200 (а) і 1400 (б).

Поява аніонних вакансій $\text{V}^{(a)}$ на межі кластера $\text{Mn}_B^{4+} - \text{V}^{(a)} - \text{Mn}_A^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}_B^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}_B^{3+}$ надає йому площинний характер у результаті обриву вакансіями обмінних взаємодій. Висновок про наявність наноструктурної площинної кластеризації в манганітах із надстехіометричним марганцем підтверджено результатами рентгенографічних досліджень, виконаних із застосуванням методики Китайгородського, та аналізом фазової приналежності дифузних відображень [196]. Розмір таких площинних кластерів становить 100 – 250 Å при співвідношенні 10/3 лінійного розміру кластера до його товщини [196] та їх магнетизм проявляється при $T \leq 45$ К у вигляді ФМ впорядкування іонів Mn_A^{2+} [197].

Відсутність аномального магнітного гістерезису в $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ із $\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ обумовлено відсутністю наноструктурної площинної кластеризації. У таких сильно дефектних структурах надстехіометричний марганець повністю розчиняється у B -позиціях матричної структури без утворення кластеризованого Mn_A^{2+} (див. табл. 3.3).

Важливу інформацію про магнітні та валентні стани іонів Mn дають спектри ЯМР ^{55}Mn (див. рис. 3.11). Немонотонне зменшення нормованої на масу зразків амплітуди ЯМР сигналу відповідно до ряду $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ від 79 до 36, 45, 29 і 39% пов'язане з немонотонним зменшенням числа ФМ центрів, що корелює з відсотковим вмістом ФМ фази при температурі $T = 77$ К, визначеним із температурних залежностей $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$ (див. рис. 3.9).

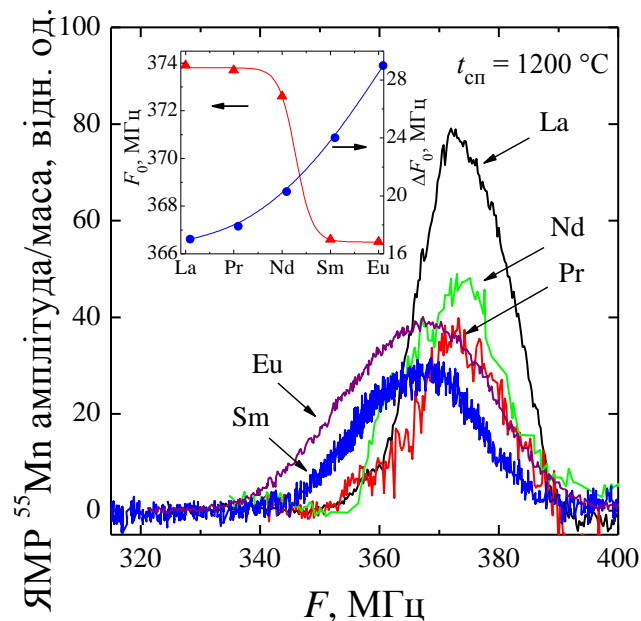


Рис. 3.11. Спектри ЯМР ^{55}Mn кераміки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ з $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ і Eu при $T = 77$ К. На вставці показано зміни основної резонансної частоти F_0 ЯМР спектру та його ширини ΔF_0 на напіввисоті.

Зменшення основної резонансної частоти F_0 (див. табл. 3.4 і вставку на рис. 3.11) свідчить про збільшення усередненої валентності марганцю. Збільшення ширини ΔF_0 спектра ЯМР ^{55}Mn на його напіввисоті (див. табл. 3.4 і вставку на рис. 3.11) пов'язане зі збільшенням локальної магнітної неоднорідності оточення

іонів марганцю в зв'язку зі зростанням дефектності структури, тобто зі збільшенням числа B -катіонів марганцю, у найближчому оточенні якого знаходяться катіонні $V^{(c)}$ та аніонні $V^{(a)}$ вакансії [39, 182].

3.2.4. Магніторезистивні властивості та фазова діаграма

Оскільки РЗ манганіти заслуговують значної уваги в зв'язку з їхніми МР властивостями, на рис. 3.12 наведено температурні залежності МР ефекту в полі $H = 5$ кЕ для всіх складів $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$). Для всіх зразків при температурі T_p близькій до температур фазових переходів T_{ms} і T_C спостережено пік МР ефекту. Температура T_p відповідно до ряду $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ знижується, а величина МР ефекту при T_p збільшується (див. табл. 3.4). На температурних залежностях $MR(T)$, крім МР ефекту при T_p , який обумовлено розсіюванням спін-поляризованого зарядового транспорту на внутрішньокристалітних неоднорідностях дефектної перовскітової структури, у низькотемпературній області $T \sim 100$ К зафіксовано інший тип МР ефекту, обумовлений процесами тунелювання через мезоструктурні міжкристалітні границі [180, 185]. Величина тунельного МР ефекту при $T = 77$ К немонотонно збільшується від 15.2 і 13.5% ($\text{Ln} = \text{La}$) до 12.5 і 11.1% ($\text{Ln} = \text{Pr}$), 13.2 і 11.7% ($\text{Ln} = \text{Nd}$), 15.3 і 12.2% ($\text{Ln} = \text{Sm}$), 16.4 і 17.3% ($\text{Ln} = \text{Eu}$) для кераміки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, яка спікалася при $t_{сп} = 1200$ і 1400 °С відповідно.

Вклади від тунельного та об'ємного механізмів магнітоопору поділяли, беручи до уваги різний хід їхніх температурних залежностей $MR(T)$. У ФР манганітах у невеликих магнітних полях нижче T_C тунельний магнітоопір зі зменшенням температури збільшується пропорційно $1/T^2$ [180]. У монокристалах або тонких плівках, в яких відсутня доменна структура, залежність $MR(T)$ має максимум при температурі близької до температури T_C , причому в міру віддалення від T_C , як у сторону низьких, так і в сторону високих температур, $MR(T) \rightarrow 0$ [198]. Експериментальний хід залежності $MR(T)$ (див. рис. 3.12) свідчить про частковий внесок обох механізмів у магнітоопір досліджуваної кераміки.

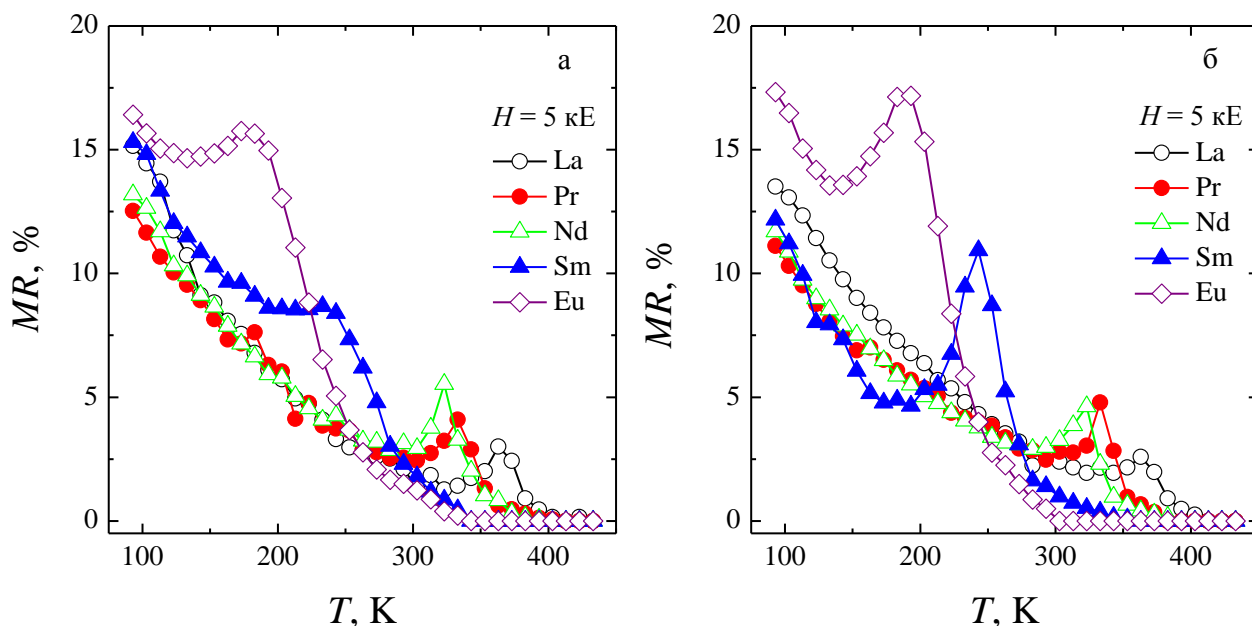


Рис. 3.12. Температурні залежності магніторезистивного ефекту кераміки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), яка спікалася при $t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$: 1200 (а) і 1400 (б).

При порівняльному аналізі МР властивостей і даних СЕМ аналізу було встановлено кореляцію між величиною МР ефекту тунельного типу та розміром кристалітів. На рис. 3.13 наведено мікроструктуру $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) зразків з $t_{\text{сп}} = 1200$ і 1400 $^\circ\text{C}$, яка показує, що розмір кристалітів d збільшується зі збільшенням порядкового номера Ln і температури відпалу $t_{\text{сп}}$. Так, для складів із $\text{Ln} = \text{La}$ розмір кристалітів $d \approx 1.8$ і 3 мкм для $t_{\text{сп}} = 1200$ і 1400 $^\circ\text{C}$ відповідно. Для складів із $\text{Ln} = \text{Nd}$ і Sm розмір кристалітів збільшується до $d \approx 5.6$ і 6.5 мкм для $t_{\text{сп}} = 1200$ і 1400 $^\circ\text{C}$ відповідно, причому збільшення $t_{\text{сп}}$ практично не впливає на розмір d . Зі зростанням розміру d пов'язане зменшення протяжності міжкристалітних зон, що викликає зменшення МР ефекту тунельного типу від $15.2 - 13.5\%$ ($\text{Ln} = \text{La}$) до 13.2% для Nd і 12.2% для Sm (див. рис. 3.12).

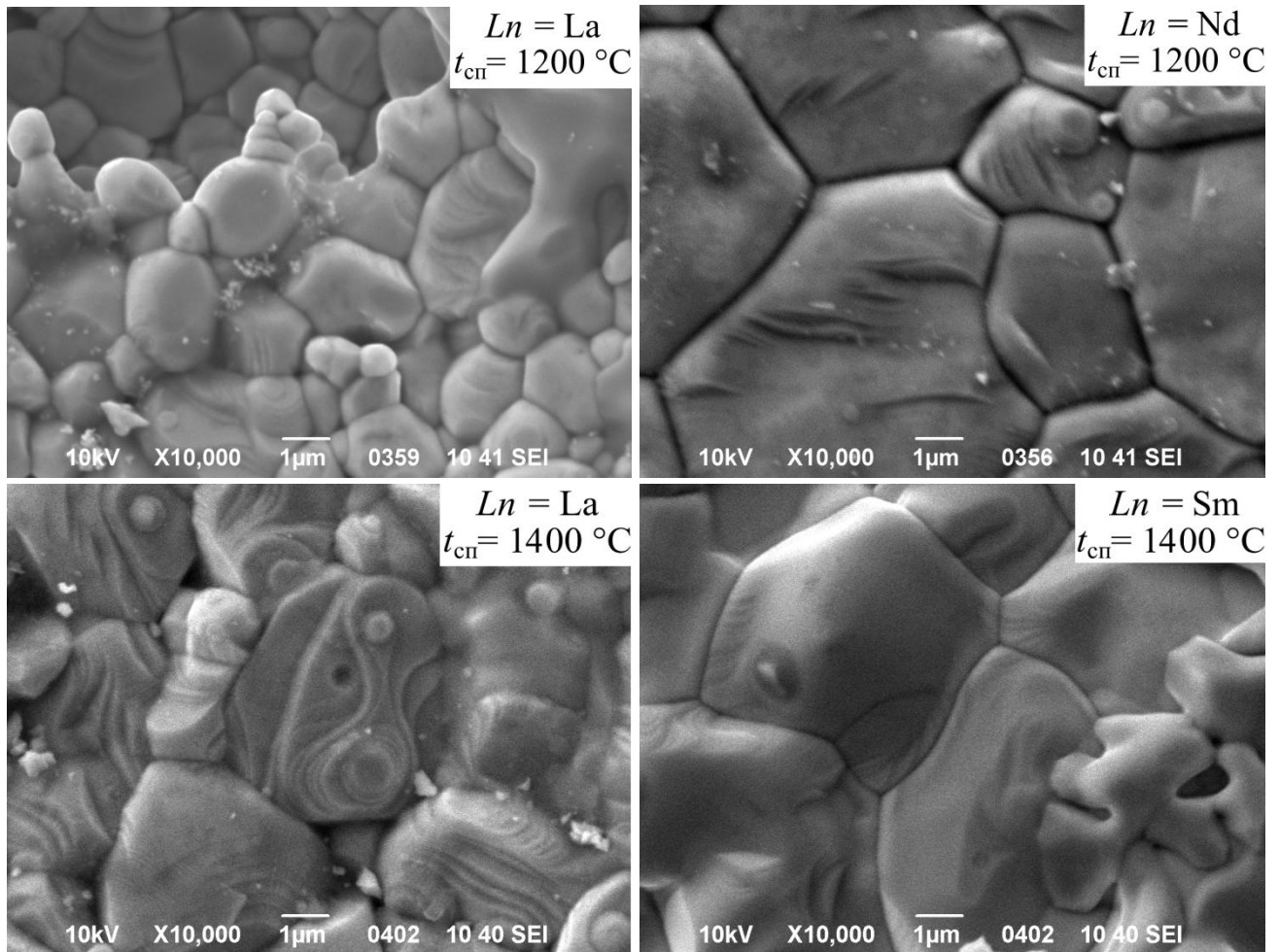


Рис. 3.13. Мікроструктура кераміки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) за даними СЕМ.

Узагальненим результатом, що встановлює взаємозв'язок між складом, структурою та її дефектністю, фазовими переходами та властивостями РЗ манганітів, є побудована ФД «склад-дефектність структури-властивості» (див. рис. 3.14). Аналізуючи ФД, встановлено, що зі зростанням порядкового номера та зменшенням іонного радіуса A -катиона заміщення Ln засвідчено збільшення дефектності структури $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$. Збільшення дефектності D призводить до зниження температур фазових переходів T_C , T_{ms} і температури появи ФМ кореляцій T_C^{onset} , до розширення температурного діапазону магнітного ФР ΔT_C і збільшення МР ефекту при T_p .

У температурному діапазоні $\Delta T_C = [T_C, T_C^{\text{onset}}]$ спостережено мезоскопічне ФР на співіснуючі ФМ області з металевим типом провідності та АФМ або ПМ

ділянки з напівпровідниковим типом провідності. При зниженні температури від T_C^{onset} до T_C частка ФМ фази збільшується, а частка АФМ або ПМ фаз зменшується. Одночасно зі зниженням температури відбувається зменшення опору всередині ФМ фази та його підвищення в АФМ або ПМ ділянках так, що при температурі T_{ms} на експериментальних залежностях $\rho(T)$ виникає фазовий перехід «метал-напівпровідник» зі зміною характеру провідності від його напівпровідникового типу до металевого. У таких системах спонтанне ФР через наявність у ньому конкуруючих типів магнітного впорядкування, що мають різні провідні властивості, є причиною істотної зміни властивостей таких систем при відносно слабких зовнішніх впливах [191].

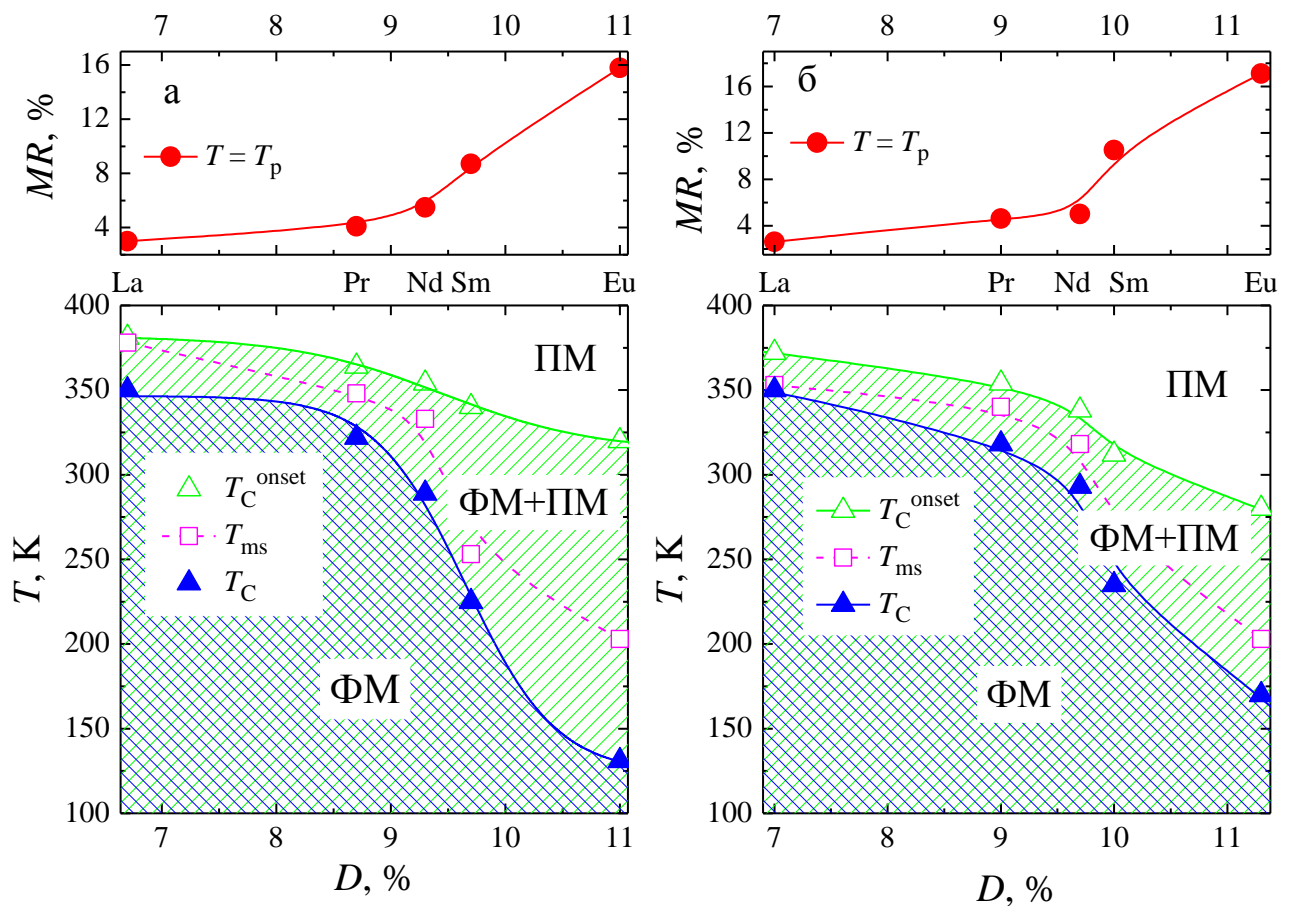


Рис. 3.14. Фазові діаграми «склад-дефектність структури-властивості» кераміки $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), яка спікалася при $t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$: 1200 (а) і 1400 (б).

Необхідно відзначити, що збільшення дефектності структури пов'язане зі зменшенням середнього радіуса A -катиона. У результаті наявності в структурі манганітів B -катионів Mn^{3+} і Mn^{4+} електронейтральність елементарної комірки, із появою $V_A^{(c)}$ вакансій, компенсується підвищенням усередненої валентності марганцю. Зі збільшенням валентності марганцю пов'язане зменшення довжини метал-кисневих зв'язків, що призводить до більш щільної упаковки октаедричних комплексів марганцю навколо РЗ A -катиона, наближення радіуса A -позиції до радіуса A -катиона та підвищення стійкості перовскітової структури. Такий механізм дефектоутворення вказує на те, що дефектність є складовою частиною реальної структури, яку необхідно враховувати при встановленні основних факторів, що впливають на формування не тільки структурних, а й кінетичних властивостей перовскітоподібних РЗ манганітів.

3.3. Структура та властивості $Bi_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$

Керамічні зразки $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ з концентрацією $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ і 0.5 було отримано вдосконаленим експрес-методом RLS зі стехіометричних сумішей порошків La_2O_3 (99.0%), Bi_2O_3 (99.5%) і Fe_2O_3 (99.5%). Вихідну суміш порошків нагрівали при $180\text{ }^\circ\text{C}$ (4 год), пресували в таблетки ($\varnothing = 8\text{ мм}$ і $h = 3\text{ мм}$) під тиском 0.2 ГПа і спікали при температурах $t_{сп} = 850 - 880\text{ }^\circ\text{C}$ (8 хв) у режимі швидкого нагрівання та охолодження в повітрі. Зразки з $x = 0.1, 0.15$ і 0.2 зазнавали додаткового синтезуючого відпалу при $700\text{ }^\circ\text{C}$ (18 год) для встановлення кореляції між дефектністю структури та функціональними властивостями вісмут-вміщуючих мультифероїків.

3.3.1. Структурні та мікроструктурні властивості

Згідно з рентгеноструктурними даними (див. рис. 3.15) зразки $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ з $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5$ містили сегнетоелектричну α -фазу з ромбоедричним $R3c$ типом симетрії кристалічної структури перовскіту. У складі з $x = 0$ було засвідчено присутність двох додаткових фаз вищих оксидів фериту вісмуту $Bi_2Fe_4O_9$ із вмістом $\leq 2\text{ vol. \%}$ (орторомбічна $Pbam$ структура, $a = 7.965\text{ \AA}$,

$b = 8.44 \text{ \AA}$, $c = 5.994 \text{ \AA}$, ICSD No. 55) і $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ зі структурою силеніту з концентрацією $< 2 \text{ vol.}\%$ (кубічна $I23$ структура, $a = 10.1812 \text{ \AA}$, ICSD No. 197). Про наявність аморфно-подібних мікрочастинок вищих оксидів $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ і $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ свідчить гало в діапазоні кутів $2\theta = 27.5 - 29.0^\circ$ (символ * на рис. 3.15). При збільшенні вмісту лантану кераміка $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ з $x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ і 0.5 стає однофазною. Після додаткового синтезуючого відпалу в складах із $x = 0.1$ і 0.15 почали з'являтися піки вищих оксидів фериту вісмуту (див. рис. 3.15б). Відсутність дифракційних максимумів на рис. 3.15, відповідних вихідних оксидів Bi_2O_3 , Fe_2O_3 і La_2O_3 , свідчить про повне їх поліморфне перетворення з утворенням однофазної перовскітової структури $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

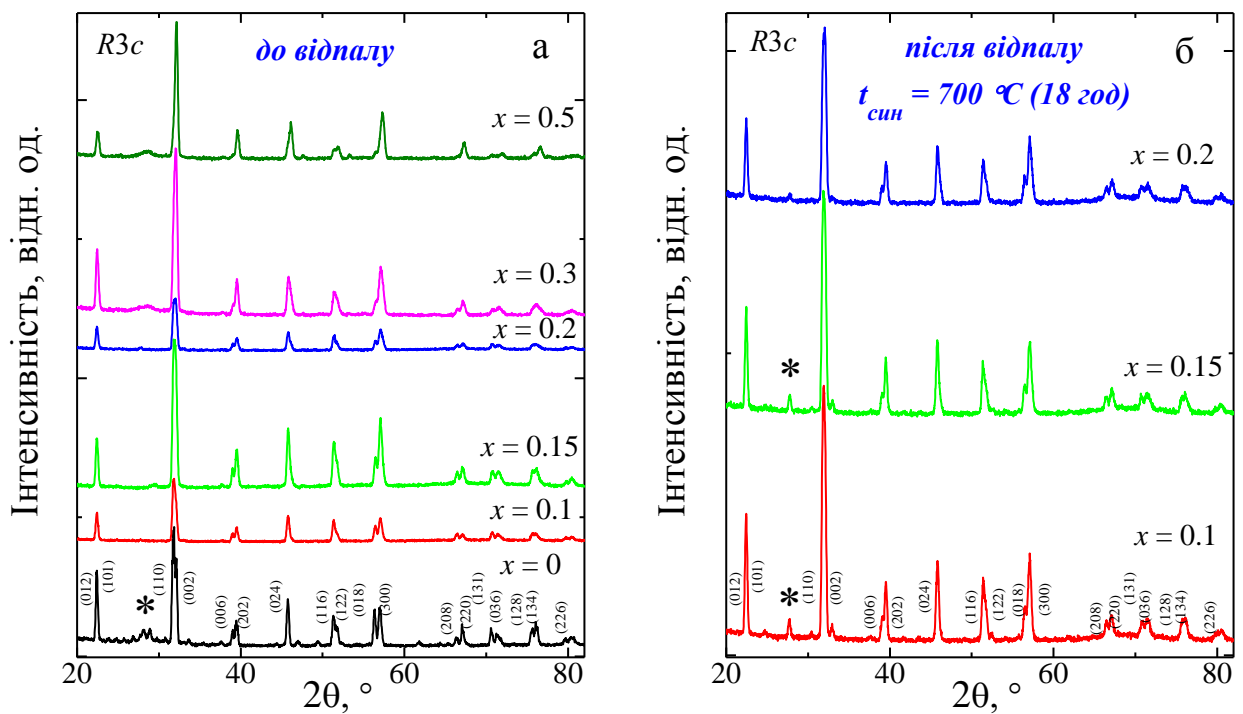


Рис. 3.15. Дифрактограми кераміки $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ з $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5$ до відпалу (а) та з $x = 0.1, 0.15, 0.2$ після відпалу (б). Символ * відповідає положенню дифракційних максимумів від вищих оксидів $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ і $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

Зі зростанням концентрації лантану в невідпаленій кераміці $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ спостережено монотонне зменшення параметра комірки a ромбоєдричної $R3c$ структури від 3.9616 \AA ($x = 0$) до 3.9599 \AA ($x = 0.1$), 3.9589 \AA ($x = 0.15$), 3.9574 \AA ($x = 0.2$), 3.9542 \AA ($x = 0.3$) і 3.9494 \AA ($x = 0.5$) (див. рис. 3.16). Після додаткового

синтезуючого відпалу параметр a зазнавав незначного зменшення від 3.9595 \AA ($x = 0.1$) до 3.9589 \AA ($x = 0.15$) і 3.9574 \AA ($x = 0.2$).

Ці зміни структурних властивостей при ізовалентному заміщенні A -катіонів Bi^{3+} іонами La^{3+} із близькими іонними радіусами R [70, 199] можуть бути викликані як зміною середнього іонного радіуса \bar{R}_B катіона у B -позиції при зміні валентності заліза $\text{Fe}^{3+}(R = 0.785 \text{ \AA}) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(R = 0.92 \text{ \AA})$ [70], так і зміною дефектності структури вакансійного типу [38]. Дефектність структури вакансійного типу залежить від концентрації катіонних $V^{(c)}$ і аніонних $V^{(a)}$ вакансій і впливає на валентний і зарядовий стан катіонів, довжину метал-кисневих зв'язків, КЧ і неоднорідність координаційного оточення, що призводить до зміни стійкості перовскітової структури та її структурних властивостей.

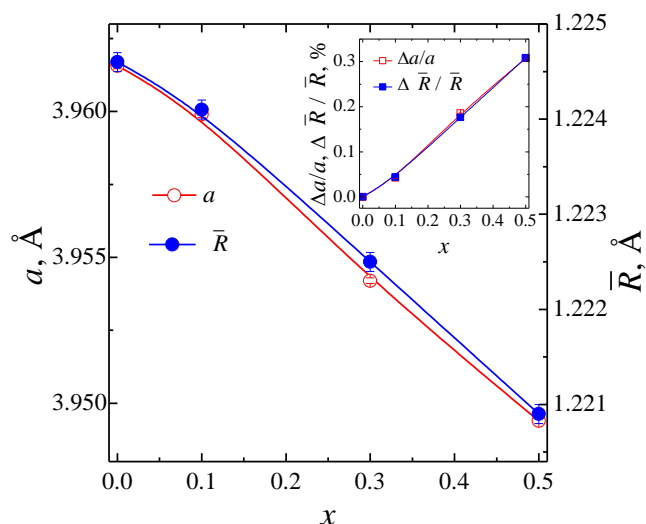


Рис. 3.16. Концентраційні зміни параметра ґратки a та середнього іонного радіуса \bar{R} перовскітової структури $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ без додаткового синтезуючого відпалу.

На вставці показана кореляція відносних змін параметра $\Delta a/a$ та середнього іонного радіуса $\Delta \bar{R} / \bar{R}$.

На основі механізму дефектоутворення [200], з урахуванням фазового складу для $x = 0$ та їхньої структурної однофазності для $x \geq 0.1$, даних рентгеноструктурного, термогравіметричного та йодометричного титрування аналізів, аналогічних із роботами [34, 37, 38], було визначено молярні формули реальної перовскітової структури невідпалених зразків $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (див. табл.

3.5). Реальна структура $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ містить катіони Bi_A^{3+} , Fe_B^{3+} та Fe_B^{2+} , аніони O^{2-} та точкові дефекти вакансійного типу – аніонні $V^{(a)}$ та катіонні $V^{(c)}$ вакансії. Висновок про наявність різновалентних іонів заліза Fe_B^{3+} і Fe_B^{2+} в структурі перовскіту було додатково підтверджено XPS спектроскопією [56]. Критерієм правильності визначення молярної формули реальної структури є встановлені кореляції між відносною зміною $\Delta m/m$ та концентрацією аніонних $V^{(a)}$ вакансій (див. табл. 3.5), а також висока точність збігу відносних змін параметру ґратки $\Delta a/a$ та середнього іонного радіуса перовскітової структури $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ (див. вставку на рис. 3.16).

Згідно з даними термогравіметричного аналізу $\Delta m/m$ після додаткового синтезуючого відпалу в кераміці $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ з $x = 0.1, 0.15$ і 0.2 спостережено збільшення втрати маси зразків $\Delta m/m$ від -0.12% ($x = 0.1$) до -0.73% ($x = 0.15$) і -0.29% ($x = 0.2$), що свідчить про підвищення дефектності структури.

Таблиця 3.5

Молярні формули дефектної перовскітової структури невідпаленої кераміки $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, концентрація аніонних вакансій $V^{(a)}$, фактор толерантності t та відносні зміни маси зразків $\Delta m/m$

x	Молярні формули дефектної структури	$V^{(a)}$, %	t	$\Delta m/m$, %
0	$\{\text{Bi}_{0.99}^{3+} \text{V}_{0.01}^{(c)}\}_A [\text{Fe}_{0.32}^{2+} \text{Fe}_{0.68}^{3+}]_B \text{O}_{2.83}^{2-} \text{V}_{0.17}^{(a)}$	5.7	0.940	-3.19
0.1	$\{\text{Bi}_{0.89}^{3+} \text{La}_{0.10}^{3+} \text{V}_{0.01}^{(c)}\}_A [\text{Fe}_{0.30}^{2+} \text{Fe}_{0.70}^{3+}]_B \text{O}_{2.84}^{2-} \text{V}_{0.16}^{(a)}$	5.3	0.941	-3.13
0.3	$\{\text{Bi}_{0.69}^{3+} \text{La}_{0.30}^{3+} \text{V}_{0.01}^{(c)}\}_A [\text{Fe}_{0.24}^{2+} \text{Fe}_{0.76}^{3+}]_B \text{O}_{2.87}^{2-} \text{V}_{0.13}^{(a)}$	4.3	0.945	-1.52
0.5	$\{\text{Bi}_{0.49}^{3+} \text{La}_{0.50}^{3+} \text{V}_{0.01}^{(c)}\}_A [\text{Fe}_{0.18}^{2+} \text{Fe}_{0.82}^{3+}]_B \text{O}_{2.90}^{2-} \text{V}_{0.10}^{(a)}$	3.3	0.948	-1.48

Поява катіонних вакансій $V^{(c)} \sim 1$ мол. % в А-підґратці для всіх складів (див. табл. 3.5) пов'язано з летючістю вісмуту при спіканні зразків вище температури плавлення оксиду вісмуту Bi_2O_3 (817 °C). Із таблиці 3.5 також добре видно взаємозв'язок між концентрацією аніонних $V^{(a)}$ вакансій і фактором толерантності

$t = (R_A + R_X) / (\sqrt{2}(R_B + R_X))$ [65]. Для ідеального кубічного перовскіту фактор толерантності $t = 1$ і його структура складається зі щільної упаковки октаедричних комплексів FeO_6 навколо кубооктаедру BiO_{12} [38, 72]. Збільшення фактору толерантності t при зменшенні дефектності структури $V^{(a)}$ (див. табл. 3.5) викликано зменшенням середнього радіуса B -катиона при збільшенні його усередненої валентності в результаті переходу частини іонів заліза зі стану Fe_B^{2+} в стан Fe_B^{3+} зі збільшенням концентрації x . Таке зростання середньої валентності B -катиона призводить до зменшення радіуса A -позиції, збільшення фактора толерантності t та підвищення стійкості перовскітової структури $t \rightarrow 1$. Зі збільшенням відхилення радіуса A -позиції від середнього радіуса A -катиона \bar{R}_A структура $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ змушена зазнавати тілтингових спотворень, які підвищують її стійкість за рахунок більш щільної упаковки FeO_6 комплексів навколо BiO_{12} полієдрів.

Дані СЕМ спектроскопії підтвердили хімічний склад всіх зразків $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ і наявність мікроскопічних включень $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ і $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ для складу з $x = 0$, які заповнюють міжкристалітні зони (див. рис. 3.17). У зразках $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при збільшенні вмісту лантану від $x = 0$ до 0.5 зазначено зменшення розмірів кристалітів від ~ 10 до ~ 1 мкм (див. рис. 3.17), причому найбільш інтенсивне зменшення їх розмірів відповідає діапазону $x = 0 - 0.1$.

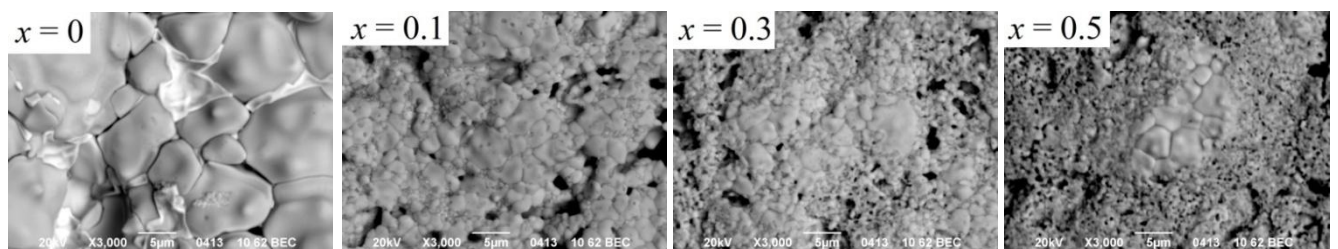


Рис. 3.17. Мікроструктура невідпаленої кераміки $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (СЕМ метод).

3.3.2. Діелектричні властивості

Усі досліджувані склади мультифероїків $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.5$) при кімнатній температурі володіють аномально високими значеннями відносної діелектричної проникності $\epsilon' \sim 10^5$ і високими втратами $\text{tg}\delta \sim 1.3$ на частоті

$F = 1$ Гц, значення яких зменшуються до $\epsilon' \sim 10^2$ і $\text{tg}\delta \sim 0.4$ при зростанні частоти до $F = 1$ МГц. Найбільшими значеннями діелектричної проникності ϵ' володіють зразки $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$. У НВЧ діапазоні $F = 8 - 12$ ГГц зафіксовано відсутність дисперсії на залежностях $\epsilon'(F)$ і $\text{tg}\delta(F)$, значення яких знаходяться в інтервалах $\epsilon' \approx 7.0 - 34.5$ і $\text{tg}\delta \approx 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ для всіх складів.

Із частотних залежностей $\epsilon'(F)$ і $\text{tg}\delta(F)$ кераміки $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1 - 0.2$) (див. рис. 3.18) бачимо, що додатковий синтезуючий відпал призводить до зменшення ϵ' від $(0.8 - 0.6) \cdot 10^5$ до $(0.2 - 0.1) \cdot 10^5$ і збільшення $\text{tg}\delta$ від 1.3 - 1.2 до 1.4 - 1.3, що пов'язано зі зменшенням мікронапруг, збільшенням дефектності структури та зменшенням концентрації іонів Fe^{2+} .

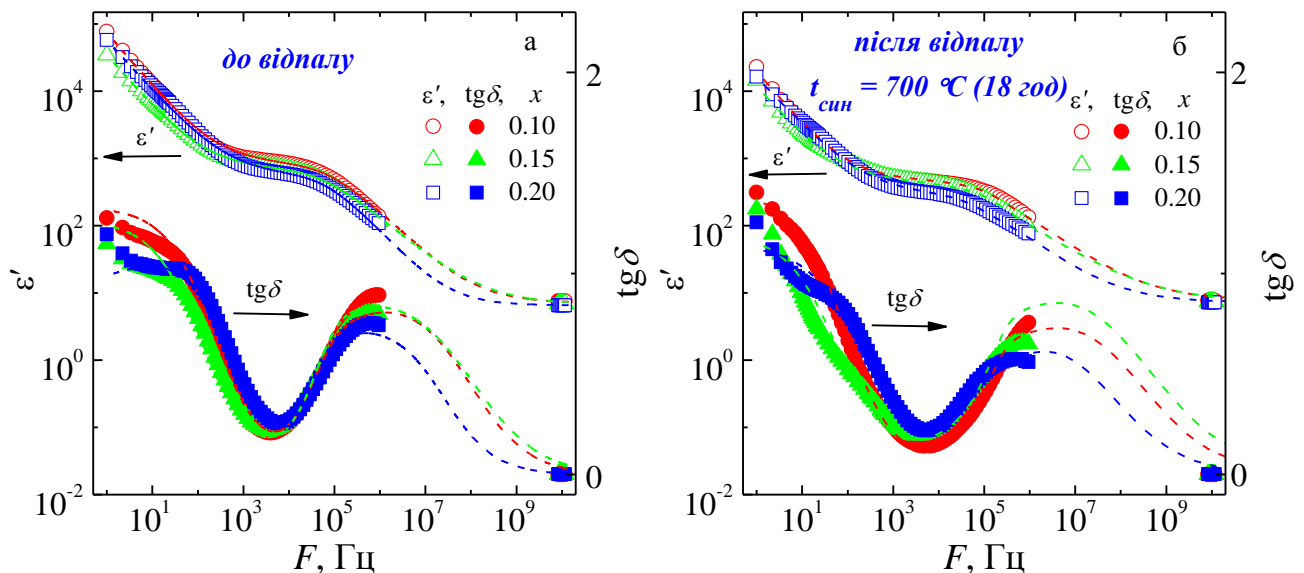


Рис. 3.18. Порівняльний аналіз частотних залежностей $\epsilon'(F)$ і $\text{tg}\delta(F)$ кераміки $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.15$ і 0.2) до відпалу (а) та після відпалу (б), де позначки – експериментальні дані, а пунктирні лінії – їхня апроксимація.

Модельні спектри (див. рис. 3.18) компонентів комплексної проникності $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ і $\text{tg}\delta = \epsilon'' / \epsilon'$, які досить добре узгоджено з експериментальними даними, можуть бути описані в наближенні Дебая [201–203]:

$$\epsilon' = \epsilon_{\text{вч}} + \frac{(\epsilon_{\text{ст}} - \epsilon_{\text{вч}})[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}\sin(\pi\alpha/2)]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha}\sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} + \frac{(\epsilon_{\text{ст1}} - \epsilon_{\text{вч1}})[1 + (\omega\tau_2)^\gamma\sin(\pi\gamma/2)]}{1 + 2(\omega\tau_2)\sin(\pi\gamma/2) + (\omega\tau_2)^{2\gamma}} + \frac{\sigma_1}{\epsilon_0\omega^{\beta_1}}, \quad (3.1)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_{\text{ст}} - \epsilon_{\text{вч}})(\omega\tau)^{1-\alpha}\cos(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha}\sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} + \frac{(\epsilon_{\text{ст1}} - \epsilon_{\text{вч1}})(\omega\tau_2)^\gamma\cos(\pi\gamma/2)}{1 + 2(\omega\tau_2)\sin(\pi\gamma/2) + (\omega\tau_2)^{2\gamma}} + \frac{\sigma_2}{\epsilon_0\omega^{\beta_2}}, \quad (3.2)$$

де $\epsilon_{ст}$ – статична діелектрична проникність, $\epsilon_{вч}$ – її високочастотна границя. Параметри α , β , γ характеризують розподіл часів релаксації τ , що визначено в першому наближенні з умови $\omega_{max} \cdot \tau = 1$, де ω_{max} – частота, яка відповідає максимуму $\text{tg}\delta$. Другий і третій доданок у рівнянні (3.1) являє собою математичні вирази, що описують модель Дебая з розподілами часів релаксації відповідно Коул-Коула та Коул-Девідсона [201, 202], і моделюють релаксаційну поведінку діелектричних функцій у різних частотних інтервалах. Усі параметри моделі Дебая для кераміки $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1 - 0.2$) до і після відпалу наведено в таблицях 3.6 і 3.7 відповідно. Теоретичні значення модельних спектрів виразів (3.1) і (3.2) відрізнялися від експериментальних у межах похибки експерименту у всьому інтервалі частот.

Таблиця 3.6

**Основні параметри моделі Дебая для керамічних зразків $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
($x = 0.1 - 0.2$) до синтезуючого відпалу**

x	τ_1 , мкс	α	$\epsilon_{ст}$	$\epsilon_{вч}$	σ_1 , 10^{-7} См	β_1	σ_2 , 10^{-7} См	β_2	τ_1 , мкс	γ	$\epsilon_{ст1}$	$\epsilon_{вч1}$
0.10	0.19	0.15	125	7.16	6.50	0.8	8.65	0.80	0.088	0.69	900	125
0.15	0.175	0.12	120	6.87	3.00	0.78	3.80	0.78	0.095	0.60	850	120
0.20	0.150	0.10	115	6.55	5.00	0.75	5.00	0.71	0.090	0.80	600	115

Таблиця 3.7

**Основні параметри моделі Дебая для керамічних зразків $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
($x = 0.1 - 0.2$) після синтезуючого відпалу**

x	τ_1 , мкс	α	$\epsilon_{ст}$	$\epsilon_{вч}$	σ_1 , 10^{-7} См	β_1	σ_2 , 10^{-7} См	β_2	τ_1 , мкс	γ	$\epsilon_{ст1}$	$\epsilon_{вч1}$
0.10	0.060	0.03	100	7.72	1.72	0.81	2.47	0.81	0.045	0.52	500	100
0.15	0.058	0.01	90	7.36	1.00	0.76	1.20	0.76	0.091	0.45	480	90
0.20	0.180	0.02	60	7.24	1.40	0.72	1.60	0.72	0.080	0.55	320	60

Перший доданок у виразі (3.1), який відповідає НВЧ діапазону, пов'язаний із пружними електронним та іонним механізмами поляризації. Другий доданок у

рівнянні (3.1) обумовлений стрибковим механізмом обміну електронів між різновалентними іонами заліза $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, який проявляється в діапазоні від 10^3 до 10^6 Гц [204, 205]. Спостережуване після відпалу зменшення ϵ' можна пов'язати зі зменшенням концентрації іонів Fe^{2+} . Третя складова в рівнянні (3.1) описує високочастотний релаксаційний механізм діелектричної поляризації в області частот від 10^7 до 10^9 Гц і може бути пов'язана з рухом стінок сегнетоелектричних доменів [205] або індукуванням електричних диполів за рахунок зміщення іонів кристалічної ґратки під дією зовнішнього електричного поля. Останній доданок у виразі (3.1), який описує низькочастотну границю, пояснює аномально високі значення ϵ' і високі втрати $\text{tg}\delta$ за рахунок провідності та накопичення заряду на міжкристалітних границях у рамках моделі поляризації Максвелла-Вагнера [138].

3.4. Висновки до третього розділу

На основі аналізу результатів рентгеноструктурного, термогравіметричного, йодометричного титрування, мікроструктурних, резистивних, магнітних, ЯМР ^{55}Mn , магніторезистивних і діелектричних досліджень рідкісноземельних манганітів $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$), $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) і феритів висмуту $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.5$) із ізовалентним заміщенням А-катиона зроблені наступні висновки:

1. Визначено молярні формули реальної структури нестехіометричних складів рідкісноземельних манганітів $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ і $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$). Встановлено, що реальна структура перовскіту є дефектною та містить катіонні $\text{V}^{(c)}$ і аніонні $\text{V}^{(a)}$ вакансії, а також різновалентні іони марганцю. При ізовалентному заміщення А-катиона рідкісноземельними іонами Ln спостерігається збільшення дефектності структури.

2. Встановлено, що зменшення температур фазових переходів «метал-напівпровідник» T_{ms} і «феро-парамагнетик» T_{C} , температури піку магніторезистивного ефекту T_{p} , частки феромагнітної фази, а також збільшення питомого опору ρ , енергії активації E_{a} , локальної магнітної неоднорідності ΔF_0 та температурного діапазону магнітного фазового розшарування при ізовалентному

заміщенні А-катиона меншими за розміром рідкісноземельними іонами в манганітах $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ і $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ обумовлено не тільки зміною співвідношення $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$, але й збільшенням дефектності структури.

3. На основі аналізу експериментальних даних побудовано фазові діаграми «склад-дефектність структури-властивості» магніторезистивної кераміки $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ і $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), що дозволяють визначати склад манганіту із контрольованою дефектністю структури та заданими функціональними властивостями.

4. Вперше встановлено, що реальна структура мультифероїка $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ є дефектною та містить катіони $\text{Bi}_A^{3+}, \text{Fe}_B^{3+}$ і Fe_B^{2+} , аніони O^{2-} і точкові дефекти вакансійного типу – аніонні $\text{V}^{(a)}$ та катіонні $\text{V}^{(c)}$ вакансії. Удосконалено експрес-методику швидкого рідкого спікання для отримання однофазних Ві-вміщуючих перовскітів із високими значеннями діелектричної проникності ϵ' .

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ НЕІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ В А-ПІДГРАТЦІ ТА НАДСТЕХІОМЕТРИЧНОГО МАРГАНЦЮ НА ДЕФЕКТНІСТЬ СТРУКТУРИ, МАГНІТНІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МАНГАНІТІВ

У цьому розділі проведено експериментальні дослідження впливу неізовалентних заміщень А-катіона та надстехіометричного марганцю на структуру, її дефектність, магнітотранспортні, магніторезонансні та діелектричні властивості нестехіометричних складів РЗ манганітів. Для всіх досліджених складів визначено дефектні молярні формули реальної перовскітової структури, яка містить катіонні та аніонні вакансії, а також різновалентні іони марганцю. Визначено діапазон допіювання одновалентними іонами Ag^+ і K^+ , в якому спостерігається інтенсивне підвищення температур фазових переходів і поліпшення магнітних, провідних і МР властивостей. Встановлено, що зі зростанням концентрації надстехіометричного марганцю відбувається поліпшення магнітотранспортних властивостей і збільшення відносної діелектричної проникності в НВЧ діапазоні. Побудовано експериментальні ФД, що встановлюють взаємозв'язок між складом, дефектністю структури та магнітотранспортними властивостями нестехіометричних складів РЗ манганітів із надстехіометричним марганцем. Основні результати розділу опубліковано в роботах [33, 34, 38, 49–52].

4.1. Структура та властивості $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$

Полікристалічні зразки $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ з концентрацією $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.45$ і 0.5 було отримано методом ТФС [206]. Порошкові суміші в стехіометричному співвідношенні $\text{La}(\text{OH})_3$, AgNO_3 , Mn_3O_4 марок «ЧДА» (> 99.0%) синтезувалися при температурі $t_{\text{син}} = 900$ °С (20 год) з наступним їх ретельним подрібненням і пресуванням у вигляді таблеток. Отримані зразки

відпалювали при температурі $t_{\text{сп}} = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ (20 год) в режимі повільного нагріву та охолодження в повітрі.

4.1.1. Структурні властивості

Згідно з рентгеноструктурними даними всі склади $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ містили ромбоєдричну $R\bar{3}c$ перовскітову структуру (див. табл. 4.1). Зразки з $x = 0 - 0.2$ були однофазними. При збільшенні x від 0.25 до 0.5 з'являлися сліди до 3 – 5% другої фази Mn_3O_4 . Зразки з максимальними концентраціями $x = 0.45$ і 0.5 не було взято до уваги через візуально простежувальні мікрровключення металевого срібла на одній зі сторін таблетки.

Таблиця 4.1

Тип симетрії, параметри ґратки та фазовий склад кераміки $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ в гексагональній ($Z = 6$) і ромбоєдричній ($Z = 8$) установках (Z – число формульних одиниць на одну елементарну комірку)

x	Тип симетрії	Гексагональна установка, лінії (202) і (208)		Ромбоєдрична установка, лінії (440) і (044 $\bar{4}$)		Друга фаза, %
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	
0	$R\bar{3}c$	5.489	13.344	7.823	90.48	Однофазний
0.05		5.479	13.321	7.813	90.50	Однофазний
0.1		5.495	13.342	7.833	90.52	Однофазний
0.15		5.497	13.353	7.842	90.54	Однофазний
0.2		5.507	13.359	7.848	90.53	Однофазний
0.25		5.513	13.367	7.853	90.53	$\text{Mn}_3\text{O}_4, < 3\%$
0.3		5.506	13.370	7.840	90.48	$\text{Mn}_3\text{O}_4, < 5\%$
0.4		5.516	13.383	7.859	90.52	$\text{Mn}_3\text{O}_4, < 5\%$
0.45*		5.516	13.378	7.856	90.51	$\text{Mn}_3\text{O}_4, \leq 5\%$
0.5*		5.516	13.376	7.851	90.50	$\text{Mn}_3\text{O}_4, \leq 5\%$

*Ag – мікрровключення

Збільшення параметра a елементарної комірки в ромбоєдричній установці зі зростанням x (див. табл. 4.1) викликано заміщенням A -катіонів La^{3+} з іонним радіусом $R_{\text{La}^{3+}}^{\{12\}} = 1.50 \text{ \AA}$ (КЧ = 12) [70] більшими за розміром іонами Ag^+ з $R_{\text{Ag}^+}^{\{12\}} = 1.70 \text{ \AA}$ [207]. Немонотонний хід концентраційних змін параметра ґратки зумовлено співіснуванням двох різних механізмів компенсації заряду при неізовалентному заміщенні A -катіона [34]. Перший механізм широко відомий, він пов'язаний зі зміною валентності марганцю та пояснює появу у B -позиціях перовскітової структури різновалентних станів Mn^{3+} і Mn^{4+} . Відповідно до принципу електронейтральності при заміщенні тривалентного лантану дво- або одновалентними A -катіонами (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , K^+ і т. ін.) компенсація заряду відбувається за рахунок підвищення середньої валентності іонів марганцю $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. Другий механізм компенсації заряду пов'язаний із дефектністю структури в результаті появи та збільшення концентрації аніонних $V^{(a)}$ вакансій. При такому механізмі компенсація заряду відбувається за рахунок зменшення негативного заряду аніонної підґратки. Ці два механізми по-різному впливають на зміну структурних властивостей кераміки $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$. Із підвищенням валентності марганцю пов'язано зменшення середнього іонного радіуса \bar{R} перовскітової структури. При компенсації заряду за рахунок зміни дефектності структури середній радіус \bar{R} збільшується, оскільки відбувається заміщення La^{3+} на іони Ag^+ із великим іонним радіусом. Результатом співіснування обох механізмів компенсації заряду є немонотонний характер змін параметра ґратки.

Відповідно до встановленого механізму дефектоутворення [182] з урахуванням аналізу рентгеноструктурних і пікнометричних даних було визначено молярні формули $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (див. табл. 4.2). При розрахунку молярних формул було враховано кореляцію між відносними змінами параметра $\Delta a/a$ та усередненого радіуса перовскітової структури $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ (див. рис. 4.1).

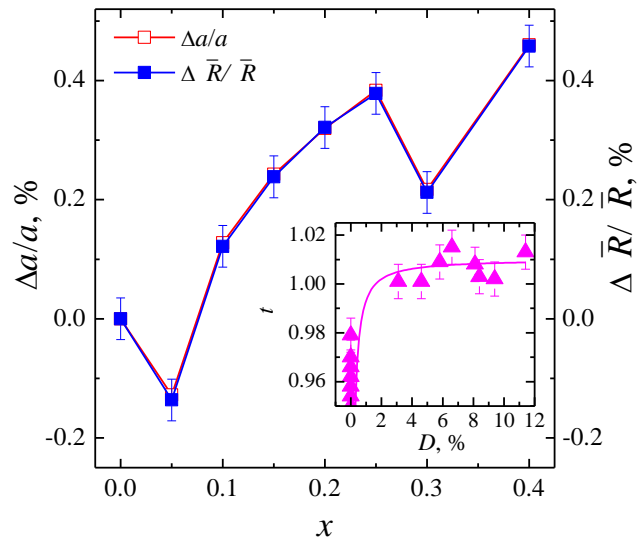


Рис. 4.1. Відносні зміни параметра ґратки $\Delta a/a$ та середнього іонного радіуса $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ кераміки $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$. Вставка показує вплив дефектності структури D на фактор толерантності t .

Розрахунок фактора толерантності t було проведено з використанням рівняння (1.1), як для ідеальної структури з дефектністю $D = 0$, так і для реальної дефектної структури перовскіту з $D > 0$, що містить аніонні $V^{(a)}$ та катіонні $V^{(c)}$ вакансії (див. табл. 4.2). Для бездефектних структур ($D = 0$) нерівність $t < 1$ (див. табл. 4.2) означає те, що радіус A -позиції більше середнього радіуса A -катіона та A -катіон вільно переміщається в просторі, у результаті чого структура стає менш стійкою [73]. Для підвищення стійкості структура $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ в процесі синтезу та спікання стає дефектною, причому з таким значенням D , при якому фактор толерантності $t \rightarrow 1$. Це твердження підтверджують концентраційні зміни фактора толерантності t (див. вставку на рис. 4.1), розраховані для дефектних молярних формул $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (див. табл. 4.2).

Відсутність летючості катіонної підґратки та використання даних термогравіметричного аналізу $\Delta m/m$ дозволило визначити вміст кисню та концентрацію аніонних вакансій. Такий аналіз, згідно з принципом електронейтральності, дозволив зробити висновок про відхилення від стехіометрії двох катіонних і однієї аніонної підґратки за рахунок утворення точкових дефектів вакансійного типу [182]. Збільшення втрати маси $\Delta m/m$ від -11.6 до

-18.9% зі зростанням x від 0 до 0.4 пов'язане зі збільшенням концентрації аніонних $V^{(a)}$ вакансій від 4 до 14.3%, що підтверджує правильність визначення молярних формул дефектної структури $La_{0.9-x}Ag_xMn_{1.1}O_{3-\delta}$ (див. табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Молярні формули бездефектної ($D = 0$) та реальної дефектної ($D > 0$) перовскітової структури, концентрація аніонних вакансій $V^{(a)}$ і фактор толерантності t для кераміки $La_{0.9-x}Ag_xMn_{1.1}O_{3-\delta}$

x	Молярні формули перовскітової структури	$D, \%$	$V^{(a)}, \%$	t
0	$\{La_{0.9}^{3+}(Mn_{0.1}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.90}^{3+}Mn_{0.10}^{4+}]_BO_{3.0}^{2-}$	0	0	0.946
	$\{La_{0.89}^{3+}(Mn_{0.02}^{2+})_{cl}V_{0.09}^{(c)}\}_A[Mn_{0.95}^{3+}Mn_{0.05}^{4+}]_BO_{2.88}^{2-}V_{0.12}^{(a)}$	4.3	4.0	1.001
0.1	$\{La_{0.80}^{3+}Ag_{0.10}^{+}(Mn_{0.1}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.70}^{3+}Mn_{0.30}^{4+}]_BO_{3.0}^{2-}$	0	0	0.954
	$\{La_{0.80}^{3+}Ag_{0.10}^{+}V_{0.10}^{(c)}\}_A[Mn_{0.74}^{3+}Mn_{0.24}^{4+}V_{0.02}^{(c)}]_BO_{2.84}^{2-}V_{0.16}^{(a)}$	5.8	5.3	1.009
0.2	$\{La_{0.70}^{3+}Ag_{0.20}^{+}(Mn_{0.1}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.50}^{3+}Mn_{0.50}^{4+}]_BO_{3.0}^{2-}$	0	0	0.962
	$\{La_{0.70}^{3+}Ag_{0.19}^{+}V_{0.11}^{(c)}\}_A[Mn_{0.59}^{3+}Mn_{0.36}^{4+}V_{0.05}^{(c)}]_BO_{2.75}^{2-}V_{0.25}^{(a)}$	8.1	8.3	1.008
0.3	$\{La_{0.60}^{3+}Ag_{0.30}^{+}(Mn_{0.1}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.30}^{3+}Mn_{0.70}^{4+}]_BO_{3.0}^{2-}$	0	0	0.970
	$\{La_{0.60}^{3+}Ag_{0.29}^{+}V_{0.11}^{(c)}\}_A[Mn_{0.49}^{3+}Mn_{0.44}^{4+}V_{0.07}^{(c)}]_BO_{2.66}^{2-}V_{0.34}^{(a)}$	9.8	11.3	1.003
0.4	$\{La_{0.50}^{3+}Ag_{0.40}^{+}(Mn_{0.1}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.10}^{3+}Mn_{0.90}^{4+}]_BO_{3.0}^{2-}$	0	0	0.979
	$\{La_{0.50}^{3+}Ag_{0.37}^{+}V_{0.13}^{(c)}\}_A[Mn_{0.45}^{3+}Mn_{0.48}^{4+}V_{0.07}^{(c)}]_BO_{2.57}^{2-}V_{0.43}^{(a)}$	11.4	14.3	1.013

Для з'ясування ролі дефектності структури в зміні структурних властивостей було побудовано концентраційні залежності відносних змін середнього іонного радіуса $\Delta\bar{R}/\bar{R}$ перовскітової структури $La_{0.9-x}Ag_xMn_{1.1}O_{3-\delta}$ для двох механізмів компенсації заряду (див. рис. 4.2). Крива 1 відповідає концентраційним змінам $\Delta\bar{R}/\bar{R}$ у випадку, коли компенсація заряду досягається тільки за рахунок зміни валентності марганцю $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$. Для визначення кривої 1 було використано молярні формули ідеальної бездефектної структури з $D = 0$. Крива 2 відповідає зміні $\Delta\bar{R}/\bar{R}$ у випадку, коли компенсація заряду

відбувається тільки за рахунок підвищення концентрації аніонних $V^{(a)}$ вакансій. Для визначення кривої 2 було використано молярні формули реальної дефектної перовскітової структури з $D > 0$. Розташування експериментальних значень $\Delta a/a$ між кривими 1 і 2 свідчать про часткову участь обох механізмів компенсації заряду (крива 3) у складах $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$.

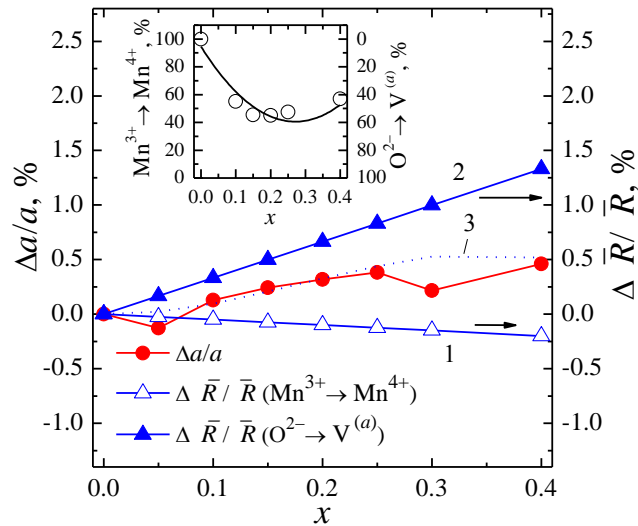


Рис. 4.2. Порівняльний аналіз часткового вкладу (крива 3) від двох механізмів компенсації заряду (криві 1 і 2) і відносної зміни параметра ґратки $\Delta a/a$ (круглі позначки) кераміки $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$. На вставці показано частковий внесок у компенсацію заряду за рахунок зміни валентності марганцю $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ і за рахунок підвищення концентрації аніонних вакансій $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{(a)}$ відповідно до кривої 3.

Чисельний аналіз концентраційних змін $\Delta a/a$ і встановлена кореляція між $\Delta a/a$ і $\Delta \bar{R}/\bar{R}$ [38] дозволили встановити немонотонний характер вкладу в компенсацію заряду від змін дефектності структури та валентності марганцю (див. вставку на рис. 4.2). При малих концентраціях $x \leq 0.1$ компенсація заряду досягається за рахунок зміни валентності іонів марганцю $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$, а при великих $x > 0.1$ – за рахунок зростання концентрації аніонних $V^{(a)}$ вакансій. Завдяки такому аналізу можна зробити висновки, що від дефектності структури значно залежить співвідношення $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, яке впливає на зміну транспортних, магнітних, магніторезонансних і МР властивостей манганітів.

4.1.2. Транспортні властивості

Залежно від температури питомого опору $\rho(T)$ (див. рис. 4.3) для всіх складів $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ в інтервалі 200 – 300 К спостережено фазовий перехід «метал-напівпровідник», температура якого зі зростанням концентрації x монотонно підвищується від $T_{\text{ms}} = 240$ К ($x = 0$) до 272 К ($x = 0.1$), 281 К ($x = 0.2$) і потім повільно збільшується від 287 К ($x = 0.3$) до 289 К ($x = 0.4$). Питомий опір ρ при температурі T_{ms} зі зростанням x зменшується від $\rho(T_{\text{ms}}) = 375$ мОм·см ($x = 0$) до 345 мОм·см ($x = 0.1$), 153 мОм·см ($x = 0.2$), 82 мОм·см ($x = 0.3$) і 17 мОм·см ($x = 0.4$). Ці зміни температури T_{ms} та опору ρ обумовлено зміною співвідношення $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ [208] і збільшенням концентрації вакансій (див. табл. 4.2).

Зі збільшенням вмісту Ag^+ також монотонно зменшується енергія активації від $E_a = 141.3$ меВ ($x = 0$) до 131.3 меВ ($x = 0.1$), 124.4 меВ ($x = 0.2$), 110.8 меВ ($x = 0.3$) і 89.8 меВ ($x = 0.4$), що зумовлено збільшенням дефектності структури, тобто концентрації аніонних $V^{(a)}$ вакансій (див. рис. 4.2).

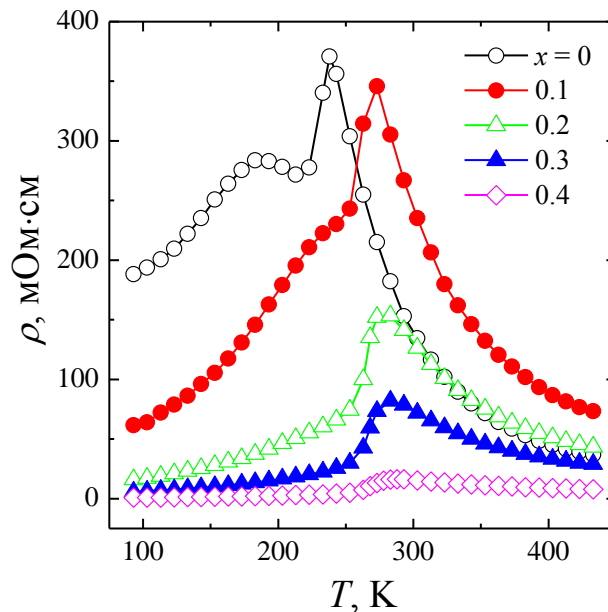


Рис. 4.3. Температурні залежності питомого опору кераміки $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$.

4.1.3. Магнітні властивості та ЯМР ^{55}Mn

Із температурних залежностей абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$ кераміки $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 4.4) спостерігаємо, що температура Кюрі T_C і температура появи ФМ кореляцій T_C^{onset}

зі збільшенням x спочатку збільшуються від $T_C = 205$ К і $T_C^{\text{onset}} = 252$ К ($x = 0$) до 234 і 285 К ($x = 0.2$), а потім незначною мірою змінюються від 235 і 301 К ($x = 0.3$) до 236 і 305 К ($x = 0.4$) відповідно.

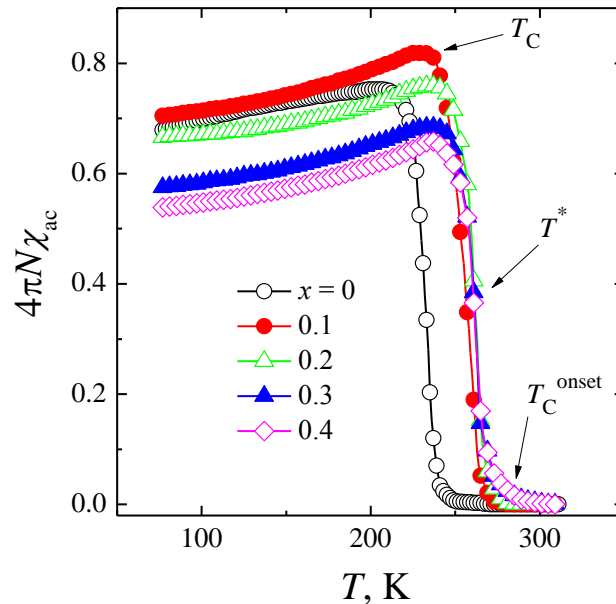


Рис. 4.4. Температурні залежності абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості кераміки $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Діапазон температур магнітного ФР $\Delta T_C = [T_C - T_C^{\text{onset}}]$ зростає зі збільшенням x від $\Delta T_C = 47$ К ($x = 0$) до 69 К ($x = 0.4$). Зміна вмісту ФМ фази, що визначена з абсолютної величини магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{\text{ac}}$, має немонотонний характер. Перш за все, вміст ФМ фази зростає зі збільшенням концентрації Ag^+ , а потім зменшується, як при температурі $T = 77$ К, так і при T_C (див. рис. 4.4). Таку немонотонну зміну ФМ фази обумовлено співіснуванням і конкуренцією двох механізмів компенсації заряду. Збільшення вмісту ФМ фази при малих концентраціях x відбувається в результаті зміни співвідношення $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$, що визначає характер ФМ взаємодії при DE, а зменшення вмісту ФМ фази та збільшення ΔT_C при великих концентраціях x є результатом збільшення концентрації аніонних $\text{V}^{(a)}$ вакансій, що послаблюють DE. Точка перегину на кривих $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$, що визначена з рівності $|\partial\chi_{\text{ac}} / \partial T| = \text{max}$, відповідає температурі максимальної магнітної неоднорідності T^* , при якій швидкість впорядкування

магнітного моменту іонів марганцю є максимальною [169]. Поведінка сприйнятливості вище T^* близька до закону Кюрі-Вейса, але відхилення відбувається через появу ФМ кореляцій і зразки переходять у ПМ стан при $T > T_C^{\text{onset}}$. Температура T^* знаходиться в інтервалі температур магнітного ФР, яка спочатку різко зростає при малих x , а потім практично не змінюється від $T^* = 234 \text{ K}$ ($x = 0$) до 261 K ($x = 0.1$), 264 K ($x = 0.2$), 263 K ($x = 0.3$) і 264 K ($x = 0.4$).

Важливу інформацію про локальну магнітну неоднорідність надають спектри ЯМР ^{55}Mn , які знято при $T = 77 \text{ K}$ (див. рис. 4.5). Широки асиметричні спектри свідчать про електронний DE $\text{Mn}^{3+}(3d^4) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(2p^6) \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}(3d^3)$ і локальну неоднорідність оточення іонів марганцю. Висновок про сильний вплив катіонних і аніонних вакансій на резонансну частоту, поле надтонкої взаємодії та форму спектрів ЯМР ^{139}La і ^{55}Mn зроблено з аналізу експериментальних робіт [95, 209, 210], які було виконано на дефектних РЗ манганітах. Комп'ютерне розкладання ЯМР спектрів на три складові підтверджує локальну магнітну та валентну неоднорідності станів іонів марганцю. Усереднені значення валентності ω та магнітного моменту μ іонів марганцю, на ядрах яких в результаті поляризаційних ефектів і дипольних взаємодій виникає ефективне локальне поле надтонкої взаємодії H_{HF} , визначено з умови резонансу $F = \gamma \cdot H_{\text{HF}}$ для кожної компоненти розкладання ЯМР спектру (див. рис. 4.5), де F – резонансна частота, $\gamma = 1055.59 \text{ (с}\cdot\text{Е)}^{-1}$ – гіромагнітне відношення для ядер ^{55}Mn [165]. Появу складової спектру зі зниженою резонансною частотою $F_1 = 364.7 \pm 0.5 \text{ МГц}$ обумовлено поглинанням енергії високочастотного електромагнітного поля ядрами іонів марганцю підвищеної валентності $\omega_1 = +3.5$ із середнім значенням магнітного моменту $\mu(\text{Mn}^{3.5+}) = 4.38\mu_{\text{B}}$, в оточенні яких за принципом локальної електронейтральності знаходяться катіонні $V^{(c)}$ вакансії та іони Ag^+ (для $x > 0$). Центральний пік із резонансною частотою $F_2 = 376.6 \pm 1.2 \text{ МГц}$ пов'язано з іонами $\text{Mn}^{3.37+}$ з магнітним моментом $\mu(\text{Mn}^{3.37+}) = 4.52\mu_{\text{B}}$, що знаходяться в стані високочастотного DE. Ці іони займають B -позиції бездефектної перовскітової структури. Про те, що цей сателіт утворений іонами марганцю, які перебувають у стані DE, свідчить одночасне збільшення інтенсивності складової спектра F_2 (див.

рис. 4.5) при підвищенні вмісту ФМ фази за даними магнітної сприйнятливості (див. рис. 4.4) в діапазоні $x = 0 - 0.1$.

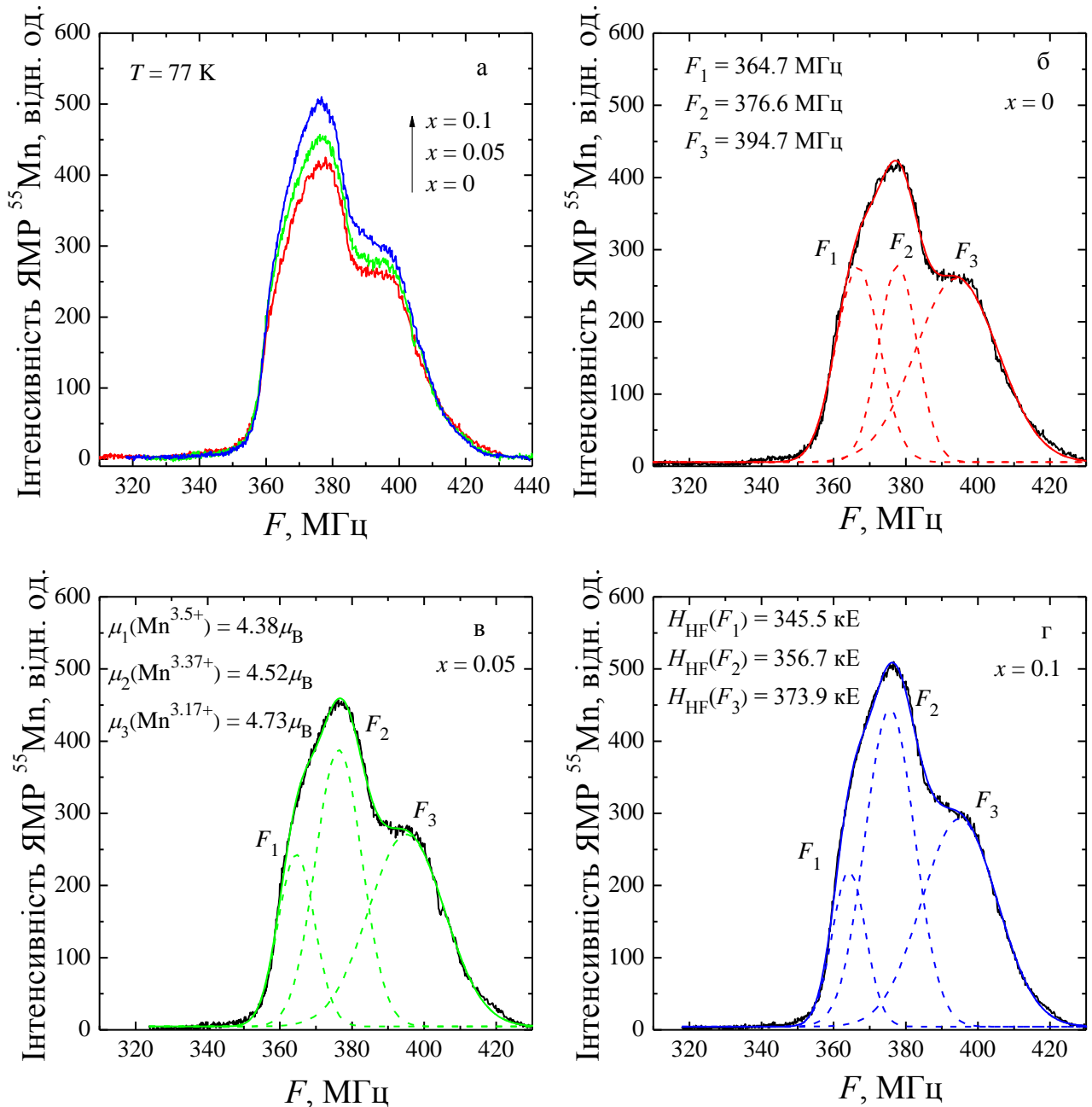


Рис. 4.5. Спектри ЯМР ^{55}Mn при $T = 77\text{ K}$ (а) та їхнє комп'ютерне розкладання для складів $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ із $x = 0$ (б), 0.05 (в) і 0.1 (г).

Добре виражений на інтегральних резонансних ЯМР кривих високочастотний спектр із $F_3 = 394.7 \pm 0.5\text{ MHz}$ (див. рис. 4.5) обумовлено частковою локалізацією близьких до тривалентного марганцю станів з усередненою валентністю $\text{Mn}^{3.17+}$ та магнітним моментом $\mu(\text{Mn}^{3.17+}) = 4.73\mu_B$. Ця

часткова локалізація обумовлена наявністю в найближчому оточенні марганцю аніонних $V^{(a)}$ вакансій. Необхідно відзначити, що з усередненою валентністю марганцю у манганітах в умовах високочастотного електронного обміну пов'язано ймовірність локалізації e_g -електрону на B -позиції марганцю, що визначає його електронну конфігурацію та значення магнітного моменту. При розрахунку усередненої валентності марганцю Mn^{0+} було враховано, що резонансні частоти локалізованих станів Mn^{4+} і Mn^{3+} відповідають 320 і 410 МГц відповідно [169]. Для кожної з трьох частот F_1 , F_2 і F_3 було розраховано ефективні локальні поля $H_{HF}(F_1) = 345.5 \pm 0.5$ кЕ, $H_{HF}(F_2) = 356.7 \pm 1.1$ кЕ і $H_{HF}(F_3) = 373.9 \pm 0.5$ кЕ на ядрах ^{55}Mn . Три різних значення H_{HF} , які отримано для однієї B -позиції перовскітової структури, свідчать, як мінімум, про три нееквівалентні позиції марганцю з різними валентними, електронними та магнітними станами. Поява нееквівалентних станів Mn відбувається в результаті неоднорідності його найближчого оточення іншими іонами та точковими дефектами вакансійного типу.

4.1.4. Магніторезистивні властивості, мікроструктура та фазова діаграма

Із температурної залежності МР ефекту (див. рис. 4.6) бачимо, що поблизу температур фазових переходів T_{ms} і T_C простежується пік МР ефекту, температура якого T_p незначним чином підвищується зі зростанням концентрації x від $T_p = 234$ К ($x = 0$) до 269 К ($x = 0.4$). При цьому величина МР ефекту при T_p ледь змінюється від 22 ($x = 0$) до 17% ($x = 0.4$). Цей тип МР ефекту пов'язаний із процесами розсіювання спіно-поляризованого транспорту на внутрішньокристалітних магнітних неоднорідностях дефектної перовскітової структури.

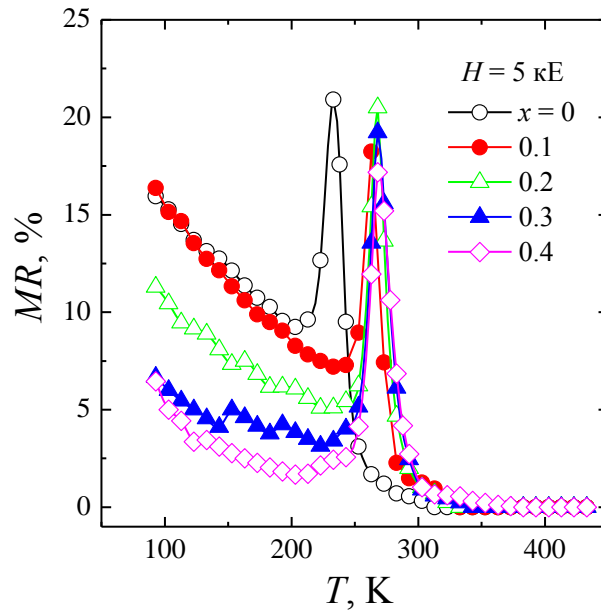


Рис. 4.6. Температурні залежності магніторезистивного ефекту кераміки $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$.

В області низьких температур $77 < T < 200$ К спостережено інший тип МР ефекту, що пов'язано з тунелюванням на мезоструктурних неоднорідностях міжкристалічних зон [27, 179]. При заміщенні La^{3+} іонами Ag^+ вклад тунельного магнітоопору в МР ефект при $T = 77$ К зменшується від 16% ($x = 0$) до 6.5% ($x = 0.4$). Цей тип тунельного МР ефекту залежить від мікроструктури, розміру кристалітів, протяжності та складу міжкристалітних зон. На рис. 4.7 представлено мікроструктуру кераміки $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, яка має середній розмір кристалітів 3 – 7 мкм. Зі збільшенням x зафіксовано зменшення розмірів кристалітів, поява яскраво вираженої дисперсії за їх розміром та відсутність чіткої межі міжкристалітних зон. Це призводить до зменшення магнітоопору тунельного типу (див. рис. 4.6) при температурах $T < 200$ К.

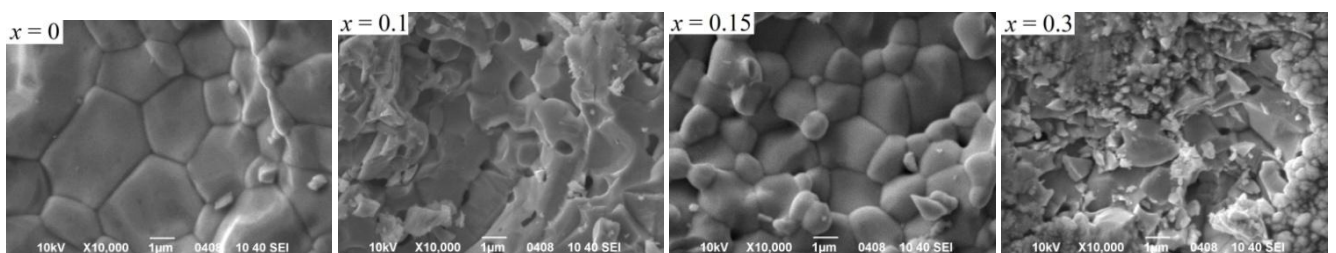


Рис. 4.7. Мікроструктура кераміки $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ за даними СЕМ.

Узагальненим результатом дослідження магнітних і магнітотранспортних властивостей є ФД (див. рис. 4.8а), що характеризує сильний взаємозв'язок між складом, дефектністю структури, магнітними, провідними та МР властивостями РЗ манганітів $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$. Із рис. 4.8а бачимо, що температура T^* тотожна температурі T_p піку МР ефекту. Появу максимуму на залежності $MR(T)$ при $T_p \approx T^*$ обумовлено тим, що зі збільшенням температури в ПМ області при $T \gg T_C$ і T_p (межа магнітної неупорядкованості) магнітне поле незначним чином впливає на співнапрямленість магнітних моментів Mn^{3+} і Mn^{4+} . Зі зниженням температури у ФМ області при $T \ll T_C$ і T_p (межа ідеального магнітного порядку) магнітне поле також майже не впливає на співнапрямленість вже впорядкованих при T_C магнітних моментів марганцю. Таким чином, температура T^* , яка є точкою перегину на кривих $4\pi N\chi_{ac}(T)$, відповідає температурі максимальній магнітній неоднорідності спінової підсистеми РЗ манганітів.

Характерною особливістю РЗ манганітів $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 4.8а) є підвищення температур T_{ms} , T_C , T_p і незначна зміна величини МР ефекту при неізовалентному заміщенні А-катіона одновалентними іонами Ag^+ . Причому найбільш сильну зміну температур фазових переходів у РЗ манганітах $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ спостережено при малих значеннях $x = 0 - 0.2$. Із подальшим зростанням вмісту Ag^+ незначні зміни магнітних і магнітотранспортних властивостей обумовлено збільшенням дефектності структури.

Окремої уваги заслуговує дослідження структурних, магнітних, провідних і МР властивостей РЗ манганітів $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ із надстехіометричним марганцем [38]. Враховуючи кристалохімічні особливості іонів $\text{Mn}^{2+}(R_{\text{Mn}}^{2+}_{\{9\}} = 1.1 \text{ \AA})$ [70], високі температури синтезу та відпалу зразків $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ [38, 183] і стійкість структури перовскіту [1] зі зростанням концентрації x відбувається доведення В-підґратки до комплектності та поява іонів Mn^{2+} в А-позиціях. Як бачимо з ФД (див. рис. 4.8б) збільшення вмісту надстехіометричного марганцю при неізовалентному заміщенні А-катіона в неодим-стронцієвих манганітах призводить до істотного в ~ 5 разів підвищення МР ефекту при T_p без зниження температури Кюрі T_C .

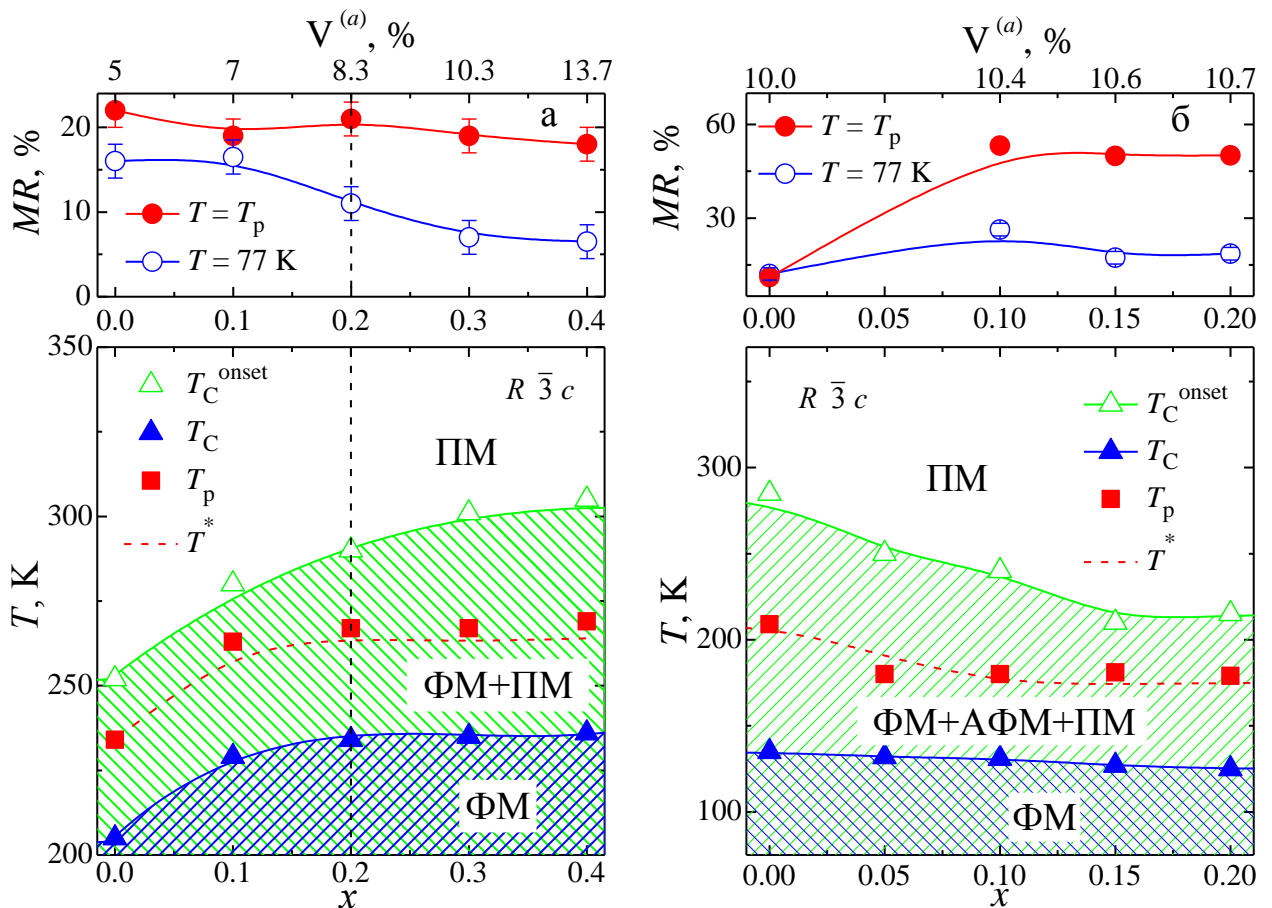


Рис. 4.8. Фазові діаграми магнітного та провідного станів керамік

$\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (а) і $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ (б).

4.2. Структура та властивості $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$

Керамічні зразки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ з концентрацією $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ і 0.3 було приготовлено методом ТФС із ретельно перемішаних і подрібнених стехіометричних сумішей порошоків La_2O_3 , Mn_3O_4 , CaO , KMnO_4 марок «ЧДА» (> 99%) після синтезуючого відпалу при температурі $t_{\text{син}} = 900\text{ }^\circ\text{C}$ (20 год), повторного подрібнення, пресування в таблетки під тиском 0.2 ГПа і спікання при температурах $t_{\text{сп}} = 980\text{ }^\circ\text{C}$ (20 год) і $1350\text{ }^\circ\text{C}$ (3.5 год) у режимі повільного нагріву та охолодження в повітрі.

4.2.1. Структурні властивості

Згідно з рентгеноструктурними даними склади $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ з $x = 0 - 0.2$ були однофазними та містили структуру перовскіту кубічної симетрії. У

зразках із $x = 0.3$ присутня незначна кількість $\leq 3\%$ тетрагональної фази Mn_3O_4 . Структура перовскіту зразків із $x = 0.3$ містила два структурних типи з кубічною та ромбоєдричною симетрією.

Зі зростанням концентрації x параметр a кубічної ґратки збільшується від $a = 7.710$ і 7.711 Å ($x = 0$) до 7.717 і 7.719 Å ($x = 0.05$), 7.720 і 7.730 Å ($x = 0.1$), 7.740 і 7.744 Å ($x = 0.2$) та 7.752 і 7.758 Å ($x = 0.3$) для зразків із $t_{\text{сп}} = 980$ і 1350 °C (див. рис. 4.9) відповідно. Збільшення сталої ґратки a обумовлено неізовалентним заміщенням А-катіонів Ca^{2+} з іонним радіусом $R_{\text{Ca}^{2+}}^{\{12\}} = 1.48$ Å більшими за розміром іонами K^+ з $R_{\text{K}^+}^{\{12\}} = 1.78$ Å [70].

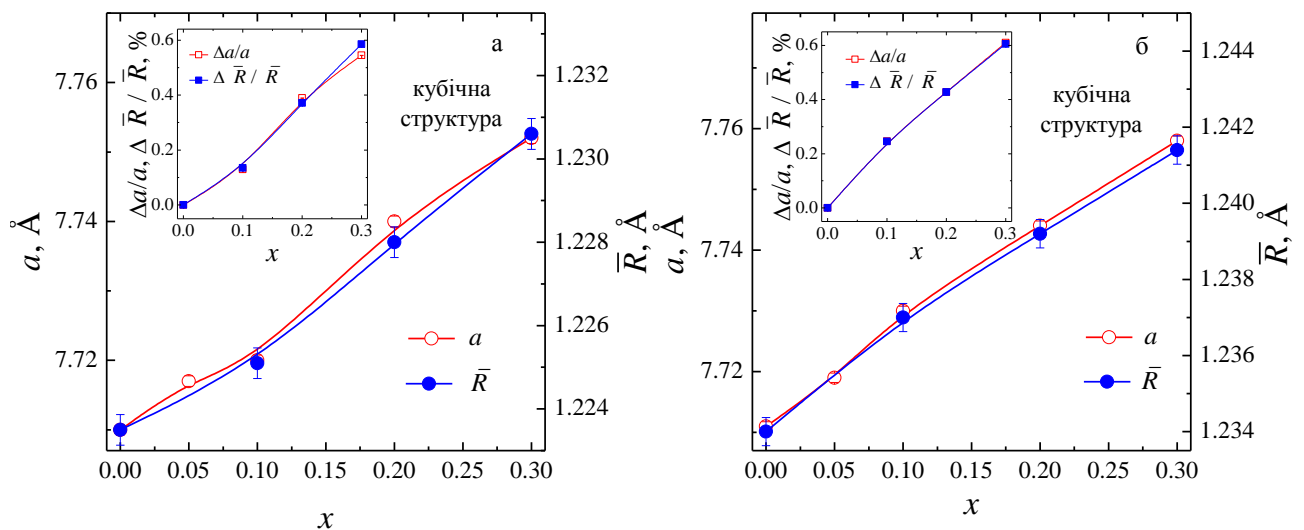


Рис. 4.9. Концентраційні залежності параметра ґратки a , середнього іонного радіуса \bar{R} та їх відносних змін $\Delta a/a$ і $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ (вставка) кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$, яка спікалася при $t_{\text{сп}}$, °C: 980 (а) і 1350 (б).

На основі встановленого механізму дефектоутворення [38, 175] було визначено дефектність структури $V^{(a)}$, молярні формули якої наведено в таблиці 4.3. Додатковим критерієм правильності визначення молярних формул (див. табл. 4.3) є встановлена кореляція між відносними змінами параметра $\Delta a/a$ та середнього іонного радіуса $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ (див. вставку рис. 4.9).

Як видно з таблиці 4.3, реальна структура є дефектною та містить в А- та В-позиціях різновалентні іони марганцю (Mn_A^{2+} , Mn_B^{3+} та Mn_B^{4+}) та точкові дефекти вакансійного типу – аніонні $V^{(a)}$ та катіонні $V^{(c)}$ вакансії. Зі зростанням

концентрації надстехіометричного марганцю відбувається зменшення концентрації катіонних $V^{(c)}$ вакансій у B -підгратці з доведенням її до комплектності та поява іонів Mn^{2+} в A -позиціях із подальшим утворенням наноструктурних площинних кластерів $(Mn_B^{4+})_{cl} - O^{2-} - (Mn_A^{2+})_{cl} - V^{(a)}$ [196].

Таблиця 4.3

Молярні формули реальної дефектної структури, концентрація аніонних вакансій $V^{(a)}$ і фактор толерантності t кераміки $La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$, яка спікалася при $t_{cп1} = 980$ °C (20 год) і $t_{cп2} = 1350$ °C (3.5 год)

x	$t_{cп},$ °C	Дефектні молярні формули перовскітової структури	$V^{(a)},$ %
0	$t_{cп1}$	$\{La_{0.69}^{3+}Ca_{0.29}^{2+}V_{0.02}^{(c)}\}_A[Mn_{0.73}^{3+}Mn_{0.20}^{4+}V_{0.07}^{(c)}]_BO_{2.82}^{2-}V_{0.18}^{(a)}$	6.0
	$t_{cп2}$	$\{La_{0.67}^{3+}Ca_{0.30}^{2+}V_{0.03}^{(c)}\}_A[Mn_{0.63}^{3+}Mn_{0.24}^{4+}V_{0.13}^{(c)}]_BO_{2.73}^{2-}V_{0.27}^{(a)}$	9.0
0.1	$t_{cп1}$	$\{La_{0.66}^{3+}Ca_{0.20}^{2+}K_{0.10}^{+}V_{0.04}^{(c)}\}_A[Mn_{0.78}^{3+}Mn_{0.22}^{4+}]_BO_{2.85}^{2-}V_{0.15}^{(a)}$	5.0
	$t_{cп2}$	$\{La_{0.64}^{3+}Ca_{0.20}^{2+}K_{0.09}^{+}V_{0.07}^{(c)}\}_A[Mn_{0.77}^{3+}Mn_{0.21}^{4+}V_{0.02}^{(c)}]_BO_{2.78}^{2-}V_{0.22}^{(a)}$	7.3
0.2	$t_{cп1}$	$\{La_{0.70}^{3+}Ca_{0.04}^{2+}K_{0.18}^{+}(Mn_{0.03}^{2+})_{cl}V_{0.05}^{(c)}\}_A[(Mn_{0.03}^{4+})_{cl}Mn_{0.64}^{3+}Mn_{0.33}^{4+}]_BO_{2.89}^{2-}V_{0.11}^{(a)}$	3.7
	$t_{cп2}$	$\{La_{0.66}^{3+}Ca_{0.07}^{2+}K_{0.14}^{+}(Mn_{0.04}^{2+})_{cl}V_{0.09}^{(c)}\}_A[(Mn_{0.04}^{4+})_{cl}Mn_{0.74}^{3+}Mn_{0.22}^{4+}]_BO_{2.80}^{2-}V_{0.20}^{(a)}$	6.7
0.3	$t_{cп1}$	$\{La_{0.64}^{3+}K_{0.23}^{+}(Mn_{0.06}^{2+})_{cl}V_{0.07}^{(c)}\}_A[(Mn_{0.06}^{4+})_{cl}Mn_{0.45}^{3+}Mn_{0.49}^{4+}]_BO_{2.91}^{2-}V_{0.09}^{(a)}$	3.0
	$t_{cп2}$	$\{La_{0.63}^{3+}K_{0.23}^{+}(Mn_{0.05}^{2+})_{cl}V_{0.09}^{(c)}\}_A[(Mn_{0.05}^{4+})_{cl}Mn_{0.6}^{3+}Mn_{0.35}^{4+}]_BO_{2.81}^{2-}V_{0.19}^{(a)}$	6.3

Зменшення дефектності структури від $V^{(a)} = 6.0$ і 9.0% до 3.0 і 6.3% (див. табл. 4.3) підтверджується результатами термогравіметричного аналізу щодо зменшення втрат маси зразків від $|\Delta m/m| = 13.9$ і 19.5% ($x = 0$) до 8.0 і 16.6% ($x = 0.3$) для кераміки з $t_{cп} = 980$ і 1350 °C відповідно. Необхідно відзначити, що чим вища температура спікання зразків $t_{cп}$, тим вища дефектність структури $V^{(a)}$ (див. табл. 4.3).

При неізовалентному заміщенні Ca^{2+} іонами K^{+} засвідчено збільшення фактору толерантності від $t = 0.95$ і 0.94 ($x = 0$) до 1.03 і 1.04 ($x = 0.3$) для кераміки з $t_{cп} = 980$ і 1350 °C, що пов'язано з підвищенням стійкості структури за рахунок більш щільної упаковки октаедричних комплексів Mn_BO_6 навколо кубооктаедра

$(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x)_A\text{O}_{12}$ та зумовлено не лише зміною середньої валентності іонів марганцю, а й зменшенням дефектності структури [38].

4.2.2. Електричні та діелектричні властивості

На основі аналізу температурних залежностей питомого опору $\rho(T)$ кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 4.10) зроблено висновок, що для складів із $x = 0 - 0.3$ в температурному інтервалі $T = 77 - 400$ К зафіксовано фазовий перехід «метал-напівпровідник», температура якого T_{ms} підвищується від $T_{\text{ms}} = 273$ і 263 К ($x = 0$) до 263 і 283 К ($x = 0.1$), 313 і 293 К ($x = 0.2$) та 323 і 293 К ($x = 0.3$) для зразків, які спікаються при $t_{\text{сп}} = 980$ і 1350 °С відповідно. Таке збільшення температури T_{ms} пов'язано зі зменшенням дефектності структури $V^{(a)}$ (див. табл. 4.3). Зі зростанням концентрації x питомий опір ρ при температурі T_{ms} підвищується монотонно від $\rho(T_{\text{ms}}) = 227$ мОм·см ($x = 0$) до 258 мОм·см ($x = 0.1$) і 506 мОм·см ($x = 0.3$) для зразків із $t_{\text{сп}} = 980$ °С і немонотонно від $\rho(T_{\text{ms}}) = 132$ мОм·см ($x = 0$) до 77 мОм·см ($x = 0.1$) і 168 мОм·см ($x = 0.3$) для зразків із $t_{\text{сп}} = 1350$ °С. Таке монотонне для менш дефектних зразків із $t_{\text{сп}} = 980$ °С і немонотонне для більш дефектних складів із $t_{\text{сп}} = 1350$ °С збільшення питомого опору ρ обумовлено конкуренцією двох механізмів компенсації заряду. Перший механізм – за рахунок зміни співвідношення $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ і його відхилення від оптимального значення 2:1 [3, 113]. Другий механізм – за рахунок зменшення дефектності структури $V^{(a)}$. Обидва механізми впливають на високочастотний електронний ДЕ $3d^4(\text{Mn}^{3+}) - 2p^6(\text{O}^{2-}) - 3d^3(\text{Mn}^{4+}) - V^{(a)} - 3d^4(\text{Mn}^{3+})$ [102].

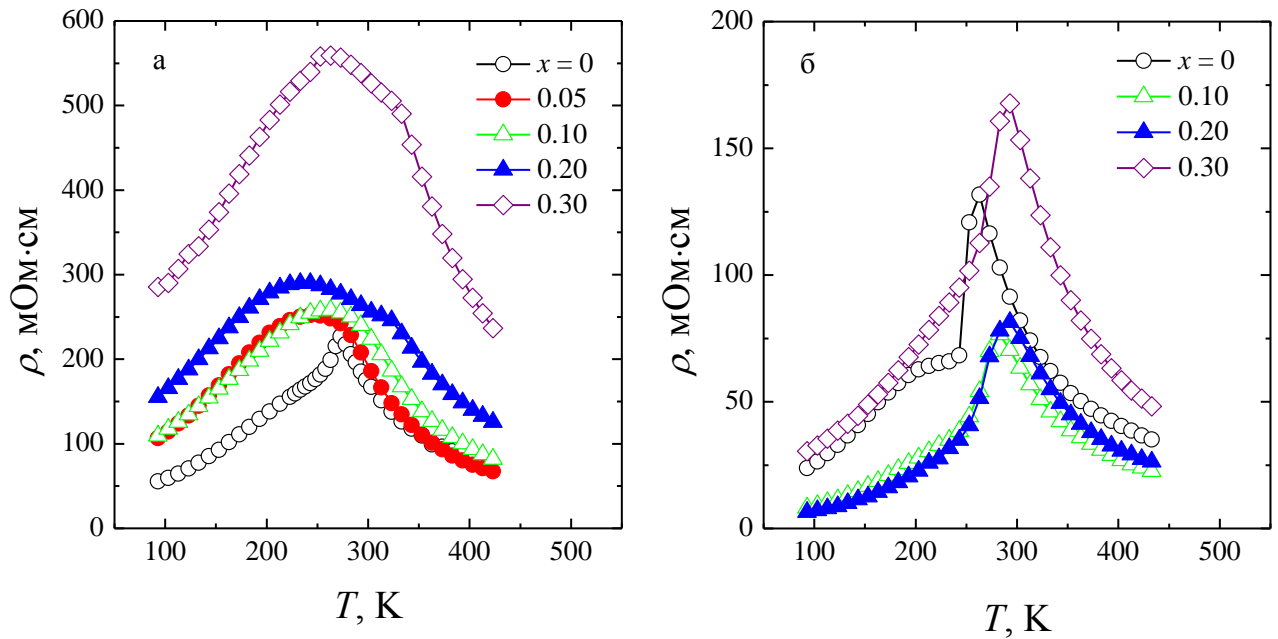


Рис. 4.10. Температурні залежності питомого опору $\rho(T)$ кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$, яка спікалася при $t_{\text{сп}}$, °C: 980 (а) і 1350 (б).

Важливою характеристикою транспортних властивостей РЗ манганітів є енергія активації E_a , яка характеризує ступінь неоднорідності електронного стану поблизу зони провідності [176]. Збільшення енергії E_a зі зростанням концентрації x від $E_a = 104$ і 106 меВ ($x = 0$) до 128 і 121 меВ ($x = 0.1$) та 138 і 137 меВ ($x = 0.3$) для зразків із $t_{\text{сп}} = 980$ і 1350 °C відповідно пов'язане зі зміною співвідношення $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ і збільшенням концентрації АФМ наноструктурних площинних кластерів $(\text{Mn}_B^{4+})_{cl} - \text{O}^{2-} - (\text{Mn}_A^{2+})_{cl} - \text{V}^{(a)}$ [196] (див. табл. 4.3).

При дослідженні діелектричних властивостей кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ($t_{\text{сп}} = 1350$ °C) у НВЧ діапазоні $F = 8.15 - 78.33$ ГГц встановлено, що зі збільшенням концентрації K^+ і надстехіометричного Mn засвідчено збільшення відносної діелектричної проникності від $\varepsilon' = 7.4$ ($x = 0$) до 7.6 ($x = 0.05$), 10.1 ($x = 0.1$), 11.1 ($x = 0.2$) і 13.9 ($x = 0.3$) (див. рис. 4.11а). Тангенс кута діелектричних втрат збільшується, як зі зростанням концентрації x , так і зі збільшенням частоти F від $\text{tg}\delta = 0.9 \cdot 10^{-4}$ ($x = 0$) до $3.3 \cdot 10^{-4}$ ($x = 0.1$), $4.5 \cdot 10^{-3}$ ($x = 0.2$) і $7.2 \cdot 10^{-3}$ ($x = 0.3$) для $F = 10$ ГГц і від $\text{tg}\delta = 1 \cdot 10^{-2}$ ($x = 0$) до $2 \cdot 10^{-2}$ ($x = 0.1$), $3 \cdot 10^{-2}$ ($x = 0.2$) і $2.4 \cdot 10^{-2}$ ($x = 0.3$) для $F = 60$ ГГц.

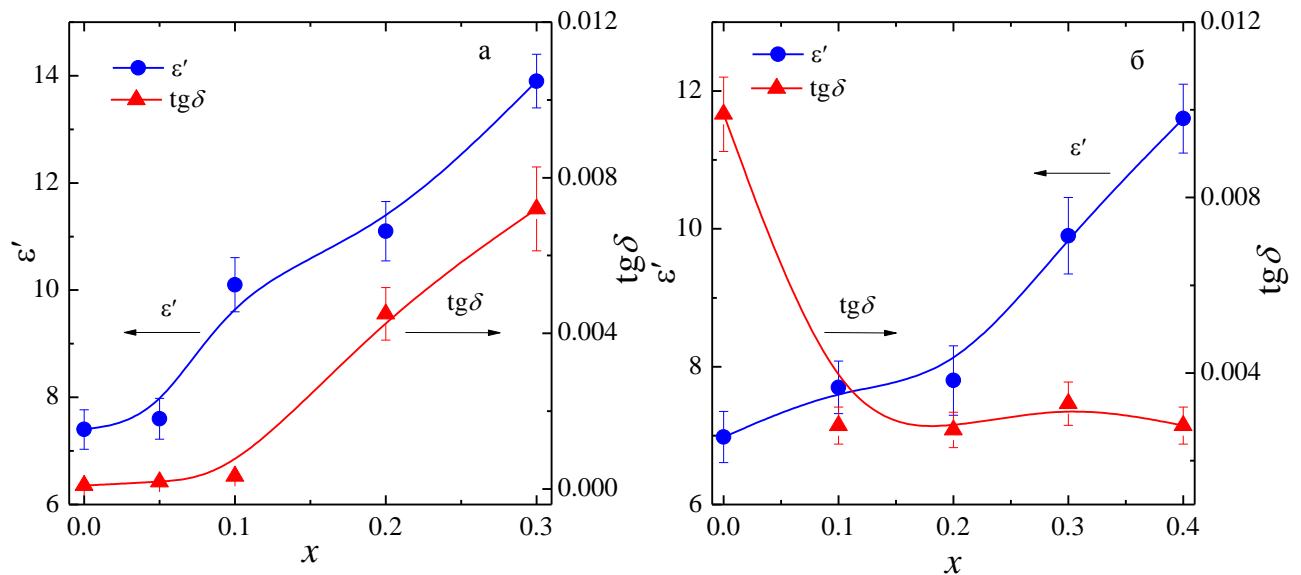


Рис. 4.11. Концентраційні залежності відносної діелектричної проникності ϵ' і тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ у НВЧ діапазоні керамік $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ (а) і $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ (б).

Зростання відносної діелектричної проникності ϵ' для НВЧ діапазону при збільшенні концентрації x (див. рис. 4.11) обумовлено збільшенням поляризації електронної підсистеми іонами надстехіометричного марганцю. Тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ залежить від пористості матеріалу, наявності дефектів і процесів розсіювання [211]. Збільшення тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ у НВЧ діапазоні (див. рис. 4.11а) зумовлено впливом релаксаційних процесів розсіювання електронів провідності на структурних неоднорідностях кластерного типу $(\text{Mn}_B^{4+})_{cl} - \text{O}^{2-} - (\text{Mn}_A^{2+})_{cl} - \text{V}^{(a)}$, концентрація яких збільшується зі зростанням x (див. табл. 4.3).

Висновок про збільшення відносної діелектричної проникності ϵ' кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ у НВЧ діапазоні за рахунок надстехіометричного марганцю було підтверджено при дослідженні самодопійованого складу манганіту лантану $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 4.11б) [50].

Знаходження марганцю в A -позиції у вигляді Mn^{2+} пов'язано з його великим іонним радіусом і підтверджується для нестехіометричних складів даними нейтронної дифракції для $\text{Pr}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ [212] і результатами ЯМР ^{55}Mn при

наявності резонансного поглинання високочастотного електромагнітного поля на частоті ≈ 605 МГц для $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ [168].

4.2.3. Магнітні властивості

На основі аналізу температурних залежностей абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$ кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 4.12) бачимо, що зі зростанням концентрації x спостерігаємо монотонне збільшення температури Кюрі T_C і температури появи ФМ кореляцій T_C^{onset} від $T_C = 237$ К і $T_C^{\text{onset}} = 282$ К ($x = 0$) до 252 і 330 К ($x = 0.05$), 267 і 340 К ($x = 0.1$), 275 і 344 К ($x = 0.2$) та 294 і 340 К ($x = 0.3$) для складів із $t_{\text{сп}} = 980$ °С. Для зразків із $t_{\text{сп}} = 1350$ °С температури T_C і T_C^{onset} збільшуються немонотонно від $T_C = 235$ К і $T_C^{\text{onset}} = 270$ К ($x = 0$) до 208 і 283 К ($x = 0.1$), 204 і 295 К ($x = 0.2$) та 226 і 297 К ($x = 0.3$). Температурний діапазон магнітного ФР $\Delta T_C = [T_C, T_C^{\text{onset}}]$ зі зростанням концентрації x змінюється від $\Delta T_C = 45$ і 35 К ($x = 0$) до 73 і 75 К ($x = 0.1$), 69 і 91 К ($x = 0.2$) та 46 і 71 К ($x = 0.3$) для зразків із $t_{\text{сп}} = 980$ і 1350 °С відповідно. Температура максимальної магнітної неоднорідності T^* знаходиться в температурному діапазоні магнітного ФР ΔT_C і збільшується від 258 і 250 К ($x = 0$) до 325 і 271 К ($x = 0.3$) для зразків із $t_{\text{сп}} = 980$ і 1350 °С відповідно.

Величина ФМ складової FM при T_C збільшується монотонно від $FM(T_C) = 38$ % ($x = 0$) до 52 % ($x = 0.1$), 68 % ($x = 0.2$) і 73 % ($x = 0.3$) для складів із $t_{\text{сп}} = 980$ °С та немонотонно від $FM(T_C) = 93$ % ($x = 0$) до 98 % ($x = 0.1$), 91 % ($x = 0.2$) і 99 % ($x = 0.3$) для складів із $t_{\text{сп}} = 1350$ °С. Процентний вміст ФМ фази при температурі $T = 77$ К також збільшується монотонно від 28 % ($x = 0$) до 36 % ($x = 0.1$), 50 % ($x = 0.2$) і 53 % ($x = 0.3$) та немонотонно від 73 % ($x = 0$) до 92 % ($x = 0.1$), 88 % ($x = 0.2$) і 92 % ($x = 0.3$) для складів із $t_{\text{сп}} = 980$ і 1350 °С відповідно.

Таке монотонне для менш дефектних зразків ($t_{\text{сп}} = 980$ °С) і немонотонне для більш дефектних ($t_{\text{сп}} = 1350$ °С) складів збільшення температур T_C , T_C^{onset} , T^* і частки ФМ фази зі зростанням концентрації іонів K^+ та надстехіометричного марганцю в кераміці $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ викликано зміною співвідношення $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ та зменшенням дефектності структури $V^{(a)}$ (див. табл. 4.3), що в свою

чергу впливають на високочастотний електронний DE $3d^4(\text{Mn}^{3+}) - 2p^6(\text{O}^{2-}) - 3d^3(\text{Mn}^{4+}) - V^{(a)} - 3d^4(\text{Mn}^{3+})$.

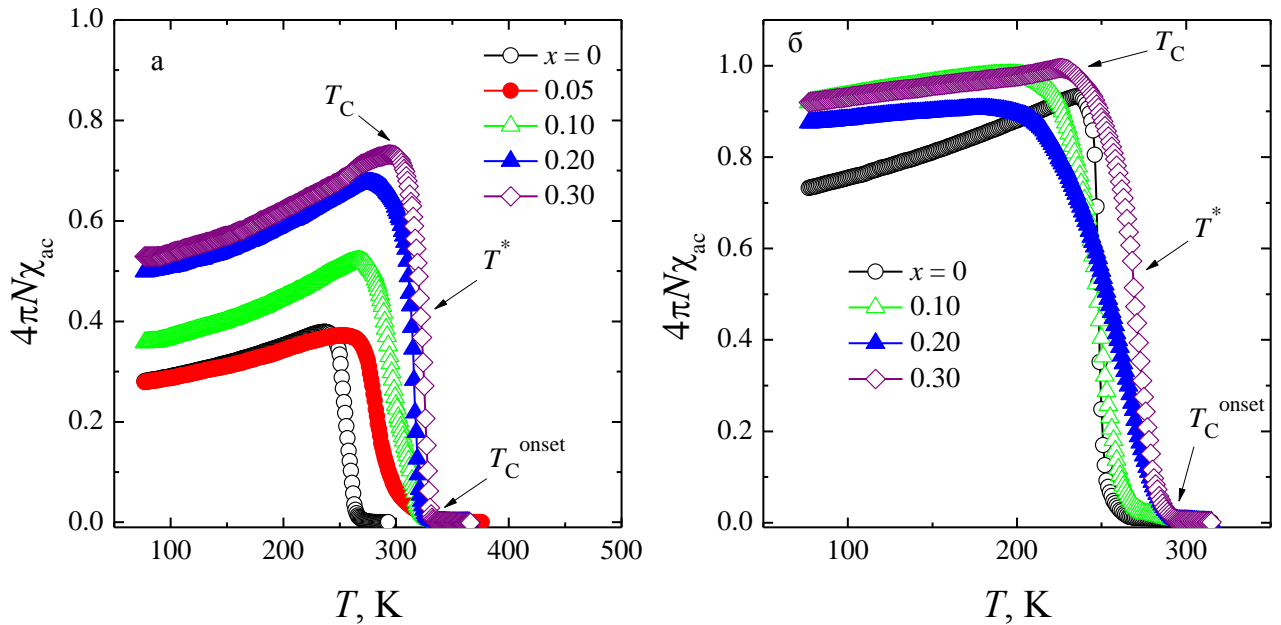


Рис. 4.12. Температурні залежності абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(T)$ кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$, яка спікалася при $t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$: 980 (а) і 1350 (б).

Заслужують на увагу польові залежності сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(H)$, що виміряні в магнітному полі $-0.5 < H < 0.5$ кЕ при температурі $T = 77$ К (див. рис. 4.13а). У кераміці $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ з $x = 0.2$ і 0.3 спостерігається аномальний магнітний гістерезис, зумовлений односпрямованою обмінною анізотропією [143], що виникає на межі ФМ матричної структури та площинного АФМ кластера. Утворення АФМ наноструктурних площинних кластерів $(\text{Mn}_B^{4+})_{cl} - \text{O}^{2-} - (\text{Mn}_A^{2+})_{cl} - V^{(a)}$ викликано появою та збільшенням концентрації іонів $(\text{Mn}^{2+})_{cl}$ в А-позиції, пов'язаних 90-градусними АФМ обмінними взаємодіями через кисень з іонами $(\text{Mn}^{4+})_{cl}$, що знаходяться в А-позиції матричної структури (див. табл. 4.3) [35]. Саме в малodefektnix PЗ манганітах $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ із $x = 0.2$ і 0.3 , після того як надстехіометричний марганець спочатку повністю доводить до комплектності В-підґратку, а потім займає А-позицію у вигляді Mn^{2+} зі зниженими аніонними $V^{(a)}$ вакансіями $KЧ = 8$,

утворюються АФМ наноструктурні площинні кластери. У сильнодефектних РЗ манганітах $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ із $x = 0$ і 0.1 надстехіометричний Mn повністю розчиняється в матричній дефектній структурі перовскіту без утворення наноструктурних АФМ кластерів (див. табл. 4.3). У таких складах засвідчено нормальний хід польових залежностей $4\pi N\chi_{ac}(H)$ (див. рис. 4.13а).

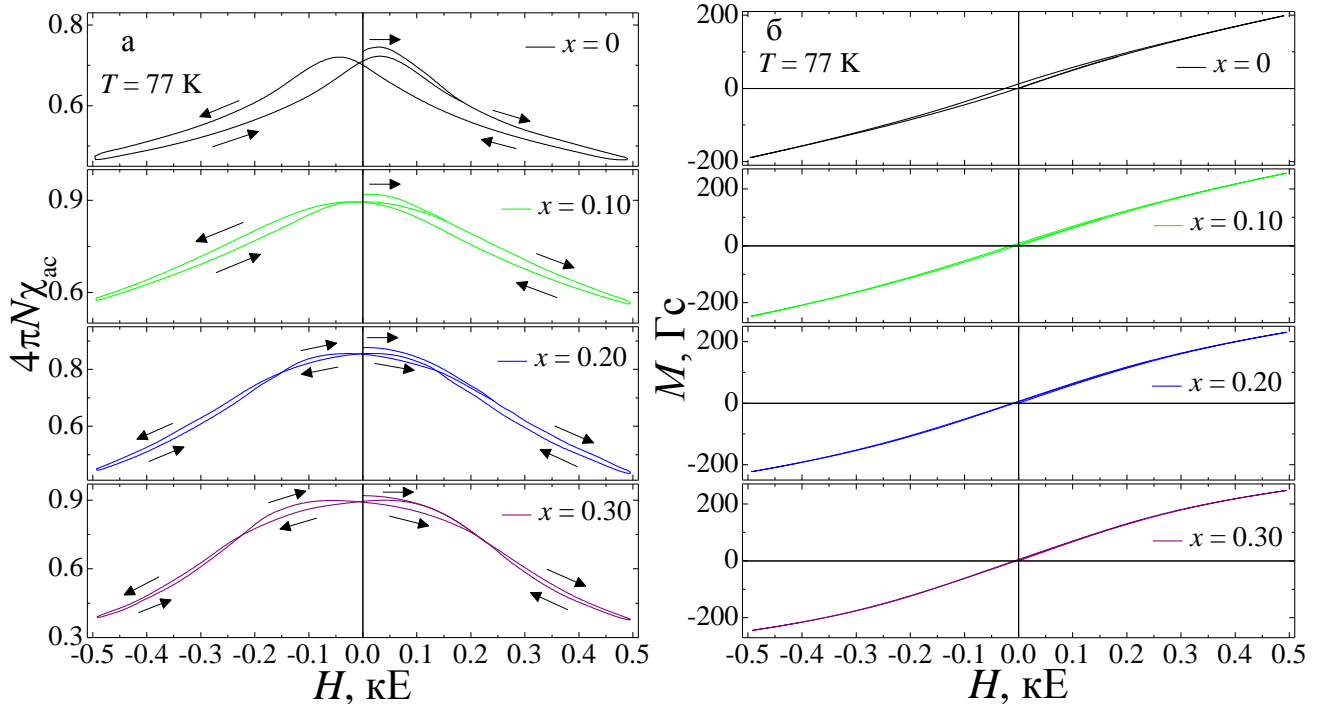


Рис. 4.13. Польові залежності магнітної сприйнятливості (а) і намагніченості (б) кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{сп}} = 1350$ °С) при $T = 77$ К.

На рис. 4.13б наведено польові залежності намагніченості $M(H)$, які отримано методом чисельного інтегрування абсолютних значень диференціальної магнітної сприйнятливості $M(H) = \oint_H \chi_{ac}(h_{ac}, H) dh_{ac}$. Метод і крок інтегрування ΔH було обрано так, щоб сумарна похибка при інтегруванні в усьому інтервалі $H \in [-500, +500]$ Е не перевищувала похибку експерименту. Характер залежності $M(H)$ свідчить про те, що всі досліджені склади $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ відносяться до класу магнітом'яких матеріалів, причому значення коерцитивного поля H_C і залишкової намагніченості M_r зі зростанням концентрації x зменшуються (див. рис. 4.13б).

4.2.4. Магніторезистивні властивості, мікроструктура та фазова діаграма

На основі аналізу температурних залежностей $MR(T)$ кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 4.14) бачимо, що зі зростанням концентрації x температура піку МР ефекту T_p збільшується від $T_p = 264$ і 253 К ($x = 0$) до 285 і 269 К ($x = 0.1$), 314 і 271 К ($x = 0.2$) та 324 і 273 К ($x = 0.3$), а величина МР ефекту при T_p зменшується від $MR(T_p) = 10.3$ і 32.3 % ($x = 0$) до 4.2 і 13.6 % ($x = 0.1$), 3.2 і 12.5 % ($x = 0.2$) та 3.1 і 10.7 % ($x = 0.3$) для зразків із $t_{\text{сп}} = 980$ і 1350 °С відповідно. Таке збільшення температури T_p та зменшення величини МР ефекту $MR(T_p)$ зумовлено зменшенням дефектності структури $V^{(a)}$ та зміною співвідношення $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ (див. табл. 4.3). Слід зазначити, що зі збільшенням температури спікання $t_{\text{сп}}$ та дефектності структури $V^{(a)}$ величина МР ефекту $MR(T_p)$ збільшується, а температура T_p зменшується.

Для всіх складів зафіксовано два типи МР ефекту (див. рис. 4.14). Перший тип при температурі близької до температур фазових переходів T_C і T_{ms} пов'язаний із розсіюванням спін-поляризованого зарядового транспорту на внутрішньокристалітних магнітних неоднорідностях матричної дефектної структури. Другий тип у низькотемпературній області $77 < T < 200$ К має тунельний характер і залежить від розміру кристалітів d , складу та протяжності міжкристалітних зон [179]. Величина МР ефекту тунельного типу для зразків із $t_{\text{сп}} = 980$ °С знаходиться в інтервалі $MR(T = 77 \text{ К}) \approx 14.4 - 17.0$ %. Для складів із $t_{\text{сп}} = 1350$ °С його величина змінюється немонотонно від $MR(T = 77 \text{ К}) \approx 15.7$ % ($x = 0$) до 22.5 % ($x = 0.1$), 18.7 % ($x = 0.2$) і 14.1 % ($x = 0.3$), що узгоджується зі змінами розміру кристалітів від $d = 5.0$ мкм ($x = 0$) до 3.0 мкм ($x = 0.1$), 3.3 мкм ($x = 0.2$) і 4.7 мкм ($x = 0.3$) (див. рис. 4.15). Збільшення розміру кристалітів d призводить до зменшення протяжності міжкристалітних зон, що викликає зменшення МР ефекту тунельного типу.

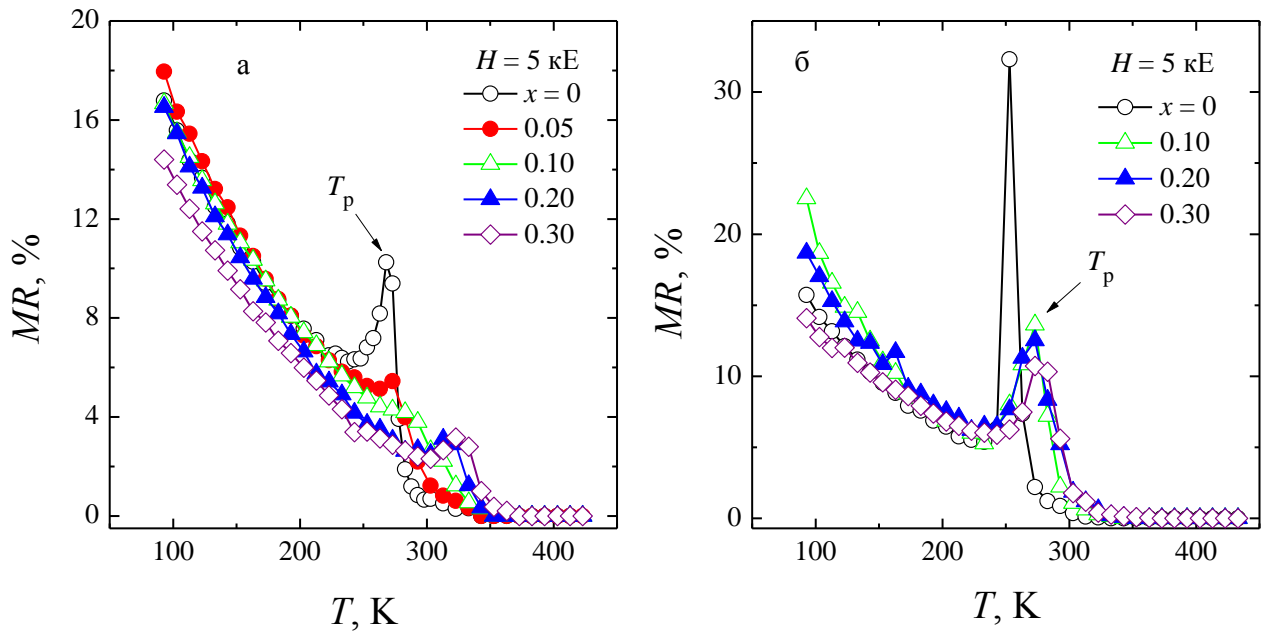


Рис. 4.14. Температурні залежності магніторезистивного ефекту кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$, що спікалася при $t_{\text{сп}}$, °C: 980 (а) і 1350 (б).

Слід зазначити, що найбільш високим значенням МР ефекту $MR(300 \text{ K}) \approx 4.3\%$ в діапазоні кімнатних температур має склад РЗ манганіту із надстехіометричним марганцем $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{K}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{сп}} = 1350 \text{ °C}$).

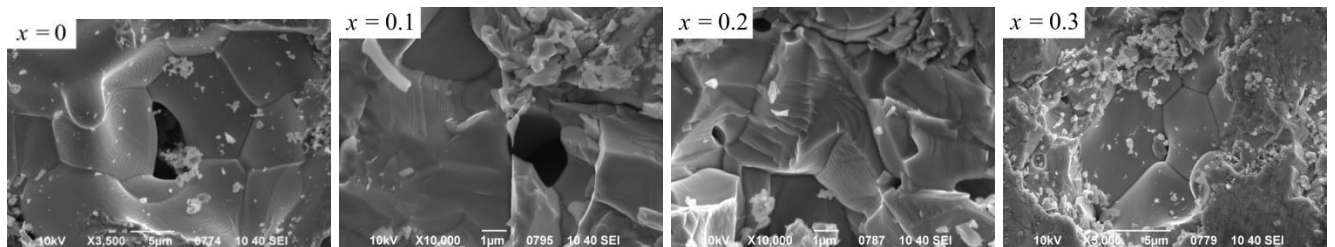


Рис. 4.15. Мікроструктура кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$, що спікалася при $t_{\text{сп}} = 1350 \text{ °C}$ (СЕМ метод).

Узагальненим результатом встановленого взаємозв'язку між складом, дефектністю структури та властивостями кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.3$) є побудована експериментальна ФД (див. рис. 4.16). На основі аналізу ФД засвідчуємо, що при неізовалентному заміщенні Ca^{2+} одновалентними іонами K^+ та збільшенні концентрації надстехіометричного марганцю в РЗ манганітах $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ спостерігається зменшення дефектності структури $\text{V}^{(a)}$. На величину дефектності структури впливають температура відпалу $t_{\text{сп}}$ та склад

манганіту. Зі зростанням концентрації x спостерігається монотонне для $t_{\text{сп}} = 980$ °С і немонотонне для $t_{\text{сп}} = 1350$ °С збільшення температури появи ФМ кореляцій T_C^{onset} , температури Кюрі T_C , температури піку МР ефекту T_p та температури максимальної магнітної неоднорідності T^* . Для всіх складів збільшення частки ФМ фази та зменшення величини МР ефекту зумовлено зменшенням дефектності структури та зміною співвідношення $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$.

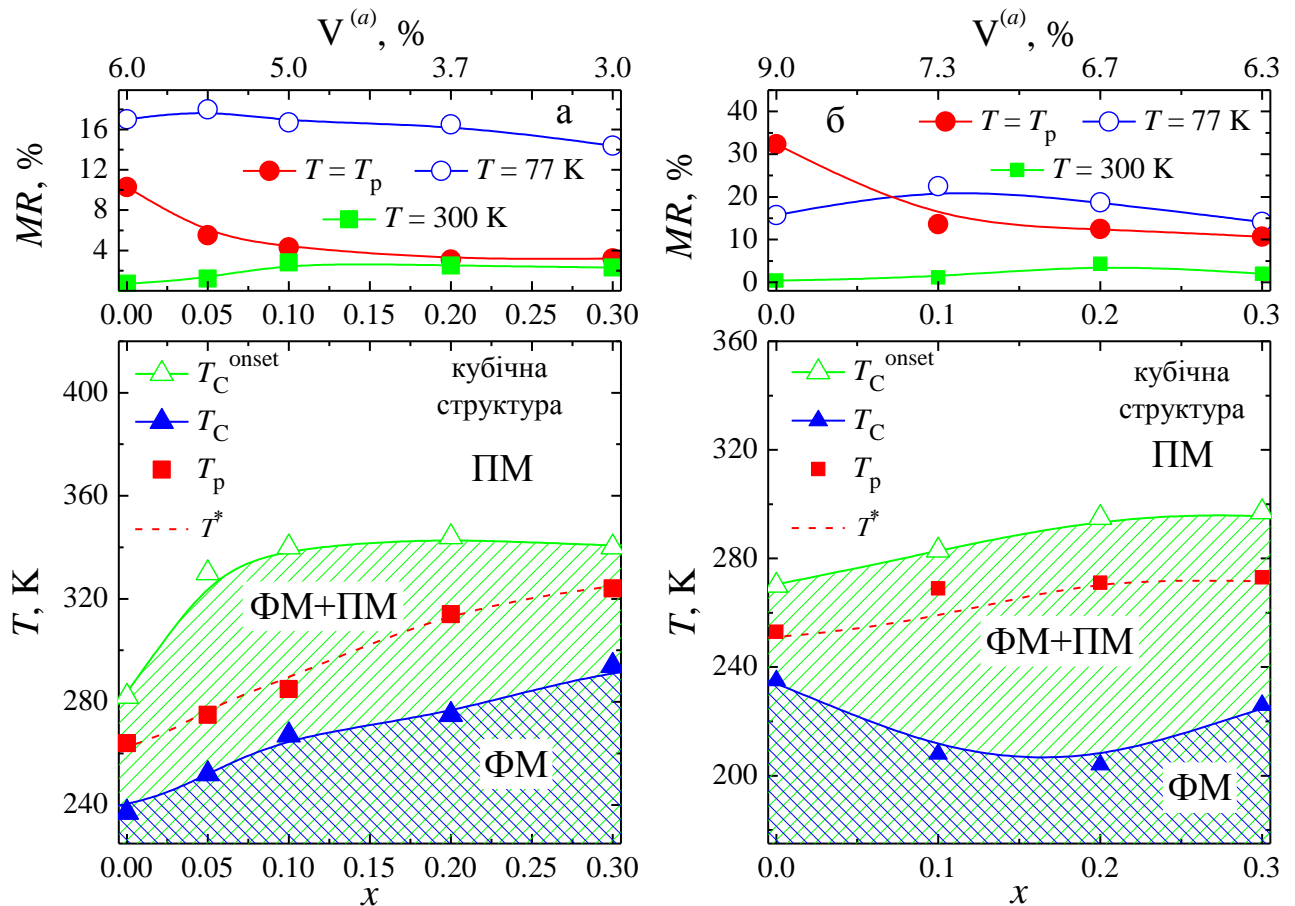


Рис. 4.16. Фазові діаграми «склад-дефектність структури-властивості» кераміки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$, яка спікається при $t_{\text{сп}}$, °С: 980 (а) і 1350 (б) (T_C^{onset} – температура виникнення феромагнітних кореляцій, T_C – температура Кюрі, T_p – температура піку МР ефекту, T^* – температура максимальної магнітної неоднорідності, ПМ і ФМ – парамагнітний і феромагнітний стани).

4.3. Висновки до четвертого розділу

На основі аналізу результатів рентгеноструктурних, термогравіметричних, мікроструктурних, резистивних, магнітних, ЯМР ^{55}Mn , магніторезистивних і діелектричних досліджень рідкісноземельних манганітів $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$

($x = 0 - 0.5$), $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.2$) і $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.5$) із неізовалентним заміщенням А-катиона та із надстехіометричним марганцем зроблено наступні висновки.

1. Встановлено, що при збільшенні концентрації Ag^+ відбувається підвищення температур фазових переходів «метал-напівпровідник» T_{ms} і «феро-парамагнетик» T_{C} , частки феромагнітної фази, а також поліпшення провідних і магніторезистивних властивостей, що зумовлено впливом двох співіснуючих фізичних процесів. Перший процес пов'язаний із механізмом подвійного обміну $\text{Mn}^{3+}(3d^4) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(2p^6) \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}(3d^3)$, який залежить від співвідношення $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Другий процес, що викликаний підвищенням дефектності структури при збільшенні концентрації точкових дефектів вакансійного типу $V^{(a)}$, послаблює обмінні взаємодії між іонами марганцю $\text{Mn}^{3+}(3d^4) - V^{(a)} - \text{Mn}^{4+}(3d^3)$ і призводить до появи структурної та магнітної неоднорідності.

2. Збільшення надстехіометричного марганцю зменшує концентрацію катіонних $V^{(c)}$ вакансій у В-позиціях і призводить до появи Mn^{2+} в А-позиціях реальної дефектної перовскітової структури $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$, а також істотно покращує магнітотранспортні властивості з незначною зміною температур фазових переходів T_{ms} і T_{C} .

3. Зі зростанням концентрації іонів K^+ і надстехіометричного марганцю засвідчено монотонне для малodefektnих складів із $t_{\text{сп}} = 980$ °С і немонотонне для сильнодефектних складів із $t_{\text{сп}} = 1350$ °С збільшення температур фазових переходів T_{ms} і T_{C} , а також частки ФМ фази. Немонотонний характер зміни функціональних властивостей обумовлено перерозподілом частки вкладу в електронейтральність від двох механізмів компенсації заряду. При неізовалентному заміщення А-катиона внесок у компенсацію заряду відбувається не тільки за рахунок зміни усередненої валентності марганцю $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, але й за рахунок зміни дефектності структури.

4. Збільшення відносної діелектричної проникності ϵ' в НВЧ діапазоні від $\epsilon' = 7.4$ до 13.9 в кераміці $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ з $t_{\text{сп}} = 1350$ °С обумовлено впливом надстехіометричного марганцю.

5. Встановлено, що поліпшення магнітних і провідних властивостей РЗ манганітів $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ і $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ при неізовалентному заміщенні А-катіона одновалентними іонами Ag^+ і K^+ спостерігається в обмеженому діапазоні концентрацій $0 < x \leq 0.2$. Із подальшим зростанням концентрації x незначні зміни магнітотранспортних властивостей обумовлено зміною дефектності структури.

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ ЗАМІЩЕНЬ МАРГАНЦЮ $3d$ -ІОНАМИ НА ДЕФЕКТНІСТЬ СТРУКТУРИ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ВІСМУТ-ВМІЩУЮЧИХ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МАНГАНІТІВ

Цей розділ присвячено встановленню закономірностей впливу заміщень надстехіометричного марганцю $3d$ -іонами перехідних металів (Cr, Fe, Co, Ni) на структуру, її дефектність, магнітні, резистивні, МР, мікроструктурні та діелектричні властивості нестехіометричних складів вісмут-вміщуючих РЗ манганітів. На основі аналізу магнітних і МР даних визначено склад РЗ манганіту $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ в якості базового з оптимальною концентрацією вісмуту, що володіє найбільшою величиною намагніченості та МР ефекту при температурі близької до температури Кюрі. Визначено молярні формули реальної перовскітової структури. Реальна структура є дефектною і містить катіонні та аніонні вакансії, концентрація яких залежить від типу $3d$ -іона та ступеня допіювання. Встановлено, що заміщення надстехіометричного марганцю B -катіонами Cr, Fe, Co, Ni призводить до слабкої зміни параметра ромбоєдричної $R\bar{3}c$ структури, зниження температур фазових переходів, збільшення питомого опору, зменшення МР ефекту та температури піку його прояви, а також до збільшення температурного діапазону магнітного ФР. Побудовано експериментальні ФД магнітного та провідного станів нестехіометричних складів Ві-вміщуючих РЗ манганітів. Наприкінці розділу проведено порівняльний аналіз транспортних і магнітних властивостей досліджених складів при фіксованій концентрації допіювання $3d$ -катіонами. Встановлено, що найсильніший вплив на зміну магнітотранспортних властивостей надають іони заліза, для яких константа електрон-фононої взаємодії приймає максимальні значення. Основні результати розділу опубліковано в роботах [43, 44, 54, 55, 57, 58].

5.1. Структура та властивості базового складу $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$

Склади РЗ манганітів $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ було отримано методом двостадійного ТФС із ретельно перемішаних стехіометричних сумішей порошоків La_2O_3 , SrO , Bi_2O_3 , MnO_2 (чистота > 99.5 %) при температурах $t_{\text{син}} = 800$ °C (18 год) і 850 °C (18 год). Із синтезованого порошку після його повторного подрібнення, пресування в таблетки під тиском $P = 0.2$ ГПа і спікання при температурі відпалу $t_{\text{сп}} = 1000$ °C (18 год) в режимі повільного нагріву та охолодження в повітрі було отримано кераміку $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ з концентраціями $x = 0, 0.15$ і 0.3 .

Згідно з рентгеноструктурними даними всі отримані склади $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ були однофазними та містили ромбоєдричну $R\bar{3}c$ спотворену перовскітову структуру. Зі зростанням концентрації x спостерігається збільшення параметра ґратки a від 7.774 Å ($x = 0$) до 7.780 Å ($x = 0.15$) і 7.793 Å ($x = 0.3$), а також незначні зміни ступеня її ромбоєдричного спотворення $\alpha = 89.58 - 89.60^\circ$. Збільшення параметра ґратки a при неізовалентному заміщенні Sr^{2+} ($R_{\text{Sr}^{2+}}\{_{12}\} = 1.58$ Å) меншими іонами Bi^{3+} ($R_{\text{Bi}^{3+}}\{_{12}\} = 1.50$ Å) можна пояснити відповідно до збереження електронейтральності, як зменшенням середньої валентності марганцю Mn_B^{4+} ($R_{\text{Mn}^{4+}}\{_{6}\} = 0.67$ Å) \rightarrow Mn_B^{3+} ($R_{\text{Mn}^{3+}}\{_{6}\} = 0.785$ Å) [70, 199], так і зміною дефектності структури вакансійного типу [93, 213], що підтверджується даними термогравіметричного аналізу при зменшенні $\Delta m/m$ від -1.7 до -3.7%. Таку ж тенденцію зміни параметра a при неізовалентному заміщенні А-катіона зафіксовано і в складах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [12].

На основі встановленого механізму дефектоутворення [37] визначено склад реальної перовскітової структури, що містить іони La^{3+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} в А-позиції та Mn^{3+} , Mn^{4+} у В-позиції, а також точкові дефекти вакансійного типу – катіонні $V^{(c)}$ та аніонні $V^{(a)}$ вакансії. Молярна формула реальної дефектної структури для $x = 0.15$ має вигляд:



Згідно з температурних залежностей намагніченості $M(T)$ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 5.1а) бачимо, що зі зростанням концентрації x температура Кюрі T_C зменшується від $T_C = 297$ К ($x = 0$) до 200 К ($x = 0.15$) і 70 К

($x = 0.3$). При цьому на всіх температурних залежностях $M(T)$ спостережено широкий діапазон магнітного ФР від T_C до температури появи ФМ кореляцій $T_C^{\text{onset}} = 365$ К ($x = 0$), 323 К ($x = 0.15$) і 148 К ($x = 0.3$) [213].

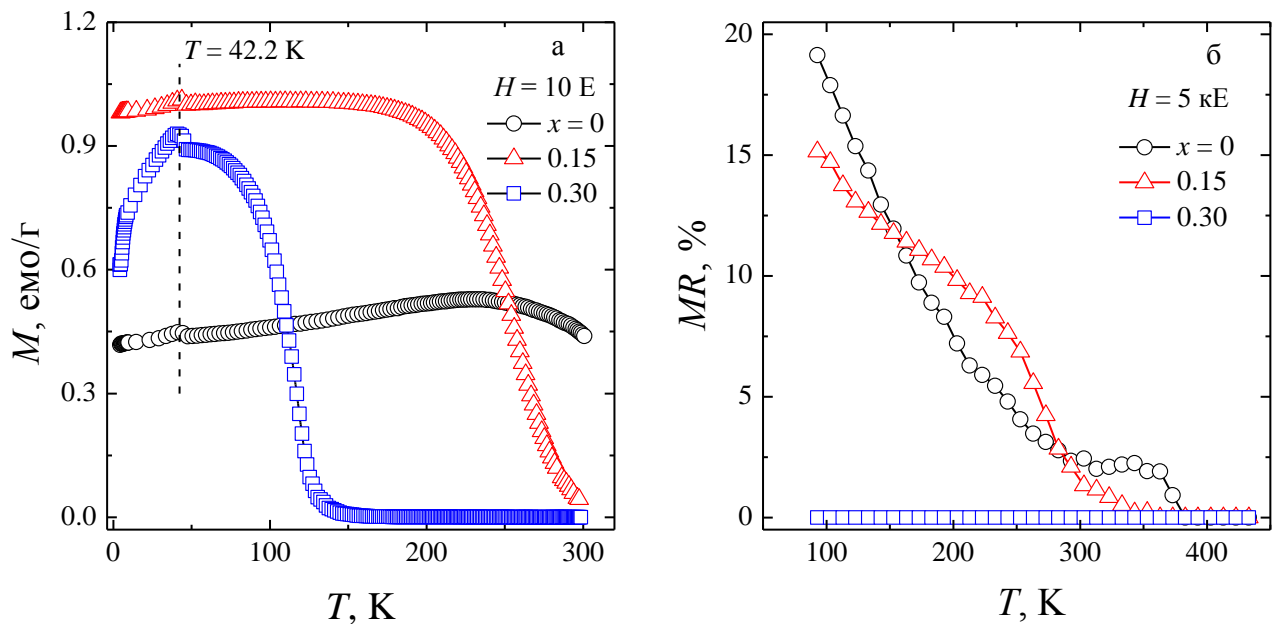


Рис. 5.1. Температурні залежності намагніченості (а) та магніторезистивного ефекту (б) кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Намагніченість M при температурі близької до температури Кюрі T_C немонотонно змінюється при збільшенні концентрації x і приймає максимальні значення для складу з $x = 0.15$ (див. рис. 5.1а). Подальше збільшення концентрації тривалентного вісмуту Bi^{3+} до $x = 0.3$ призводить до зменшення вмісту іонів Mn^{4+} , який бере участь у $\text{DE Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, що викликає зниження температури T_C . Збільшення температурного діапазону магнітного ФР від T_C до T_C^{onset} узгоджується з появою додаткових АФМ і феримагнітної фаз при температурах $T \approx 9$ і 42 К відповідно.

Із температурних залежностей МР ефекту кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 5.1б) бачимо, що зі зростанням концентрації x від 0 до 0.15 температура піку МР ефекту T_p зменшується від $T_p = 343$ до 223 К, а величина МР ефекту при T_p збільшується від $MR(T_p) = 2.3$ до 9.1% відповідно. Для складу з $x = 0.3$ в усьому температурному інтервалі $T = 77 - 400$ К простежено відсутність МР ефекту

незважаючи на те, що цей зразок проявляє ФМ властивості при температурах $T < 100$ К.

На основі порівняльного аналізу магнітних і МР властивостей $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ встановлено, що оптимальним складом із найбільшими значеннями намагніченості та МР ефекту при температурі близької до температури Кюрі є нестехіометричний склад РЗ манганіту $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$.

5.2. Структура та властивості $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$

Керамічні зразки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ було отримано методом двостадійного ТФС із ретельно перемішаних і подрібнених порошкових сумішей La_2O_3 , SrO , Bi_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 (чистота $> 99.5\%$) при температурах $t_{\text{син}} = 800$ °С (18 год) і 850 °С (18 год). Після синтезуючого відпалу, повторного подрібнення, пресування в таблетки під тиском $P = 0.2$ ГПа і спікання при температурі $t_{\text{сп}} = 1000$ °С (18 год) в режимі повільного нагріву та охолодження в повітрі було отримано кераміку $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ з $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ і 0.3 .

5.2.1. Структурні властивості

Згідно з рентгеноструктурними даними (див. рис. 5.2а) всі керамічні зразки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ були однофазними та містили ромбоєдричну $R\bar{3}c$ спотворену структуру перовскіту. Зі зростанням концентрації x відбувається незначне зменшення параметра ґратки від $a = 7.7514$ Å ($x = 0$) до 7.7506 Å ($x = 0.3$) і збільшення ступеня ромбоєдричного спотворення від $\alpha_R = 89.56^\circ$ ($x = 0$) до 89.86° ($x = 0.3$).

Зменшення постійної ґратки a пов'язане із ізовалентним заміщенням В-катіонів Mn^{3+} із $R_{\text{Mn}}^{3+}_{\{6\}} = 0.785$ Å меншими за розміром іонами Cr^{3+} з $R_{\text{Cr}}^{3+}_{\{6\}} = 0.755$ Å [70]. Такі зміни параметра ґратки a для близьких за складом манганітів без вісмуту $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ представлено в роботах [150, 214–217].

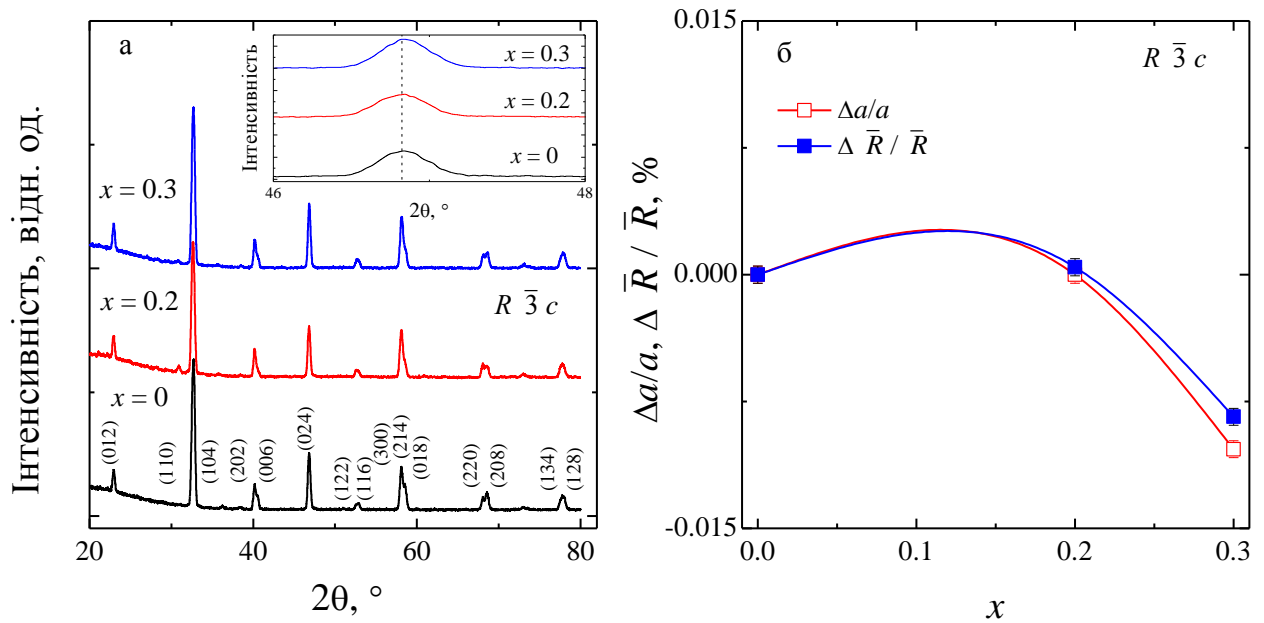


Рис. 5.2. Дифрактограми (а) та концентраційні залежності відносних змін $\Delta a/a$ і $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ (б) кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ з $x = 0, 0.2$ і 0.3 (на вставці показано залежність зсуву піку (024) від концентрації x).

При визначенні дефектності аніонної підґратки використано порівняльний аналіз результатів йодометричного [82, 158] та термогравіметричного [83] методів. Відповідно до встановленого механізму дефектоутворення [37, 38] визначено молярні формули бездефектної ($V^{(a)}, \% = 0$) та реальної дефектної ($V^{(a)}, \% > 0$) структури $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (див. табл. 5.1), з яких видно, що реальна структура містить аніонні $V^{(a)}$ та катіонні $V^{(c)}$ вакансії, а співвідношення $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ залежить від концентрації $3d$ -іона Cr^{3+} .

Додатковим критерієм правильності визначення молярних формул (див. табл. 5.1) є встановлена кореляція [38] між відносними змінами параметра ґратки $\Delta a/a$ та середнього іонного радіуса $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ (див. рис. 5.2б).

Використання рентгеноструктурних даних дозволило визначити рентгенівську густину, як ідеальної γ_I , так і дефектної γ_D кристалічної ґратки (див. табл. 5.1) та встановити вплив концентрації x на відносне зменшення густини $\Delta\gamma/\gamma_I = (\gamma_D - \gamma_I)/\gamma_I$ зразків, яке пов'язане з появою точкових дефектів вакансійного типу. Варто відзначити, що фактор толерантності t зі зростанням x знаходиться в

діапазоні $t = 0.958 - 0.968$ для бездефектної структури та збільшується до значення $t \approx 1.05$ для дефектної структури.

Таблиця 5.1

Молярні формули бездефектної ($V^{(a)}$, % = 0) та реальної дефектної ($V^{(a)}$, % > 0) перовскітової структури, концентрація аніонних вакансій $V^{(a)}$, рентгенівська густина ідеальної γ_I та дефектної γ_D ґратки, відносна різниця $\Delta\gamma/\gamma_I$ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$

x	Молярні формули перовскітової структури	$V^{(a)}$, %	γ_I , г/см ³	γ_D , г/см ³	$\Delta\gamma/\gamma_I$, %
0	$\{\text{La}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Bi}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\}_A[\text{Mn}_{0.75}^{3+}\text{Mn}_{0.25}^{4+}]_B\text{O}_{3.00}^{2-}$	0	6.74	—	-7.81
	$\{\text{La}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.14}^{2+}\text{Bi}_{0.14}^{3+}\text{V}_{0.17}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.74}^{3+}\text{Mn}_{0.26}^{4+}]_B\text{O}_{2.81}^{2-}\text{V}_{0.19}^{(a)}$	6.3	—	6.21	
0.2	$\{\text{La}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Bi}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\}_A[\text{Cr}_{0.20}^{3+}\text{Mn}_{0.55}^{3+}\text{Mn}_{0.25}^{4+}]_B\text{O}_{3.00}^{2-}$	0	6.72	—	-8.28
	$\{\text{La}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.14}^{2+}\text{Bi}_{0.14}^{3+}\text{V}_{0.17}^{(c)}\}_A[\text{Cr}_{0.18}^{3+}\text{Mn}_{0.69}^{3+}\text{Mn}_{0.13}^{4+}]_B\text{O}_{2.74}^{2-}\text{V}_{0.26}^{(a)}$	8.7	—	6.16	
0.3	$\{\text{La}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Bi}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\}_A[\text{Cr}_{0.30}^{3+}\text{Mn}_{0.45}^{3+}\text{Mn}_{0.25}^{4+}]_B\text{O}_{3.00}^{2-}$	0	6.71	—	-8.00
	$\{\text{La}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.14}^{2+}\text{Bi}_{0.14}^{3+}\text{V}_{0.17}^{(c)}\}_A[\text{Cr}_{0.27}^{3+}\text{Mn}_{0.52}^{3+}\text{Mn}_{0.21}^{4+}]_B\text{O}_{2.78}^{2-}\text{V}_{0.22}^{(a)}$	7.3	—	6.18	

5.2.2. Транспортні та діелектричні властивості

Із температурних залежностей питомого опору $\rho(T)$ (див. рис. 5.3а) бачимо, що зі зростанням x температура фазового переходу «метал-напівпровідник» T_{ms} зменшується від $T_{ms} = 205$ К ($x = 0$) до 124 К ($x = 0.15$). Питомий опір ρ при температурі T_{ms} зі зростанням концентрації $3d$ -іонів Cr збільшується від $\rho(T_{ms}) = 1.7$ Ом·см ($x = 0$) до 43.8 Ом·см ($x = 0.15$). Зменшення температури T_{ms} і збільшення ρ зі зростанням концентрації x , а також відсутність фазового переходу «метал-напівпровідник» для складів із $x \geq 0.2$ обумовлено ослабленням DE $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ точковими дефектами вакансійного типу

$\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{(a)} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ і $3d$ -іонами перехідних металів $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. У близьких за складом манганітах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ зі збільшенням x також зафіксовано відсутність фазового переходу «метал-напівпровідник» при $x \geq 0.2$ і збільшення ρ [214, 217–220].

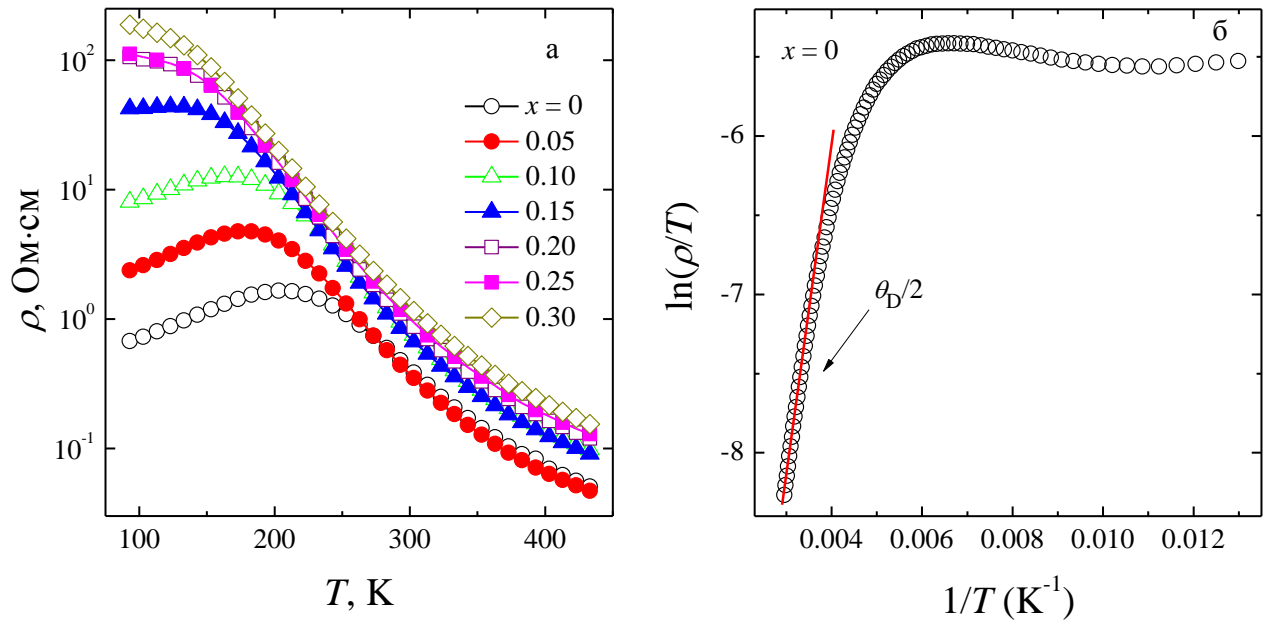


Рис. 5.3. Температурні залежності питомого опору $\rho(T)$ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (а). Визначення енергії активації та температури Дебая $\theta_D/2$ із залежності $\ln(\rho/T) = f(1/T)$ відповідно до моделі полярону малого радіуса для складу з $x = 0$ (б).

Окремої уваги заслуговують транспортні властивості РЗ манганітів у ПМ напівпровідниковій області при $T > T_{\text{ms}}$ і T_C . Найбільш прийнятним механізмом провідності у високотемпературній області, як було показано в роботах [118, 221, 222], є термоактивований процес стрибкової провідності полярону малого радіуса для моделі Мотта-Девіса [116]:

$$\rho/T^n = \rho_0 \cdot \exp(E_a/k_B T), \quad (5.1)$$

де $\rho_0 = [k_B/vNe^2r^2C(1-C)] \cdot \exp(2ar)$; n – показник ступеня температурного множника для адіабатичних ($n = 1$) і для неадіабатичних ($n = 1.5$) процесів; k_B – стала Больцмана; T – абсолютна температура; N – кількість e_g -електронів Mn^{3+} , які припадають на одиницю об'єму, що отримані з дефектних молярних формул (див. табл. 5.1); $r = (1/N)^{1/3}$ – середня відстань між центрами поляронів; C – частка

позицій зайнятих поляроном; α – стала затухання електронної хвильової функції; ν – оптична фононна частота, визначена зі співвідношення $h\nu = k_B\theta_D$, де θ_D – температура Дебая.

Згідно поляронної моделі [116], енергія активації визначається як:

$$E_a = \begin{cases} W_H + W_D / 2, & \text{для } T > \theta_D / 2 \text{ та } n=1 \\ W_D / 2, & \text{для } T < \theta_D / 4 \text{ та } n=1.5 \end{cases}, \quad (5.2)$$

де W_D – різниця енергій між двома поляронними станами та W_H – енергія стрибка полярону.

Для визначення енергії активації E_a (див. табл. 5.2) у ПМ напівпровідникової області при $T > \theta_D / 2$ з урахуванням найкращої лінійної апроксимації експериментальних значень питомого опору $\ln(\rho/T) = f(1/T)$ використано адіабатичний процес із $n = 1$. Відхилення від лінійної залежності $\ln(\rho/T) = f(1/T)$ відбувається при температурі $T = \theta_D / 2$ (див. рис. 5.3б). Зі зростанням x спостерігається збільшення енергії E_a від 180.1 меВ ($x = 0$) до 206.9 меВ ($x = 0.3$).

У низькотемпературній області при $T < \theta_D / 4$ енергія активації $E_a = W_D$ відповідає неадіабатичному процесу з показником $n = 1.5$ у рівнянні (5.1). На основі експериментально визначених параметрів (див. табл. 5.2) було розраховано енергію стрибка полярону W_H з системи рівнянь (5.2), константу електрон-фононної взаємодії $\gamma_{ph} = 2W_H/h\nu$ і радіус полярону r_p зі співвідношення $W_H = e^2/4\epsilon'(1/r_p - 1/r)$, де ϵ' – високочастотна відносна діелектрична проникність, яку виміряно в НВЧ діапазоні $F = 8.15 - 78.33$ ГГц.

Як бачимо з таблиці 5.2, при збільшенні x простежено зменшення температури Дебая θ_D , частоти перескоку ν і радіуса полярону r_p , а також збільшення високочастотної діелектричної проникності ϵ' , тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ і константи електрон-фононної взаємодії γ_{ph} . Високі значення константи електрон-фононної взаємодії ($\gamma_{ph} > 4$ [116]) свідчать про часткову локалізацію e_g -електронів (див. табл. 5.1) і кореляцію з даними, отриманими для близьких за складом манганітів (див. табл. 5.2). Підтвердженням існування полярону малого радіуса для всіх x є виконання умови Гольштейна

[117], згідно з якою $J < W_H/3$, де $J(T) \approx 0.67h\nu \cdot (T/\theta_D)^{1/4}$ – ширина поляронної зони при $T = 300$ К (див. табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Порівняльний аналіз параметрів поляронної моделі (E_a , θ_D , ν , r_p , J , W_H , γ_{ph}) та діелектричних властивостей (ϵ' , $\text{tg}\delta$) деяких складів рідкісноземельних манганітів із властивостями дослідженої кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$

Склад	E_a , меВ	θ_D , К	ν , ТГц	ϵ'	$\text{tg}\delta$, 10^{-3}	r_p , Å	J , меВ	$W_H/3$, меВ	γ_{ph}
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$	180	594	12.7	6.4	3.6	1.8	28.89	60.07	7.05
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$	206	606	12.6	6.8	3.5	1.7	29.33	65.68	7.55
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$	207	600	12.5	7.6	6.1	1.6	29.11	65.67	7.62
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3^1$	141	370	7.7	13	41.7	–	20.1	46.57	8.78
$\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_3^2$	75	400	8.3	–	–	–	–	–	–

¹[18, 118, 223]; ²[10, 224]; ³[225]

5.2.3. Магніторезистивні властивості та мікроструктура

Із температурних залежностей МР ефекту кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 5.4) бачимо, що для складів із $x = 0.15 - 0.3$ засвідчено появу піка МР ефекту в діапазоні температур $T_p = 192 - 203$ К. Величина $MR(T_p)$ зі зростанням концентрації x зменшується та знаходиться в інтервалі $MR(T_p) = 5.9 - 7.5\%$. Такий тип МР ефекту при T_p пов'язаний із розсіюванням спін-поляризованого зарядового транспорту на внутрішньокристалітних магнітних неоднорідностях матричної дефектної структури, що містить домішкові іони хрому, а також аніонні $V^{(a)}$ та катіонні $V^{(c)}$ вакансії (див. табл. 5.1). Відсутність піку на залежностях $MR(T)$ при T_p для інших складів пов'язано з малим розміром кристалітів ≤ 1 мкм (див. рис. 5.5).

У низькотемпературній області при $T \approx 77$ К для всіх складів простежуємо тунельний тип MR ефекту, який обумовлено процесами тунелювання через міжкристалітну границю [179]. Величина цього MR ефекту залежить від розміру кристалітів d , складу та протяжності міжкристалітних зон і знаходиться в інтервалі $MR(77 \text{ К}) = 15.2 - 17.2 \%$. Для всіх x величина $MR(77 \text{ К})$ і розмір кристалітів $d \approx 1$ мкм практично не змінюються (див. рис. 5.5). Встановлену кореляцію між величиною MR ефекту та параметрами мікроструктури раніше спостерігали в ряді РЗ манганітів [37, 179]. Необхідно відзначити, що найбільш високі значення MR ефекту $MR = 17.2\%$ при $T = 77$ К мають склади з $x = 0.15$.

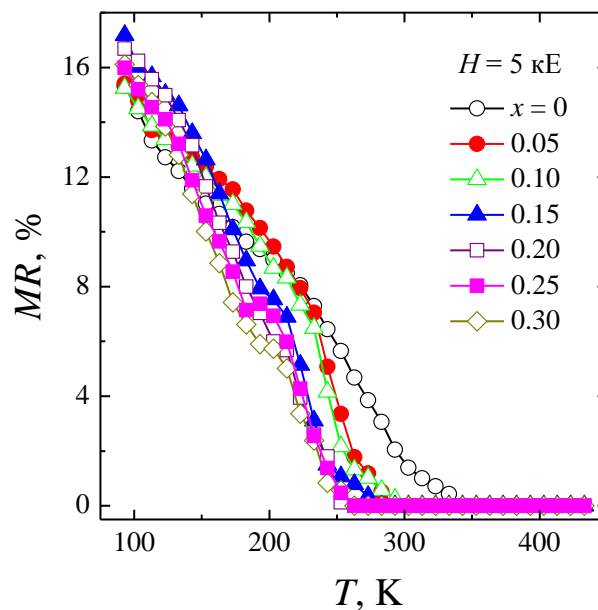


Рис. 5.4. Температурні залежності магніторезистивного ефекту в полі $H = 5$ кЕ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$.

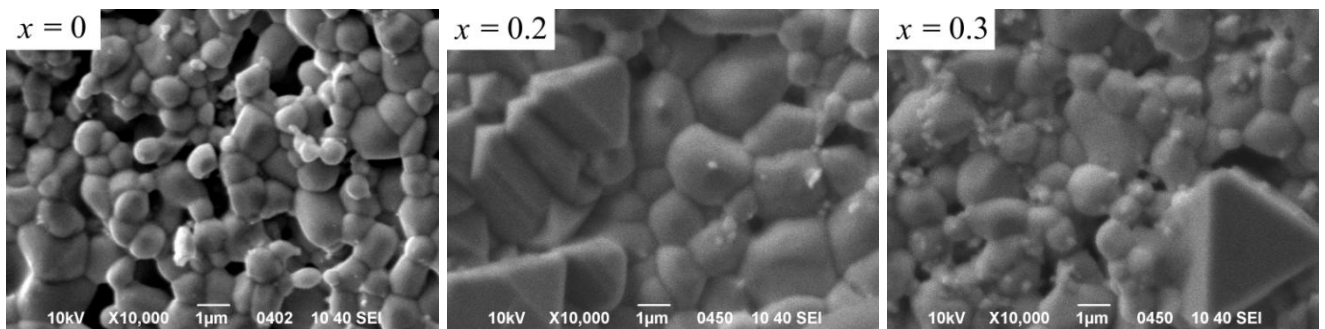


Рис. 5.5. Мікроструктура кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (СЕМ метод).

5.2.4. Магнітні властивості та фазова діаграма

На основі аналізу температурних залежностей абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(T)$ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 5.6) було визначено температуру Кюрі T_C та температуру виникнення ФМ кореляцій T_C^{onset} [34] відповідно. Для всіх складів зі зростанням концентрації x засвідчено зменшення температур T_C і T_C^{onset} від $T_C = 200$ К і $T_C^{\text{onset}} = 323$ К ($x = 0$) до 193 і 250 К ($x = 0.3$). Температурний діапазон магнітного ФР $\Delta T_C = [T_C; T_C^{\text{onset}}]$ зі зростанням x зменшується від $\Delta T_C = 123$ К ($x = 0$) до 57 К ($x = 0.3$). Температура максимальної магнітної неоднорідності T^* знаходиться в температурному діапазоні ΔT_C і співпадає з температурою максимуму МР ефекту при T_p при температурі близької до температури Кюрі T_C . Зі зростанням x температура T^* зменшується від 265 К ($x = 0$) до 210 К ($x = 0.3$).

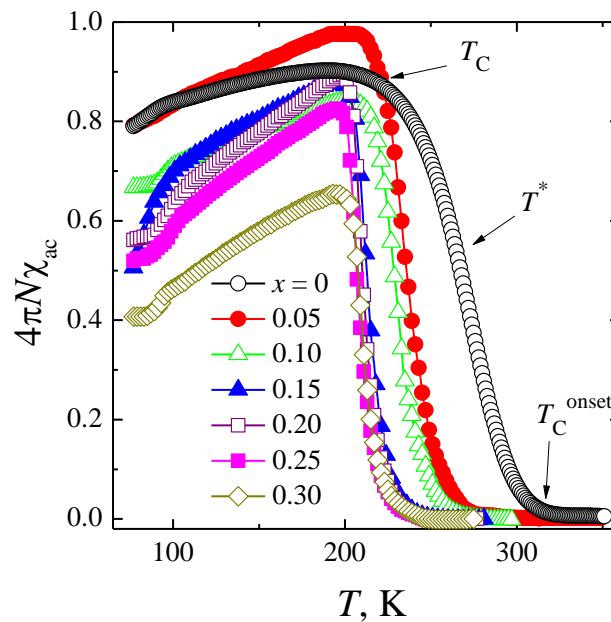


Рис. 5.6. Температурні залежності абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(T)$ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Величина ФМ складової FM при T_C , що відповідає максимальному значенню $4\pi N\chi_{ac}$, зі зростанням x немонотонно зменшується від $FM(T_C) = 90$ % ($x = 0$) до 98 % ($x = 0.05$) і 65 % ($x = 0.3$). Відсотковий вміст ФМ фази при температурі $T = 77$ К також має немонотонний характер і зменшується від $FM(77 \text{ К}) = 79$ % ($x = 0$) до 79.2 % ($x = 0.05$) і 41 % ($x = 0.3$). Для складів з $x \geq 0.10$

спостережено зародження АФМ фази при температурі $T \approx 100$ К, що добре узгоджується з результатами дослідження магнітних властивостей близьких за складом $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [150, 226].

Зменшення температур T_C , T_C^{onset} , T^* і частки ФМ фази зі зростанням x для всіх складів обумовлено ослабленням електронного DE $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ точковими дефектами вакансійного типу $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{(a)} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ та $3d$ -іонами Cr^{3+} , а також появою конкуруючих типів взаємодій. Згідно з правилами Гуденафа-Канаморі [104, 227] в результаті заміщення $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$, $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ іонами $\text{Cr}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ утворюються 180-градусні *катион-аніон-катионні* конкуруючі зв'язки ФМ або АФМ характеру. Так, збільшення x буде призводити до виникнення ФМ $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ (квазістатична) і АФМ $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{Mn}^{4+})$ (слабка) взаємодій. Оскільки зі зростанням x спостерігається зменшення температури T_C і частки ФМ фази, то переважатимуть АФМ взаємодії, що також попередньо простежувалось та обговорювалось у роботах [150, 214, 216, 228] для близьких за складом манганітів $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

На рис. 5.7 наведено експериментально побудована ФД, яка є узагальненим результатом встановленого взаємозв'язку між складом, структурою, її дефектністю, фазовими переходами та магнітотранспортними властивостями МР кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$. На основі аналізу ФД можна зробити висновок, що при заміщенні марганцю іонами хрому спостережено зменшення температур T_{ms} , T_C , T_C^{onset} і T^* , а також частки ФМ фази, що зумовлено зміною дефектності структури та співвідношення $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Для всіх складів із $x \geq 0.2$ зафіксовано відсутність фазового переходу «метал-напівпровідник» при T_{ms} , що свідчить про сильний вплив $3d$ -елементів перехідного металу на властивості манганіту. У температурному діапазоні $\Delta T_C = [T_C; T_C^{\text{onset}}]$ простежується мезоскопічне ФР на співіснуючі ФМ області з металевим типом провідності та АФМ або ПМ ділянки з напівпровідниковим типом провідності.

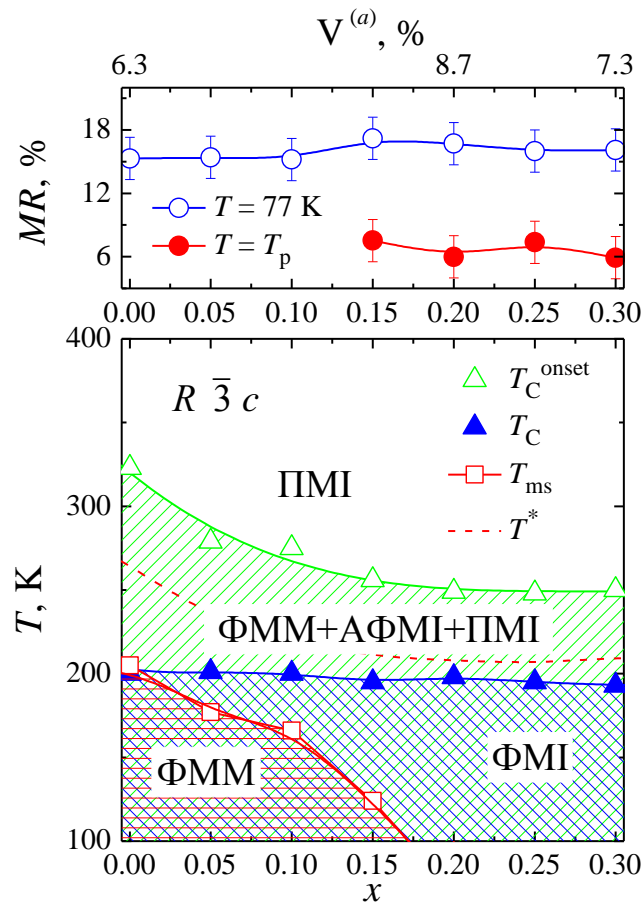


Рис. 5.7. Фазова діаграма магнітного та провідного станів кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ (T_C^{onset} – температура виникнення феромагнітних кореляцій, T_C – температура Кюрі, T_{ms} – температура фазового переходу «метал-напівпровідник», T^* – температура максимальної магнітної неоднорідності, ФММ – феромагнітна металева фаза, ФМІ, АФМІ та ПМІ – феро-, антиферо- і парамагнітна ізолююча фази).

5.3. Структура та властивості $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$

Склади Ві-вміщуючих РЗ манганітів $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ було отримано методом двостадійного ТФС з ретельно перемішаних стехіометричних сумішей порошоків La_2O_3 , SrO , Bi_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 (чистота > 99.5 %) при температурах синтезу $t_{\text{син}} = 800$ °С (18 год) і 850 °С (18 год). Із синтезованого порошку після повторного подрібнення, пресування в таблетки під тиском $P = 0.2$ ГПа і спікання при температурі відпалу $t_{\text{сп}} = 1000$ °С (18 год) в режимі повільного нагріву та охолодження в повітрі було отримано кераміку $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ з $x = 0, 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ і 0.3.

5.3.1. Структурні властивості

Згідно з рентгеноструктурними даними (див. рис. 5.8а) керамічні зразки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ були однофазними та містили ромбоєдричну $R\bar{3}c$ спотворену структуру перовскіту. Зі зростанням концентрації x спостережено збільшення параметра ґратки a від 7.7514 \AA ($x = 0$) до 7.7790 \AA ($x = 0.3$), а також незначну зміну ступеня ромбоєдричного спотворення α_R від 89.56° ($x = 0$) до 89.90° ($x = 0.3$). Оскільки кристалічні радіуси іонів Mn^{3+} ($R_{\text{Mn}^{3+}\{6\}} = 0.785 \text{ \AA}$) і Fe^{3+} ($R_{\text{Fe}^{3+}\{6\}} = 0.785 \text{ \AA}$) співпадають [70], то збільшення параметра ґратки a можна пояснити як частковим заміщенням Mn^{4+} ($R_{\text{Mn}^{4+}\{6\}} = 0.670 \text{ \AA}$) великими іонами Fe^{3+} , так і наявністю катіонних і аніонних вакансій (див. табл. 5.3), концентрації яких, відповідно до принципу збереження електронейтральності, змінюють валентні стани катіонів. Подібні результати про часткове заміщення Mn^{4+} іонами Fe^{3+} та утворення точкових дефектів вакансійного типу було отримано методом йодометричного титрування на основі складів $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ [229]. В інших роботах [223, 230] для близьких за складом манганітів $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ без вісмуту також спостерігали збільшення параметра ґратки.

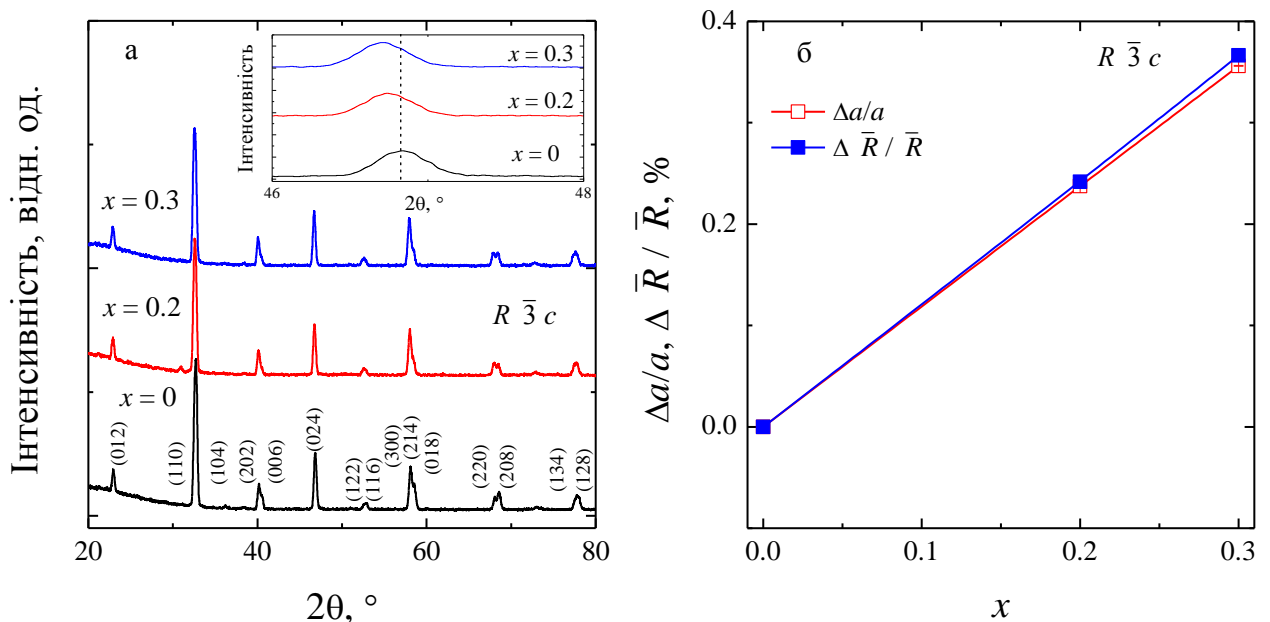


Рис. 5.8. Дифрактограми (а) та концентраційні залежності відносних змін параметра ґратки $\Delta a/a$ і середнього іонного радіуса $\Delta \bar{R}/\bar{R}$ (б) кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ з $x = 0, 0.2$ і 0.3 (на вставці показано залежність зсуву піку (024) від концентрації x).

При визначенні дефектності аніонної підґратки використано порівняльний аналіз результатів йодометричного [82, 158] та термогравіметричного [83] методів. Відповідно до встановленого механізму дефектоутворення [37, 38] визначено молярні формули бездефектної ($V^{(a)}, \% = 0$) та реальної дефектної ($V^{(a)}, \% > 0$) структури $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (див. табл. 5.3). Реальна структура є дефектною та містить аніонні $V^{(a)}$ і катіонні $V^{(c)}$ вакансії, а також різновалентні іони марганцю Mn^{3+} і Mn^{4+} у B-позиціях, концентрація яких залежить від вмісту 3d-іона Fe^{3+} (див. табл. 5.3). Додатковим критерієм правильності визначення молярних формул $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ є встановлена кореляція [38] між відносними змінами параметра ґратки $\Delta a/a$ і середнім іонним радіусом $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ (див. рис. 5.8б). Використання рентгеноструктурних даних дозволило визначити рентгенівську густину, як ідеальної γ_I , так і дефектної γ_D кристалічної ґратки (див. табл. 5.3) та встановити вплив концентрації x на відносне зменшення густини $\Delta\gamma/\gamma_I = (\gamma_D - \gamma_I)/\gamma_I$ зразків.

Таблиця 5.3

Молярні формули бездефектної ($V^{(a)}, \% = 0$) та реальної дефектної ($V^{(a)}, \% > 0$) перовскітової структури, концентрація аніонних вакансій $V^{(a)}$, рентгенівська густина ідеальної γ_I та дефектної γ_D ґратки, відносна різниця

$\Delta\gamma/\gamma_I$ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$

x	Молярні формули перовскітової структури	$V^{(a)},$ %	$\gamma_I,$ г/см ³	$\gamma_D,$ г/см ³	$\Delta\gamma/\gamma_I,$ %
0	$\{\text{La}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Bi}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\}_A[\text{Mn}_{0.75}^{3+}\text{Mn}_{0.25}^{4+}]_B\text{O}_{3.00}^{2-}$	0	6.74	—	-7.81
	$\{\text{La}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.14}^{2+}\text{Bi}_{0.14}^{3+}\text{V}^{(c)}_{0.17}\}_A[\text{Mn}_{0.74}^{3+}\text{Mn}_{0.26}^{4+}]_B\text{O}_{2.81}^{2-}\text{V}^{(a)}_{0.19}$	6.3	—	6.22	
0.2	$\{\text{La}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Bi}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\}_A[\text{Fe}_{0.20}^{3+}\text{Mn}_{0.55}^{3+}\text{Mn}_{0.25}^{4+}]_B\text{O}_{3.00}^{2-}$	0	6.70	—	-8.15
	$\{\text{La}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.14}^{2+}\text{Bi}_{0.14}^{3+}\text{V}^{(c)}_{0.17}\}_A[\text{Fe}_{0.18}^{3+}\text{Mn}_{0.66}^{3+}\text{Mn}_{0.16}^{4+}]_B\text{O}_{2.76}^{2-}\text{V}^{(a)}_{0.24}$	8.0	—	6.15	
0.3	$\{\text{La}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Bi}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\}_A[\text{Fe}_{0.30}^{3+}\text{Mn}_{0.45}^{3+}\text{Mn}_{0.25}^{4+}]_B\text{O}_{3.00}^{2-}$	0	6.78	—	-8.22
	$\{\text{La}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.14}^{2+}\text{Bi}_{0.14}^{3+}\text{V}^{(c)}_{0.17}\}_A[\text{Fe}_{0.27}^{3+}\text{Mn}_{0.59}^{3+}\text{Mn}_{0.14}^{4+}]_B\text{O}_{2.75}^{2-}\text{V}^{(a)}_{0.25}$	8.3	—	6.13	

5.3.2. Транспортні та діелектричні властивості

Згідно з температурними залежностями питомого опору $\rho(T)$ (див. рис. 5.9) бачимо, що зі зростанням x температура фазового переходу «метал-напівпровідник» T_{ms} зменшується від $T_{ms} = 205$ К ($x = 0$) до 150 К ($x = 0.05$), а питомий опір ρ при температурі T_{ms} збільшується від $\rho(T_{ms}) = 1.7$ Ом·см ($x = 0$) до 14.0 Ом·см ($x = 0.05$). Зменшення температури T_{ms} і збільшення ρ зі зростанням концентрації x , а також відсутність фазового переходу «метал-напівпровідник» для складів із $x \geq 0.1$ обумовлено ослабленням DE $Mn^{3+} \leftrightarrow O^{2-} \leftrightarrow Mn^{4+}$ точковими дефектами вакансійного типу $Mn^{3+} \leftrightarrow O^{2-} \leftrightarrow Mn^{4+} \leftrightarrow V^{(a)} \leftrightarrow Mn^{3+}$ та $3d$ -іонами заліза $Mn^{3+} \leftrightarrow O^{2-} \leftrightarrow Fe^{3+} \leftrightarrow O^{2-} \leftrightarrow Mn^{4+}$. Ослаблення DE призводить до часткової локалізації e_g -електронів у B -позиціях іонів Mn. Подібне зменшення T_{ms} та збільшення ρ було спостережено при дослідженні близьких за складом манганітів $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ у роботах [214, 217–220].

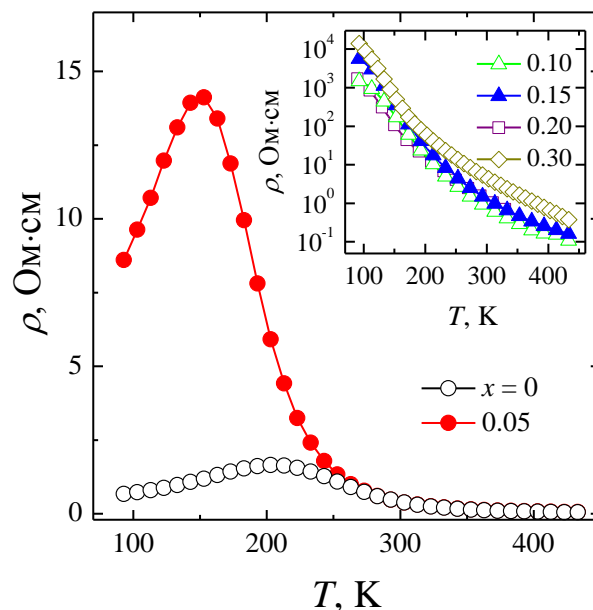
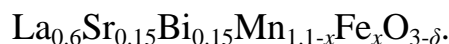


Рис. 5.9. Температурні залежності питомого опору $\rho(T)$ кераміки



У наближенні моделі полярону малого радіуса Мотта-Девіса (див. розділ 5.2.2) розраховано константу електрон-фононої взаємодії $\gamma_{ph} = 2W_H/h\nu$ та радіус полярону r_p . Зі зростанням x спостережено збільшення радіуса r_p , діелектричної проникності ϵ' та константи електрон-фононного зв'язку γ_{ph} , а також немонотонна

зміна енергії активації E_a (див. табл. 5.4). Високі значення константи електрон-фононої взаємодії $\gamma_{ph} > 4$ [116] свідчать про часткову локалізацію e_g -електронів при заміщенні марганцю іонами Fe^{3+} (див. табл. 5.3). Також додатково було підтверджено існування полярону малого радіуса для всіх складів відповідно до виконання умови Гольштейна [117] (див. розділ 5.2.2 і табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Порівняльний аналіз параметрів поляронної моделі (E_a , θ_D , ν , r_p , J , $W_H/3$, γ_{ph}) та діелектричних властивостей (ϵ' , $tg\delta$) деяких складів рідкісноземельних манганітів із властивостями дослідженої кераміки $La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1-x}Fe_xO_{3-\delta}$

Склад	E_a , меВ	θ_D , К	ν , ТГц	ϵ'	$tg\delta$, 10^{-3}	r_p , Å	J , меВ	$W_H/3$, меВ	γ_{ph}
$La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1}O_3$	180	594	12.7	6.4	3.6	1.8	28.89	60.07	7.05
$La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{0.9}Fe_{0.2}O_3$	181	500	11.3	7.3	4.8	1.8	25.39	54.72	7.62
$La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{0.8}Fe_{0.3}O_3$	178	458	10.0	6.8	6.4	2.0	23.77	50.70	7.71
$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_3^1$	–	–	–	9.0	222	–	–	–	–
$LaMn_{0.7}Fe_{0.3}O_3^2$	157	263	5.5	–	–	–	15.7	46.0	12.1

¹[223, 228]; ²[221, 231]

5.3.3. Магніторезистивні властивості та мікроструктура

На основі аналізу температурних залежностей МР ефекту кераміки $La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (див. рис. 5.10) бачимо, що для складів із $x = 0.05 - 0.3$ спостерігається поява піку МР ефекту в діапазоні температур $T_p = 100 - 153$ К. Величина $MR(T_p)$ зі зростанням концентрації x зменшується та знаходиться в інтервалі $MR(T_p) = 1.9 - 13.3$ %. Такий тип МР ефекту при T_p пов'язаний із розсіюванням спін-поляризованого зарядового транспорту на внутрішньокристалітних магнітних неоднорідностях дефектної структури, що містить домішкові іони заліза, аніонні $V^{(a)}$ та катіонні $V^{(c)}$ вакансії (див. табл. 5.3).

Відсутність піку на залежностях $MR(T)$ при T_p для $x = 0$ пов'язано з малим розміром кристалітів ≤ 1 мкм (див. рис. 5.11). У низькотемпературній області при $T \approx 77$ К для всіх складів спостерігається тунельний тип МР ефекту, обумовлений процесами тунелювання через міжкристалітну границю [179]. Величина цього МР ефекту залежить від розміру кристалітів d , складу та протяжності міжкристалічних зон і знаходиться в інтервалі $MR(77 \text{ К}) = 1.8 - 15.3$ %. Величина $MR(77 \text{ К})$ зі зростанням x зменшується, що корелює зі збільшенням розміру кристалітів до $d \approx 2 - 2.5$ мкм. Необхідно відзначити, що найбільш високими значеннями $MR(T_p) = 13.3$ % має склад із $x = 0.05$.

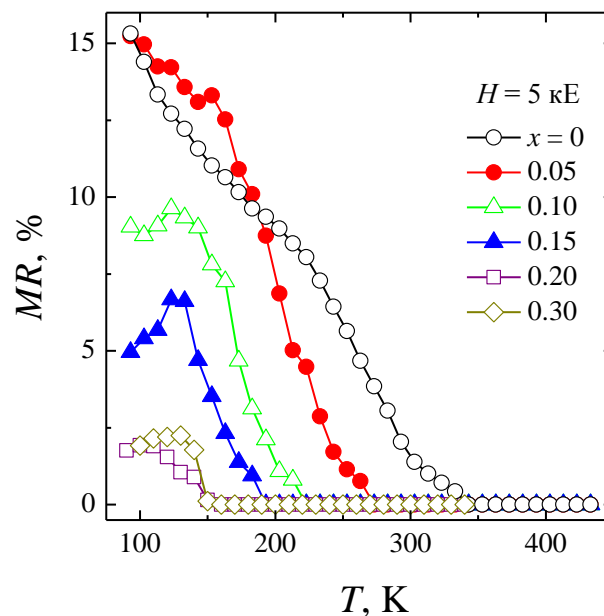


Рис. 5.10. Температурні залежності магніторезистивного ефекту в полі $H = 5$ кЕ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$.

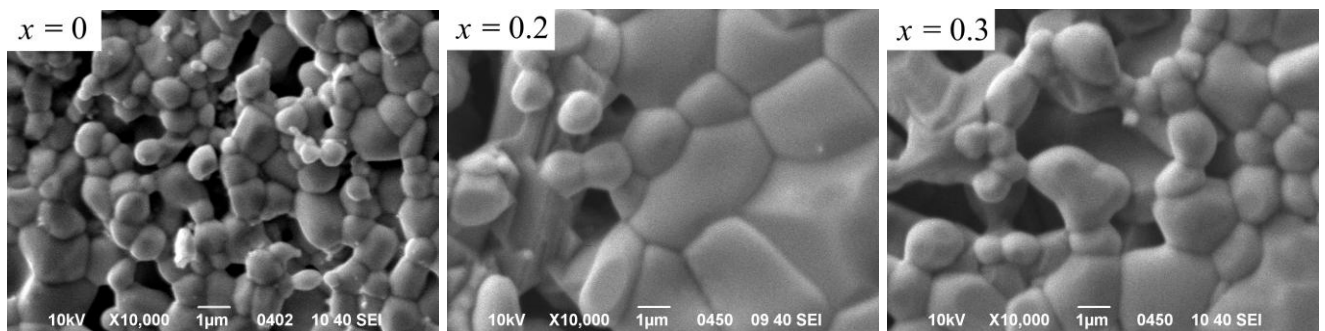


Рис. 5.11. Мікроструктура кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (СЕМ метод).

5.3.4. Магнітні властивості та фазова діаграма

На основі аналізу температурних залежностей абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(T)$ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ було визначено температуру Кюрі T_C та температуру виникнення ФМ кореляцій T_C^{onset} (див. рис. 5.12) [34]. Для всіх складів зі зростанням концентрації x простежено зменшення температур T_C і T_C^{onset} від $T_C = 200$ К і $T_C^{\text{onset}} = 323$ К ($x = 0$) до 77 і 170 К ($x = 0.2$). Температурний діапазон магнітного ФР $\Delta T_C = [T_C; T_C^{\text{onset}}]$ зі зростанням x змінюється від $\Delta T_C = 123$ К ($x = 0$) до 93 К ($x = 0.2$). Зі збільшенням x температура максимальної магнітної неоднорідності T^* [34] зменшується від 265 К ($x = 0$) до 119 К ($x = 0.2$).

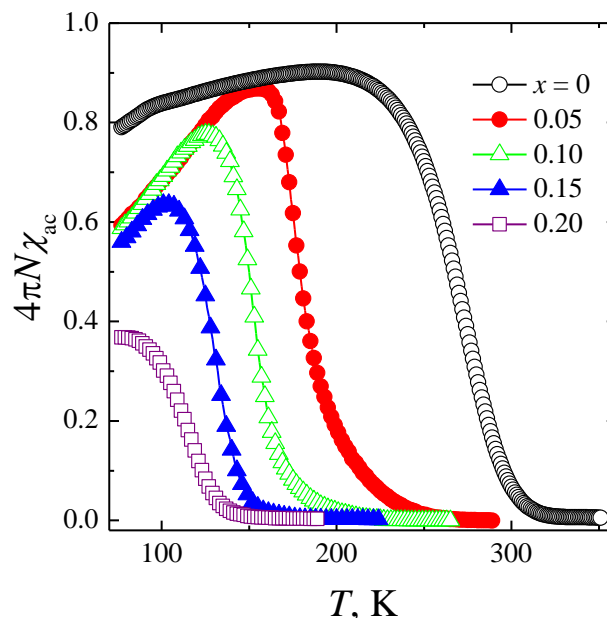


Рис. 5.12. Температурні залежності абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(T)$ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Величина ФМ складової FM при T_C зі зростанням x зменшується від $FM(T_C) = 90$ % ($x = 0$) до 37 % ($x = 0.2$). Відсотковий вміст ФМ фази при температурі $T = 77$ К також зменшується від $FM(77 \text{ К}) = 79$ % ($x = 0$) до 37 % ($x = 0.2$). Подібні зміни раніше спостережено для складів $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ [31].

Зменшення температур T_C , T_C^{onset} , T^* і частки ФМ фази зі зростанням x обумовлено ослабленням електронного ДЕ $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ точковими дефектами вакансійного типу $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{(a)} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ і $3d$ -іонами Fe^{3+} , а

також виникненням конкуруючих типів взаємодій. Згідно з правилами Гуденафа-Канаморі [103, 104] в результаті заміщення $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$, $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ іонами $\text{Fe}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^2)$ можуть утворюватися 180-градусні катіон-аніон-катіонні зв'язки з конкуруючими ФМ або АФМ типами впорядкування. Так, збільшення концентрації $3d$ -іонів Fe^{3+} буде призводити до виникнення ФМ $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ (помірна) і АФМ $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{Mn}^{3+})$ (сильна або квазістатична) взаємодій. Оскільки зі зростанням x зафіксовано зменшення температури T_C і частки ФМ фази, можна зробити висновок, що переважатиме АФМ характер взаємодій.

На рис. 5.13 наведено експериментально побудовану ФД, з якої бачимо, що при заміщенні марганцю іонами Fe^{3+} спостерігається зменшення температур T_{ms} , T_C , T_C^{onset} і T^* , а також частки ФМ фази, що зумовлено збільшенням дефектності структури зі зміною співвідношення $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. У температурному діапазоні $\Delta T_C = [T_C, T_C^{\text{onset}}]$ простежуємо мезоскопічне ФР на співіснуючі ФМ області та АФМ або ПМ ділянки з напівпровідниковим типом провідності.

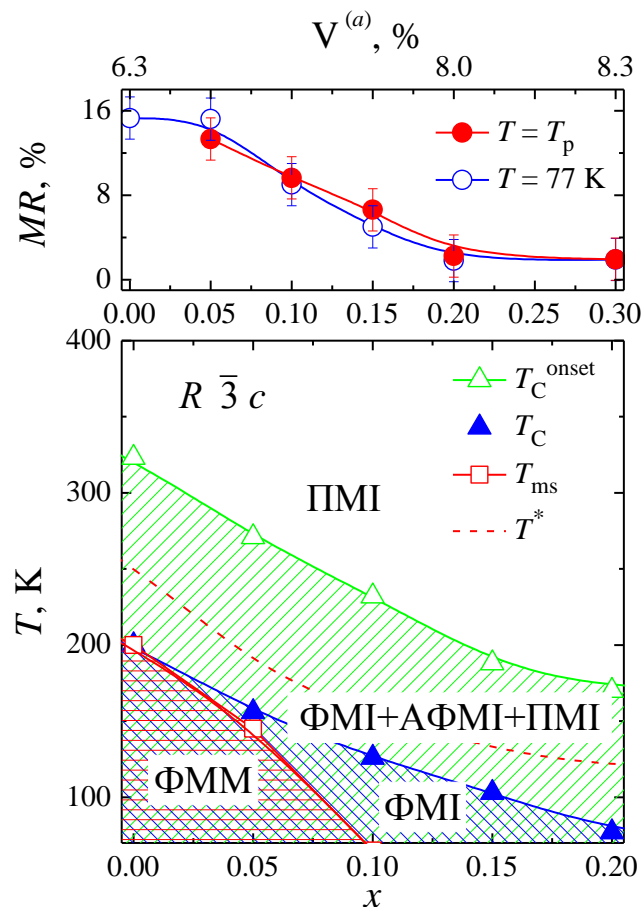
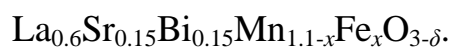


Рис. 5.13. Фазова діаграма «склад-дефектність структури-властивості» кераміки



5.4. Структура та властивості $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

Склади РЗ манганітів $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ було отримано методом двостадійного ТФС із ретельно перемішаних стехіометричних сумішей порошків La_2O_3 , SrO , Bi_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 (чистота > 99.5 %) при температурах синтезу $t_{\text{син}} = 800$ °C (18 год) і 850 °C (18 год). Керамічні зразки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ з $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ і 0.3 було виготовлено з синтезованого порошку при повторному подрібненні, пресуванні в таблетки під тиском $P = 0.2$ ГПа і спіканні при температурі відпалу $t_{\text{сп}} = 1000$ °C (18 год) в режимі повільного нагріву та охолодження в повітрі.

5.4.1. Структурні властивості

Згідно з рентгеноструктурними даними (див. рис. 5.14а) керамічні зразки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ були однофазними та містили ромбоєдричну $R\bar{3}c$ спотворену структуру перовскіту. Зі зростанням x спостережено незначне збільшення параметру ґратки a від 7.7514 Å ($x = 0$) до 7.7640 Å ($x = 0.3$) і зменшення ступеня ромбоєдричного спотворення α_R від 89.56° ($x = 0$) до 89.93° ($x = 0.3$).

На основі наявних у літературі даних термогравіметричного, диференціального термогравіметричного та диференціального термічного аналізів, а також діаграм стану оксидів перехідних металів зроблено висновок про те, що оксид Co_3O_4 при кімнатній температурі є термодинамічно стабільним і може бути представлений у вигляді $(\text{Co}^{2+})_1[\text{Co}^{\text{III}}]_2(\text{O}^{2-})_4$, де $\text{Co}^{\text{III}} \equiv \text{Co}^{3+}$ – іон тривалентного кобальту в низькоспіновому стані [232]. При нагріванні в діапазоні температур $T = 890 - 940$ °C оксид Co_3O_4 розкладається на $3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2$ [232]. При охолодженні в діапазоні кімнатних температур оксид CoO знову переходить у стан Co_3O_4 [233]. Таким чином, згодом при аналізі та обговоренні експериментальних результатів будуть використані можливі валентні стани іонів кобальту Co^{2+} і Co^{III} .

Збільшення параметра ґратки a можна пояснити заміщенням B -катіонів марганцю $\text{Mn}^{3+}(R_{\text{Mn}}^{3+}_{\{6\}} = 0.785$ Å) і $\text{Mn}^{4+}(R_{\text{Mn}}^{4+}_{\{6\}} = 0.670$ Å) іонами кобальту з

великим іонним радіусом ($R_{\text{Co}^{2+}_{\{6\}}} = 0.885 \text{ \AA}$ і $R_{\text{Co}^{\text{III}}_{\{6\}}} = 0.685 \text{ \AA}$) і наявністю точкових дефектів вакансійного типу [70]. Раніше припускали, що перебування іонів Co у змішаному валентному стані $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{\text{III}}$ можливе для близьких за складом манганітах без вісмуту $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [234], а збільшення параметра ґратки a спостережено в нестехіометричних складах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ [223]. В інших роботах [219, 235–237] зі зростанням концентрації Co навпаки, зафіксовано зменшення параметра ґратки a . Слід зазначити, що у всіх зазначених роботах при заміщенні Mn іонами Co температури спікання керамічних зразків знаходяться в більш високому температурному діапазоні $t_{\text{сп}} = 1200 - 1400 \text{ }^\circ\text{C}$, що безумовно має впливати на дефектність структури та параметри ґратки.

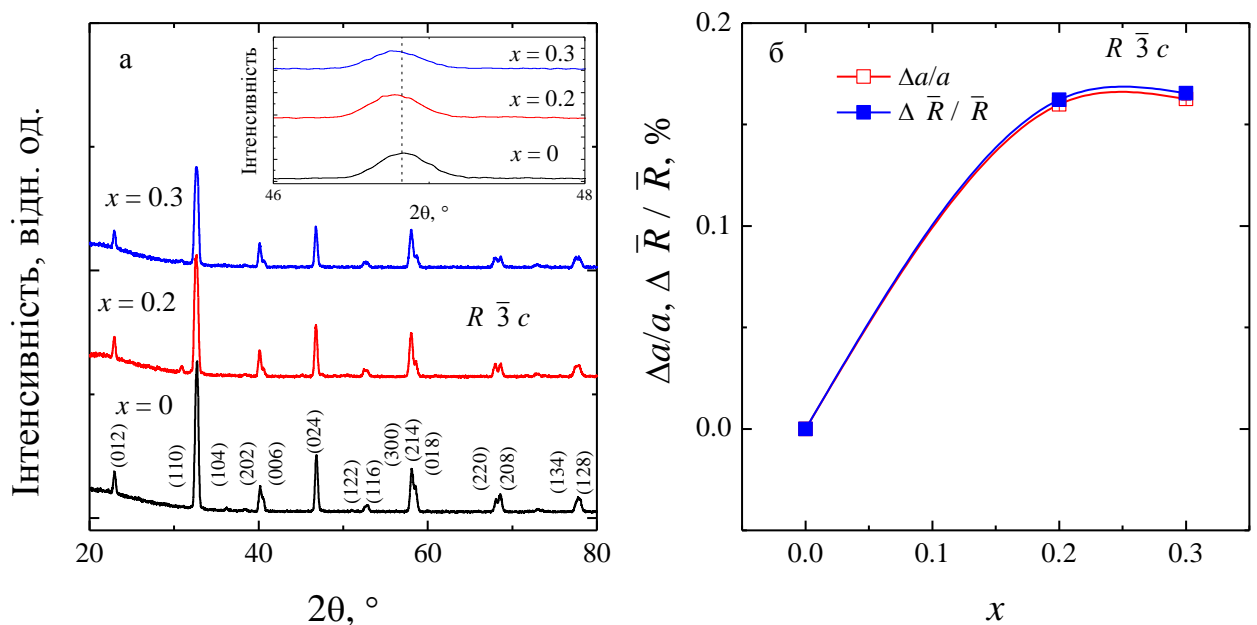


Рис. 5.14. Дифрактограми (а) та концентраційні залежності відносних змін параметра ґратки $\Delta a/a$ і середнього іонного радіуса $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ (б) кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ з $x = 0, 0.2$ і 0.3 (на вставці показано залежність зсуву піку (024) від концентрації x).

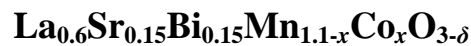
Для визначення дефектності аніонної підґратки використано порівняльний аналіз результатів йодометричного [82, 158] та термогравіметричного [83] методів. Відповідно до встановленого механізму дефектоутворення [37, 38] визначено молярні формули для бездефектної з концентрацією $V^{(a)} = 0$ та реальної дефектної з концентрацією $V^{(a)} > 0$ структури $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (див.

табл. 5.5). При визначенні дефектних молярних формул скористалися методикою [34, 38] з урахуванням наступних змін і доповнень: 1) метод ЯМР ^{55}Mn для визначення середньої валентності $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ було замінено на метод йодометричного титрування [158]; 2) закладене в шихту стехіометричне співвідношення всіх катіонів при відсутності їх летючості має зберігатися, як для бездефектної, так і для дефектної структур.

За даними таблиці 5.5 реальна перовскітова структура досліджених зразків є дефектною та містить аніонні $V^{(a)}$ та катіонні $V^{(c)}$ вакансії, а також різновалентні іони марганцю Mn^{3+} і Mn^{4+} у B -позиції, концентрація яких залежить від змісту $3d$ -іона кобальту. Додатковим критерієм правильності визначення молярних формул (див. табл. 5.5) є встановлена кореляція [38] між відносними змінами параметра ґратки $\Delta a/a$ і середнім іонним радіусом $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ (див. рис. 5.14б).

Таблиця 5.5

Молярні формули бездефектної ($V^{(a)}$, % = 0) та реальної дефектної ($V^{(a)}$, % > 0) перовскітової структури, концентрація аніонних вакансій $V^{(a)}$, зменшення маси зразків $\Delta m/m$, відносна різниця $\Delta\gamma/\gamma_1$ кераміки



x	Молярні формули перовскітової структури	$V^{(a)}$, %	$\Delta m/m$, %	$\Delta\gamma/\gamma_1$, %
0	$\{\text{La}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Bi}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\}_A[\text{Mn}_{0.75}^{3+}\text{Mn}_{0.25}^{4+}]_B\text{O}_{3.00}^{2-}$	0	–	-7.81
	$\{\text{La}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.14}^{2+}\text{Bi}_{0.14}^{3+}\text{V}^{(c)}_{0.17}\}_A[\text{Mn}_{0.74}^{3+}\text{Mn}_{0.26}^{4+}]_B\text{O}_{2.81}^{2-}\text{V}^{(a)}_{0.19}$	6.3	-1.7	
0.2	$\{\text{La}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Bi}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\}_A[\text{Co}_{0.067}^{2+}\text{Co}_{0.133}^{3+}\text{Mn}_{0.485}^{3+}\text{Mn}_{0.315}^{4+}]_B\text{O}_{3.00}^{2-}$	0	–	-8.35
	$\{\text{La}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.14}^{2+}\text{Bi}_{0.14}^{3+}\text{V}^{(c)}_{0.17}\}_A[\text{Co}_{0.06}^{2+}\text{Co}_{0.12}^{3+}\text{Mn}_{0.66}^{3+}\text{Mn}_{0.16}^{4+}]_B\text{O}_{2.73}^{2-}\text{V}^{(a)}_{0.27}$	9.0	-3.1	
0.3	$\{\text{La}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Bi}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\}_A[\text{Co}_{0.10}^{2+}\text{Co}_{0.20}^{3+}\text{Mn}_{0.35}^{3+}\text{Mn}_{0.35}^{4+}]_B\text{O}_{3.00}^{2-}$	0	–	-8.29
	$\{\text{La}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.14}^{2+}\text{Bi}_{0.14}^{3+}\text{V}^{(c)}_{0.17}\}_A[\text{Co}_{0.09}^{2+}\text{Co}_{0.18}^{3+}\text{Mn}_{0.51}^{3+}\text{Mn}_{0.22}^{4+}]_B\text{O}_{2.74}^{2-}\text{V}^{(a)}_{0.26}$	8.7	-2.7	

Для всіх складів зі зростанням x спостережено немонотонне збільшення концентрації аніонних $V^{(a)}$ вакансій (див. табл. 5.5), що підтверджується результатами термогравіметричного аналізу щодо збільшення втрати маси зразків

$\Delta m/m$. Використання рентгеноструктурних даних дозволило встановити вплив концентрації x на відносне зменшення густини $\Delta\gamma/\gamma_I = (\gamma_D - \gamma_I)/\gamma_I$ зразків (див. табл. 5.5), яке пов'язане з виникненням точкових дефектів вакансійного типу.

5.4.2. Транспортні та діелектричні властивості

Згідно з температурними залежностями питомого опору $\rho(T)$ (див. рис. 5.15) бачимо, що зі зростанням x температура фазового переходу «метал-напівпровідник» T_{ms} зменшується від $T_{ms} = 205$ К ($x = 0$) до 122 К ($x = 0.15$), а питомий опір ρ при температурі T_{ms} збільшується від $\rho(T_{ms}) = 1.7$ Ом·см ($x = 0$) до 15.5 Ом·см ($x = 0.15$). Зменшення температури T_{ms} та збільшення ρ зі зростанням концентрації x , а також відсутність фазового переходу «метал-напівпровідник» для складів із $x \geq 0.2$ обумовлено ослабленням DE $Mn^{3+} \leftrightarrow O^{2-} \leftrightarrow Mn^{4+}$ точковими дефектами вакансійного типу та $3d$ -іонами кобальту. Для близьких за складом манганітів $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ відсутність фазового переходу «метал-напівпровідник» для $x \geq 0.2$ і аналогічний характер концентраційних змін T_{ms} і ρ також засвідчено в роботах [214, 217–220].

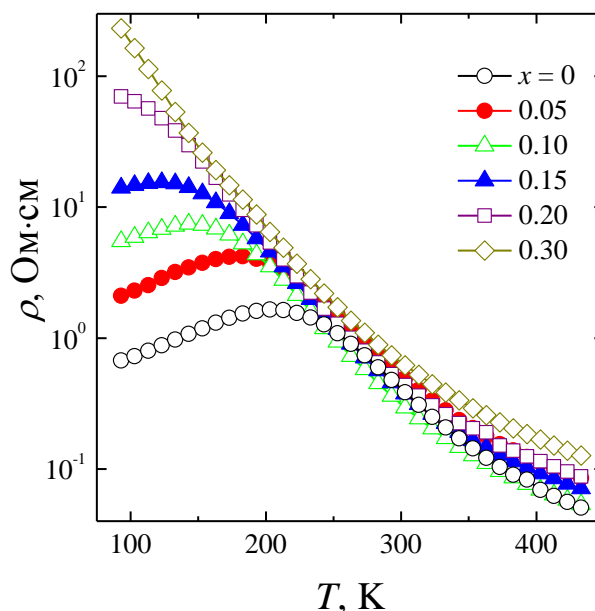
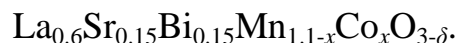


Рис. 5.15. Температурні залежності питомого опору $\rho(T)$ кераміки



У наближенні моделі полярону малого радіуса Мотта-Девіса (див. розділ 5.2.2) визначено константу електрон-фононої взаємодії $\gamma_{\text{ph}} = 2W_{\text{H}}/h\nu$ та радіус полярону r_p зі співвідношення $W_{\text{H}} = e^2/4\epsilon'(1/r_p - 1/r)$. Зі зростанням концентрації x спостережено збільшення радіуса r_p , діелектричної проникності ϵ' і тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$, а також зменшення енергії активації E_a та константи електрон-фононного зв'язку γ_{ph} (див. табл. 5.6). Високі значення константи електрон-фононої взаємодії $\gamma_{\text{ph}} > 4$ [116] свідчать про часткову локалізацію e_g -електронів у результаті ослаблення DE $\text{Mn}^{3+}(3d^4) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(2p^6) \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}(3d^3)$ точковими дефектами вакансійного типу в усьому діапазоні концентрацій $x = 0 - 0.3$ (див. табл. 5.5). Зменшення E_a пов'язано з виникненням у структурі манганіту більш провідних підсистем $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ [216]. Також додатково було підтверджено існування полярону малого радіуса для всіх складів відповідно до виконання умови Гольштейна [117] (див. розділ 5.2.2 і табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Порівняльний аналіз параметрів поляронної моделі (E_a , θ_D , ν , r_p , J , W_{H} , γ_{ph}) та діелектричних властивостей (ϵ' , $\text{tg}\delta$) деяких складів рідкісноземельних манганітів із властивостями дослідженої кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

Склад	E_a , меВ	θ_D , К	ν , ТГц	ϵ'	$\text{tg}\delta$, 10^{-3}	r_p , Å	J , меВ	$W_{\text{H}}/3$, меВ	γ_{ph}
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$	180	594	12.7	6.4	3.6	1.8	28.89	60.07	7.05
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	171	552	11.5	6.8	3.6	1.9	27.35	53.83	6.79
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	167	540	11.2	6.7	3.9	2.1	26.90	49.58	6.39
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ¹	111	–	–	11	111	–	–	–	–
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ²	105	310	6.45	–	–	–	17.8	33.2	7.48

¹[219, 223]; ²[222]

5.4.3. Магніторезистивні властивості та мікроструктура

Згідно з температурними залежностями МР ефекту (див. рис. 5.16) бачимо, що для концентрацій $x = 0.1 - 0.3$ в інтервалі температур $T = 160 - 203$ К з'являється пік МР ефекту та його величина при T_p зі зростанням концентрації x зменшується, перебуваючи в інтервалі $MR(T_p) = 5.4 - 8.9\%$. Такий тип МР ефекту при T_p пов'язаний із розсіюванням спін-поляризованого зарядового транспорту на внутрішньокристалітних магнітних неоднорідностях дефектної структури, що містить домішкові іони кобальту, а також $V^{(a)}$ і $V^{(c)}$ вакансії (див. табл. 5.5). Раніше такий тип МР ефекту при T_p також зафіксовано в манганітах $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ [118, 215, 217–220, 224, 238]. Відсутність піку на залежностях $MR(T)$ при T_p для $x = 0$ пов'язано з малим розміром кристалітів ≤ 1 мкм (див. рис. 5.17). У низькотемпературній області при $T \approx 77$ К для всіх x простежено тунельний тип МР ефекту, який зумовлено процесами тунелювання через міжкристалітну границю [179]. Величина цього МР ефекту залежить від розміру кристалітів d , складу та протяжності міжкристалітних зон і знаходиться в інтервалі $MR(77 \text{ К}) = 10.1 - 15.3 \%$. Величина $MR(77 \text{ К})$ зі зростанням x зменшується, що корелює зі збільшенням розміру кристалітів до $d \approx 2 - 2.5$ мкм.

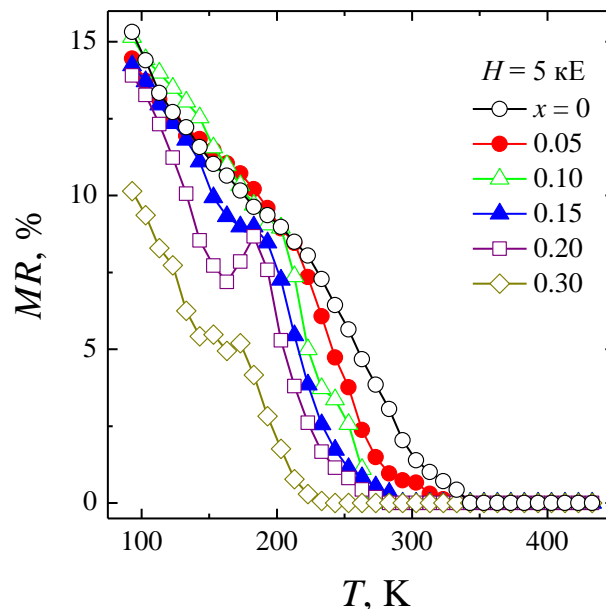


Рис. 5.16. Температурні залежності магніторезистивного ефекту в полі $H = 5$ кЕ

кераміки $La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1-x}Co_xO_{3-\delta}$.

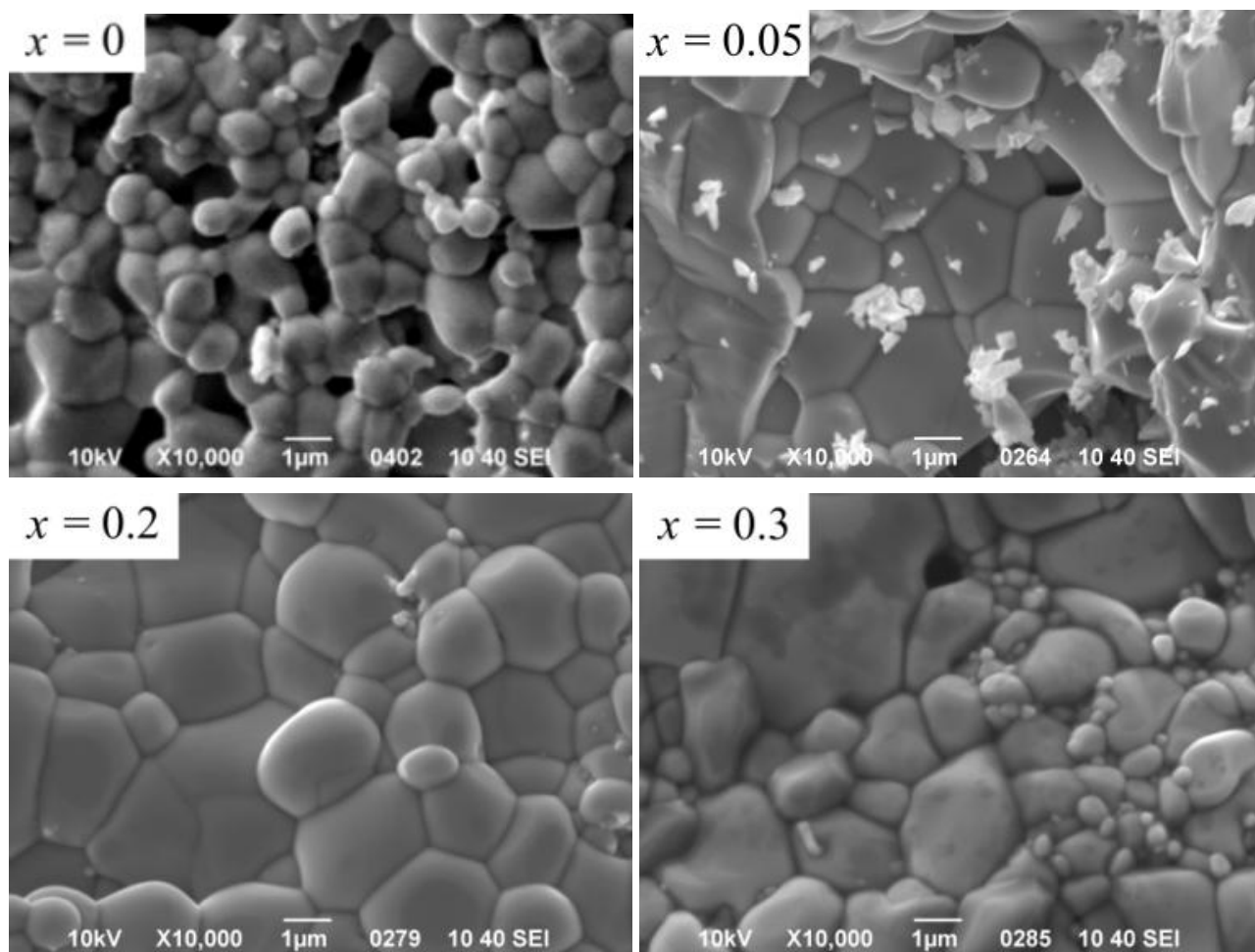


Рис. 5.17. Мікроструктура кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (СЕМ метод).

5.5. Структура та властивості $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$

Склади РЗ манганітів $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ отримано методом двостадійного ТФС з ретельно перемішаних стехіометричних сумішей порошків La_2O_3 , SrO , Bi_2O_3 , MnO_2 , NiO (чистота > 99.5 %) при температурах синтезу $t_{\text{син}} = 800\text{ }^\circ\text{C}$ (18 год) і $850\text{ }^\circ\text{C}$ (18 год). Кераміка $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ з $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ і 0.3 отримано з синтезованого порошку при його повторному подрібненні, пресуванні в таблетки під тиском $P = 0.2$ ГПа та спіканні при температурі відпалу $t_{\text{сп}} = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ (18 год) в режимі повільного нагріву та охолодження в повітрі.

5.5.1. Структурні властивості

Згідно з рентгеноструктурними даними (див. рис. 5.18а) керамічні зразки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ були однофазними та містили ромбоєдричну $R\bar{3}c$

спотворену структуру перовскіту. Зі зростанням концентрації x зафіксовано незначні зміни параметра ґратки a від 7.7514 \AA ($x = 0$) до 7.7512 \AA ($x = 0.3$) і ступеня ромбоедричного спотворення α_R від 89.56° ($x = 0$) до 89.86° ($x = 0.3$).

При неізовалентному заміщенні марганцю Mn^{3+} ($R_{\text{Mn}^{3+}\{6\}} = 0.785 \text{ \AA}$) і Mn^{4+} ($R_{\text{Mn}^{4+}\{6\}} = 0.670 \text{ \AA}$) великими іонами Ni^{2+} ($R_{\text{Ni}^{2+}\{6\}} = 0.830 \text{ \AA}$) зменшення параметра ґратки a може бути пояснено, як збільшенням концентрації менших за розміром іонів Mn^{4+} [216, 224], так і наявністю кисневих вакансій [239]. Такі зміни параметра ґратки a для близьких за складом манганітів без вісмуту $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ представлено в роботах [150, 214–217]. Методом XAFS для складу $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [216] і XPS для складу $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [240] було показано, що іони Ni знаходяться в двовалентному стані, якщо при синтезі кераміки використовували оксид NiO . У разі, якщо вихідним компонентом був оксид Ni_2O_3 , автори роботи [226] при використанні нейтронографічного методу з'ясували, що Ni у складі $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ перебуває тільки в тривалентному стані, а утворення іонів Ni^{2+} зумовлено наявністю другої фази NiO .

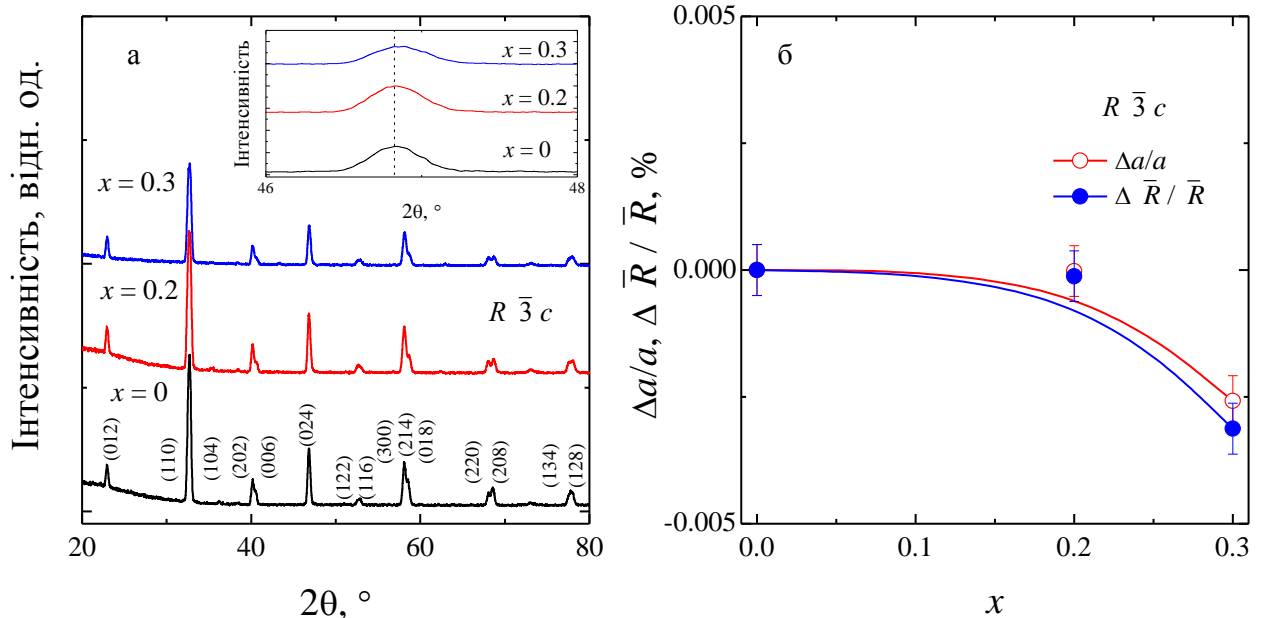


Рис. 5.18. Дифрактограми (а) та концентраційні залежності відносних змін параметра ґратки $\Delta a/a$ і середнього іонного радіуса $\Delta \bar{R} / \bar{R}$ (б) кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ з $x = 0, 0.2$ і 0.3 (на вставці залежність зсуву піку (024) від концентрації x).

При визначенні дефектності аніонної підґратки використано порівняльний аналіз результатів йодометричного [82, 158] та термогравіметричного [83] методів. Відповідно до встановленого механізму дефектоутворення [37, 38] визначено молярні формули для бездефектної ($V^{(a)} = 0$) та реальної дефектної ($V^{(a)} > 0$) структур $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (див. табл. 5.7). Як зазначено в табл. 5.7 реальна перовскітова структура досліджених зразків є дефектною та містить аніонні $V^{(a)}$ та катіонні $V^{(c)}$ вакансії, а також різновалентні іони марганцю Mn^{3+} і Mn^{4+} у B -позиції, концентрація яких залежить від кількості $3d$ -іону Ni^{2+} .

Таблиця 5.7

Молярні формули бездефектної ($V^{(a)}$, % = 0) та реальної дефектної ($V^{(a)}$, % > 0) перовскітової структури, концентрація аніонних вакансій $V^{(a)}$, втрата маси зразків $\Delta m/m$, відносна різниця $\Delta\gamma/\gamma_I$ кераміки



x	Молярні формули перовскітової структури	$V^{(a)}$, %	$\Delta m/m$, %	$\Delta\gamma/\gamma_I$, %
0	$\{\text{La}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Bi}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\}_A[\text{Mn}_{0.75}^{3+}\text{Mn}_{0.25}^{4+}]_B\text{O}_{3.00}^{2-}$	0	—	-7.81
	$\{\text{La}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.14}^{2+}\text{Bi}_{0.14}^{3+}\text{V}_{0.17}^{(c)}\}_A[\text{Mn}_{0.74}^{3+}\text{Mn}_{0.26}^{4+}]_B\text{O}_{2.81}^{2-}\text{V}_{0.19}^{(a)}$	6.3	-1.7	
0.2	$\{\text{La}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Bi}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\}_A[\text{Ni}_{0.20}^{2+}\text{Mn}_{0.35}^{3+}\text{Mn}_{0.45}^{4+}]_B\text{O}_{3.00}^{2-}$	0	—	-8.49
	$\{\text{La}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.14}^{2+}\text{Bi}_{0.14}^{3+}\text{V}_{0.17}^{(c)}\}_A[\text{Ni}_{0.18}^{3+}\text{Mn}_{0.58}^{3+}\text{Mn}_{0.24}^{4+}]_B\text{O}_{2.71}^{2-}\text{V}_{0.29}^{(a)}$	9.7	-3.4	
0.3	$\{\text{La}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Bi}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.10}^{2+}\}_A[\text{Ni}_{0.30}^{2+}\text{Mn}_{0.15}^{3+}\text{Mn}_{0.55}^{4+}]_B\text{O}_{3.00}^{2-}$	0	—	-8.63
	$\{\text{La}_{0.55}^{3+}\text{Sr}_{0.14}^{2+}\text{Bi}_{0.14}^{3+}\text{V}_{0.17}^{(c)}\}_A[\text{Ni}_{0.27}^{3+}\text{Mn}_{0.44}^{3+}\text{Mn}_{0.29}^{4+}]_B\text{O}_{2.69}^{2-}\text{V}_{0.31}^{(a)}$	10.3	-3.7	

Додатковим критерієм правильності визначення молярних формул (див. табл. 5.7) є встановлена кореляція [38] між відносними змінами параметра ґратки $\Delta a/a$ та середнім іонним радіусом $\Delta\bar{R}/\bar{R}$ (див. рис. 5.18б). Для всіх складів зі зростанням x зафіксовано збільшення концентрації аніонних $V^{(a)}$ вакансій (див. табл. 5.7), що підтверджується результатами термогравіметричного аналізу щодо збільшення втрати маси зразків $|\Delta m/m|$. Використання рентгеноструктурних даних

дозволило встановити вплив концентрації x на відносне зменшення густин $\Delta\gamma/\gamma_I = (\gamma_D - \gamma_I)/\gamma_I$ зразків (див. табл. 5.7), яке пов'язано з виникненням точкових дефектів вакансійного типу.

5.5.2. Транспортні та діелектричні властивості

Згідно з температурними залежностями питомого опору $\rho(T)$ (див. рис. 5.19) бачимо, що зі зростанням x відбувається збільшення питомого опору ρ та для складів із $x = 0.2 - 0.3$ простежуємо лише напівпровідниковий тип провідності, що обумовлено ослабленням DE $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ домішкою нікелю та точковими дефектами вакансійного типу $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{(a)} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$. У близьких за складом манганітах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ також зафіксовано збільшення ρ зі зростанням x [214, 217–220].

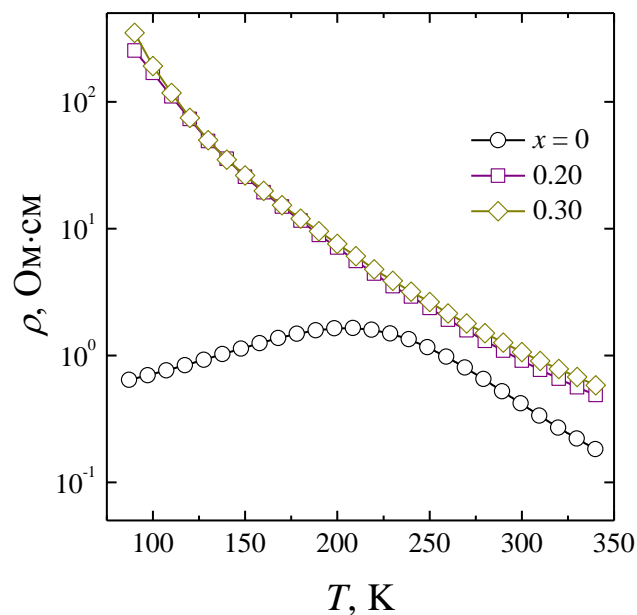
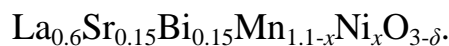


Рис. 5.19. Температурні залежності питомого опору $\rho(T)$ кераміки



У наближенні моделі полярону малого радіуса Мотта-Девіса (див. розділ 5.2.2) визначено константу електрон-фононої взаємодії $\gamma_{\text{ph}} = 2W_{\text{H}}/h\nu$ та радіус полярону r_p . Зі зростанням концентрації x спостережено збільшення радіуса r_p і тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$, а також зменшення діелектричної проникності ϵ' , енергії активації E_a та константи електрон-фононного зв'язку γ_{ph}

(див. табл. 5.8). Високі значення константи електрон-фононої взаємодії $\gamma_{ph} > 4$ [116] свідчать про часткову локалізацію e_g -електронів у всьому діапазоні концентрацій $x = 0 - 0.3$ у результаті ослаблення DE $Mn^{3+}(3d^4) \leftrightarrow O^{2-}(2p^6) \leftrightarrow Mn^{4+}(3d^3)$ точковими дефектами вакансійного типу та домішкою нікелю (див. табл. 5.7). Зменшення E_a пов'язано з виникненням більш провідних підсистем $Ni^{2+} \leftrightarrow O^{2-} \leftrightarrow Mn^{4+}$ [216]. Також додатково було підтверджено існування полярону малого радіуса для всіх складів відповідно до виконання умови Гольштейна [117] (див. розділ 5.2.2 і табл. 5.8).

Таблиця 5.8

Порівняльний аналіз параметрів поляронної моделі (E_a , θ_D , ν , r_p , J , W_H , γ_{ph}) та діелектричних властивостей (ϵ' , $tg\delta$) деяких складів рідкісноземельних манганітів із властивостями дослідженої кераміки $La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1-x}Ni_xO_{3-\delta}$

Склад	E_a , меВ	θ_D , К	ν , ТГц	ϵ'	$tg\delta$, 10^{-3}	r_p , Å	J , меВ	$W_H/3$, меВ	γ_{ph}
$La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1}O_3$	180	594	12.7	6.4	3.6	1.8	28.89	60.07	7.05
$La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{0.9}Ni_{0.2}O_3$	168	612	12.7	6.3	3.6	2.1	29.55	48.46	5.52
$La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{0.8}Ni_{0.3}O_3$	158	580	12.1	6.1	9.9	2.4	28.38	42.40	5.09
$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O_3^1$	148	350	7.3	–	–	–	19.2	48.35	9.63
$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_3^2$	–	–	–	11	95.2	–	–	–	–

¹[118, 217, 226]; ²[223]

5.5.3. Магніторезистивні властивості та мікроструктура

Згідно з температурними залежностями МР ефекту (див. рис. 5.20) бачимо, що в діапазоні $x = 0.2 - 0.3$ величина піку МР ефекту при температурі $T_p \approx 150$ К становить $MR(T_p) = 5$ %. Такий тип МР ефекту при T_p пов'язано з розсіюванням спін-поляризованого зарядового транспорту на внутрішньокристалітних магнітних неоднорідностях матричної дефектної структури, яка містить

домішкові іони нікелю, а також аніонні $V^{(a)}$ та катіонні $V^{(c)}$ вакансії (див. табл. 5.7). Раніше такий тип МР ефекту при T_p також зафіксовано в манганітах $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ і $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [118, 215, 217–220, 224, 238].

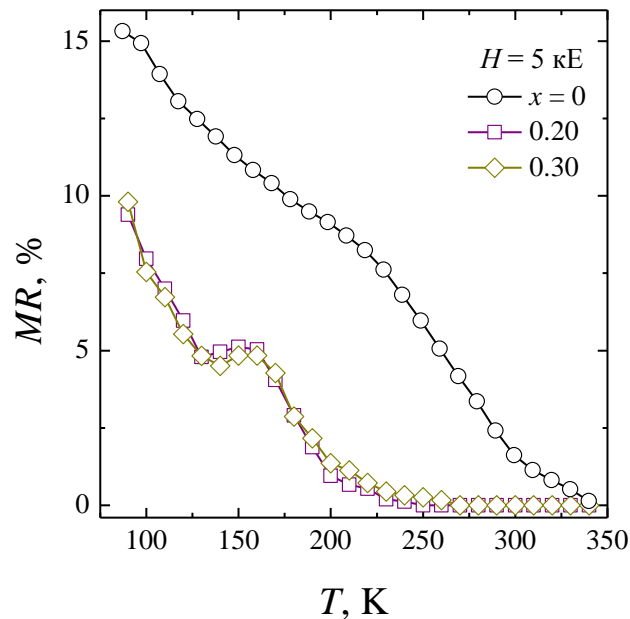


Рис. 5.20. Температурні залежності магніторезистивного ефекту в полі $H = 5$ кЕ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Відсутність піку на залежностях $MR(T)$ при T_p для $x = 0$ пов'язано з малим розміром кристалітів ≤ 1 мкм (див. рис. 5.21). У низькотемпературній області при $T \approx 77$ К для всіх складів простежено тунельний тип МР ефекту, який зумовлено процесами тунелювання через міжкристалітну границю [179]. Величина цього МР ефекту залежить від розміру кристалітів d , складу та протяжності міжкристалітних зон і знаходиться в інтервалі $MR(77 \text{ К}) = 9.4 - 15.3\%$. Величина МР ефекту при $T = 77$ К зі зростанням x зменшується, що корелює зі збільшенням розміру кристалітів до $d \approx 2 - 2.5$ мкм (див. рис. 5.21).

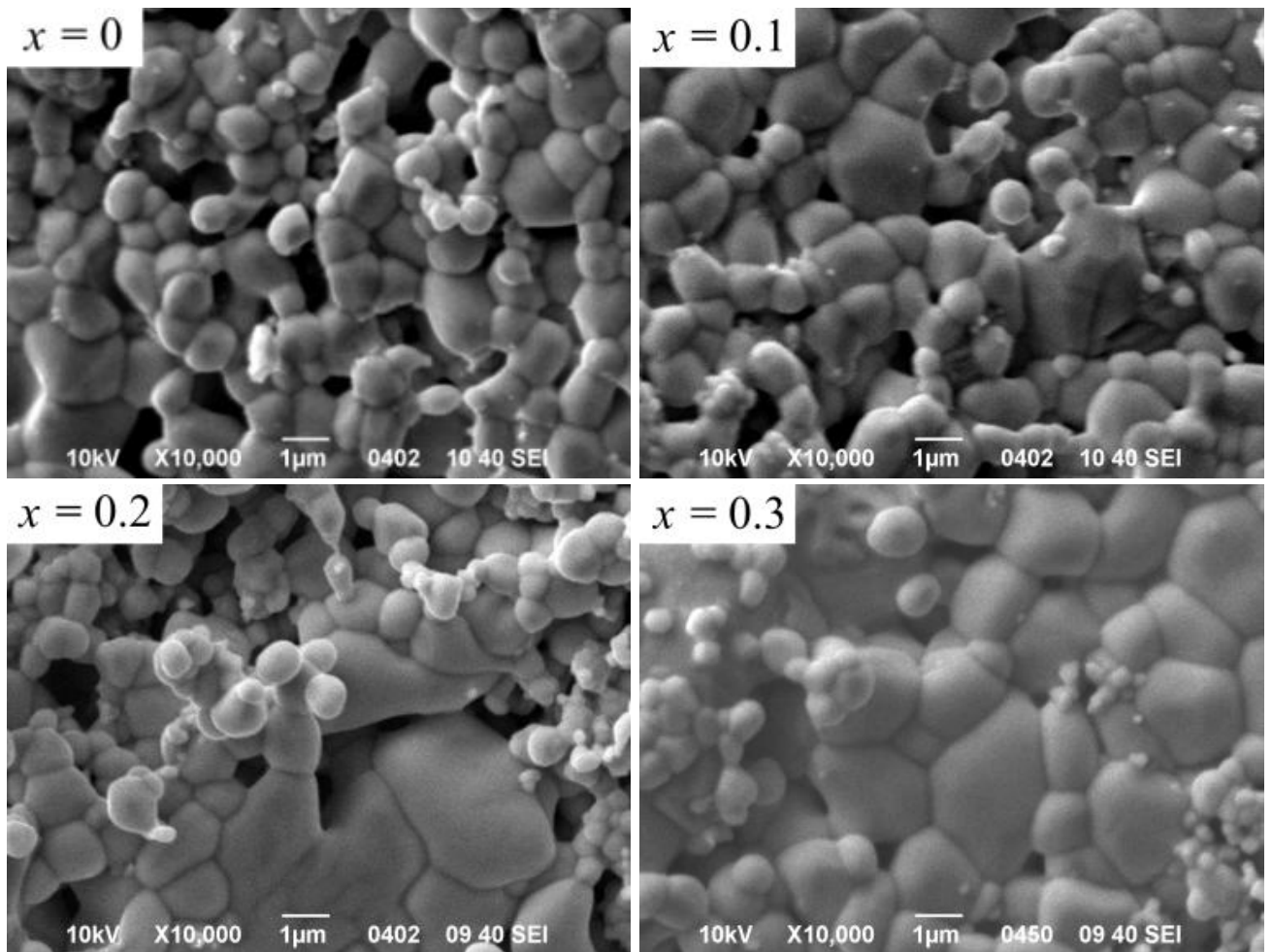


Рис. 5.21. Мікроструктура кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (СЕМ метод).

5.5.4. Магнітні властивості та фазова діаграма

На основі аналізу температурних залежностей абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(T)$ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (див. рис. 5.22) було визначено температура Кюрі T_C і температура виникнення ФМ кореляцій T_C^{onset} [34]. Для всіх складів зі зростанням концентрації x спостережено зменшення температур T_C і T_C^{onset} від $T_C = 200$ К і $T_C^{\text{onset}} = 323$ К ($x = 0$) до 154 і 300 К ($x = 0.2$). Температурний діапазон магнітного ФР $\Delta T_C = [T_C; T_C^{\text{onset}}]$ із ростом x збільшується від $\Delta T_C = 123$ К ($x = 0$) до 146 К ($x = 0.2$). Зі зростанням x температура максимальної магнітної неоднорідності T^* [34] зменшується від 265 К ($x = 0$) до 187 К ($x = 0.2$).

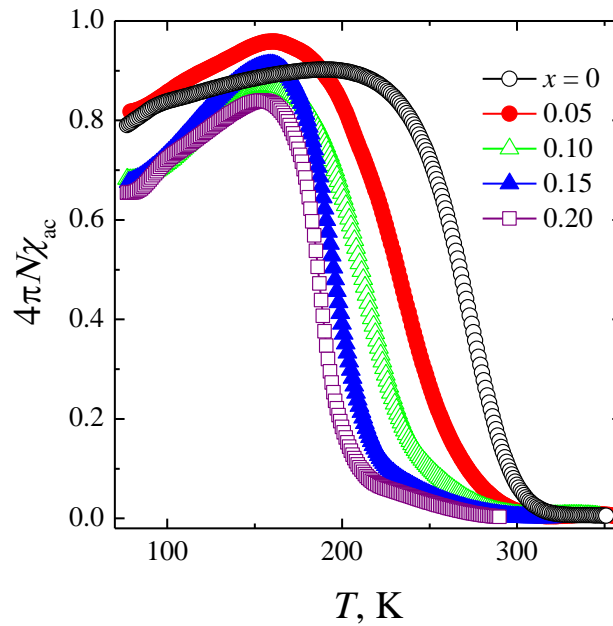


Рис. 5.22. Температурні залежності абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(T)$ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Величина ФМ складової FM при T_C зі зростанням x зменшується від $FM(T_C) = 90\%$ ($x = 0$) до 84% ($x = 0.2$). Відсотковий вміст ФМ фази при температурі $T = 77\text{ K}$ також зменшується від $FM(77\text{ K}) = 79\%$ ($x = 0$) до 65% ($x = 0.2$). Подібні зміни магнітних властивостей раніше було простежено для складів $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ [31].

Слід зазначити, що для складів із $x \geq 0.10$ зафіксовано зародження АФМ фази при температурі $T \approx 100\text{ K}$, що добре узгоджується з магнітними даними $M(T)$ для близьких за стехіометричним складом манганітів $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [150, 226].

Зменшення температур T_C , T_C^{onset} , T^* і частки ФМ фази зі зростанням x обумовлено ослабленням електронного DE $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ точковими дефектами вакансійного типу $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{(a)} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ і $3d$ -катіонами Ni^{2+} , а також появою конкуруючих типів магнітних взаємодій. Згідно з правилами Гуденафа-Канаморі [103, 104], у результаті заміщення $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$, $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ іонами $\text{Ni}^{2+}(t_{2g}^6 e_g^2)$ утворюються 180° -градусні катіон-аніон-катіонні зв'язки з конкуруючими ФМ або АФМ типами взаємодій. Збільшення концентрації $3d$ -іонів перехідних металів призводить до виникнення ФМ $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$

(помірна) і АФМ $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{Mn}^{3+})$ (сильна або квазістатична) взаємодій. Оскільки зі зростанням x спостережено зменшення температури T_C і частки ФМ фази, то переважатимуть АФМ взаємодії, що раніше було зафіксовано та обговорено в роботах [150, 214, 216, 228] при дослідженні близьких за хімічним складом манганітів $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

Заслужують на увагу польові залежності сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(H)$ кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, які було виміряно в магнітному полі $-0.5 \leq H \leq 0.5$ кЕ при температурі $T = 77$ К (див. рис. 5.23а). Для зразків із $x = 0.05$ і 0.10 зафіксовано аномальний магнітний гістерезис, який зумовлено односпрямованою обмінною анізотропією «exchange bias» [143], що виникає на межі ФМ матричної структури та площинного АФМ кластера [144, 145]. Утворення АФМ наноструктурних площинних кластерів викликано появою надстехіометричного марганцю у вигляді Mn^{2+} в A -позиції за рахунок наявності в A -підгратці катіонних вакансій [168, 212]. Згідно з правилами Гуденафа-Канаморі [103, 104] іони Mn^{2+} можуть утворювати 90-градусні *катіон-аніон-катіонні* АФМ взаємодії $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Поява аніонних вакансій надає їм площинний характер $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{(a)} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ [37].

На рис. 5.23б наведено польові залежності намагніченості $M(H)$, які отримано методом чисельного інтегрування абсолютних значень диференціальної магнітної сприйнятливості: $M(H) = \oint_H \chi_{ac}(h_{ac}, H) dh_{ac}$. Метод і крок інтегрування ΔH було обрано так, щоб сумарна похибка при інтегруванні по всьому інтервалу $H \in [-500, +500]$ Е не перевищувала похибку експерименту. Характер залежності $M(H)$ свідчить про те, що всі склади $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ відносяться до класу магнітом'яких матеріалів.

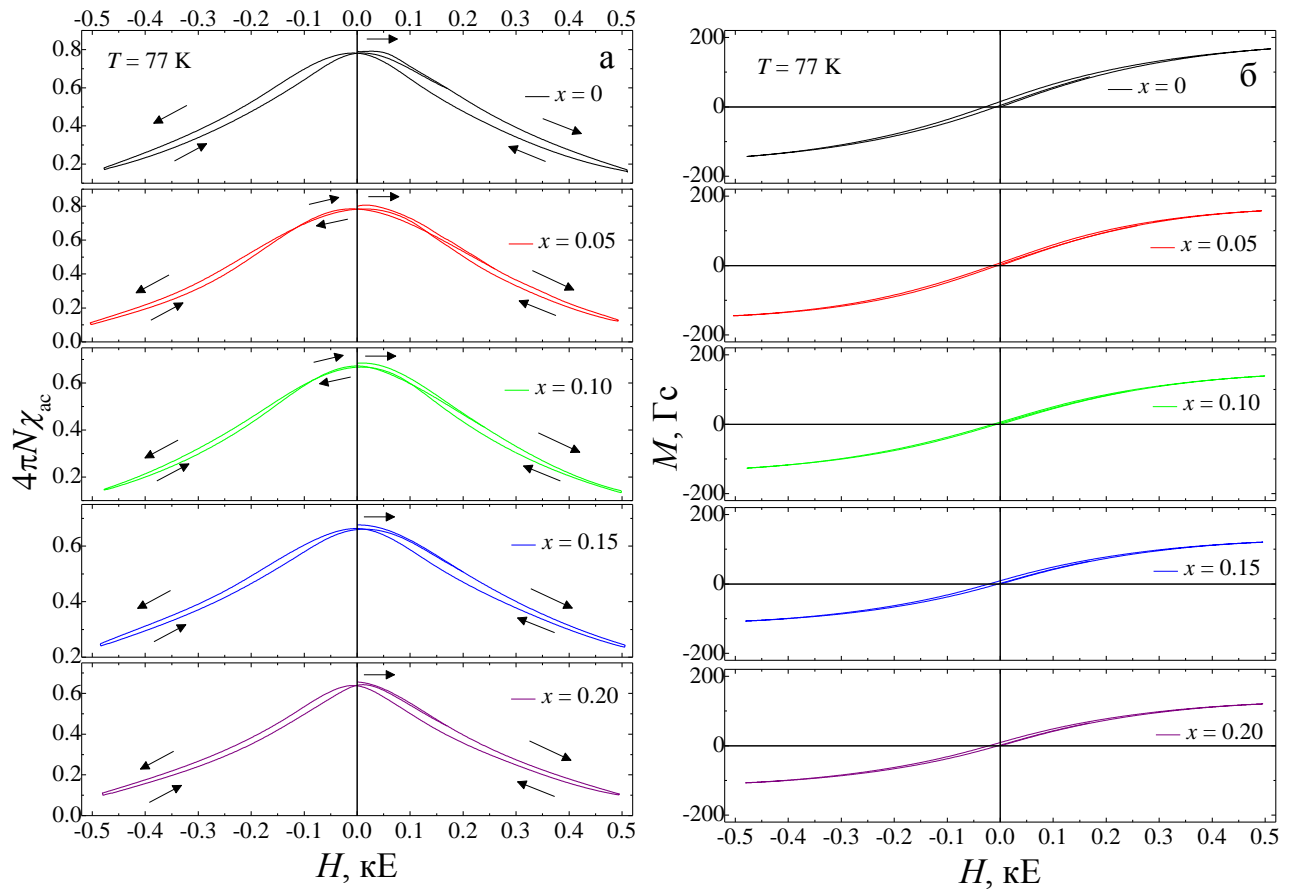


Рис. 5.23. Польові залежності абсолютної диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(H)$ (а) та намагніченості $M(H)$ (б) кераміки

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ при $T = 77 \text{ K}$.

На рис. 5.24 наведено експериментально побудовану ФД, яка є узагальненим результатом встановленого взаємозв'язку між складом, структурою, її дефектністю, фазовими переходами та магнітотранспортними властивостями МР кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$. На основі аналізу ФД можна стверджувати, що при заміщенні марганцю іонами Ni^{2+} простежено зменшення температур T_{ms} , T_C , T_C^{onset} і T^* , а також частки ФМ фази, що зумовлено збільшенням дефектності структури зі зміною співвідношення $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. У температурному діапазоні $\Delta T_C = [T_C, T_C^{\text{onset}}]$ спостережено мезоскопічне ФР на співіснуючі ФМ області та АФМ або ПМ ділянки з напівпровідниковим типом провідності.

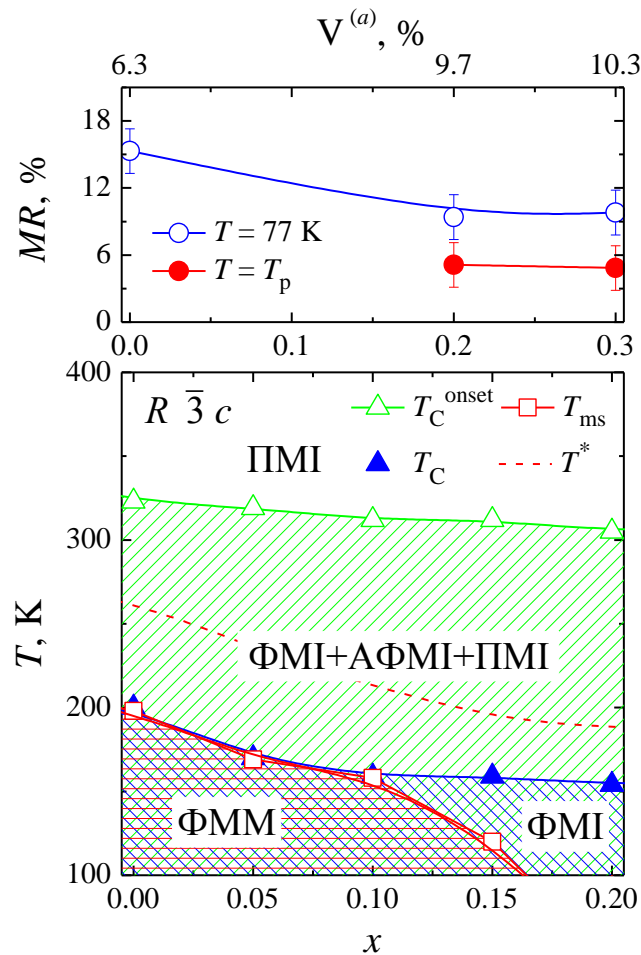


Рис. 5.24. Фазова діаграма магнітного та провідного станів кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (T_C^{onset} – температура виникнення феромагнітних кореляцій, T_C – температура Кюрі, T_{ms} – температура фазового переходу «метал-напівпровідник», T^* – температура максимальної магнітної неоднорідності, ФММ – феромагнітна металева фаза, ФМІ, АФМІ та ПМІ – феро-, антиферо- і парамагнітна ізолююча фази).

Окрему увагу слід звернути на встановлення кореляції між заміщуючим $3d$ -елементом перехідного металу та функціональними властивостями Ві-вміщуючих РЗ манганітів $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ із $B = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ і Ni . Порівняльний аналіз рентгеноструктурних, термогравіметричних, йодометричного титрування, магнітних, резистивних, МР і діелектричних результатів показав, що зі зростанням порядкового номера $3d$ -елементу спостережено збільшення питомого опору $\rho(T)$ (див. рис. 5.25а), зменшення температур фазових переходів T_{ms} і T_C

(див. рис. 5.25), зменшення частки ФМ фази (див. рис. 5.25б), збільшення розміру кристалітів d від 1 мкм ($B = \text{Mn}$) до 2 – 2.5 мкм ($B = \text{Cr, Fe, Co, Ni}$), а також збільшення дефектності структури $V^{(a)}$ для складів із $x = 0.3$ від $V^{(a)} = 6.3\%$ ($B = \text{Mn}$) до 7.3% ($B = \text{Cr}$), 8.3% ($B = \text{Fe}$), 8.7% ($B = \text{Co}$) і 10.3% ($B = \text{Ni}$). Необхідно відзначити, що найбільш високими значеннями МР ефекту $MR(T = T_p) = 13.3\%$ і $MR(77\text{ К}) = 17.2\%$ мають склади з Fe ($x = 0.05$) і Cr ($x = 0.15$) відповідно. Найбільш сильний вплив на зміну магнітотранспортних властивостей надають іони заліза, для яких константа електрон-фононої взаємодії приймає максимальні значення $\gamma_{\text{ph}} = 7.7$ ($B = \text{Fe}, x = 0.3$).

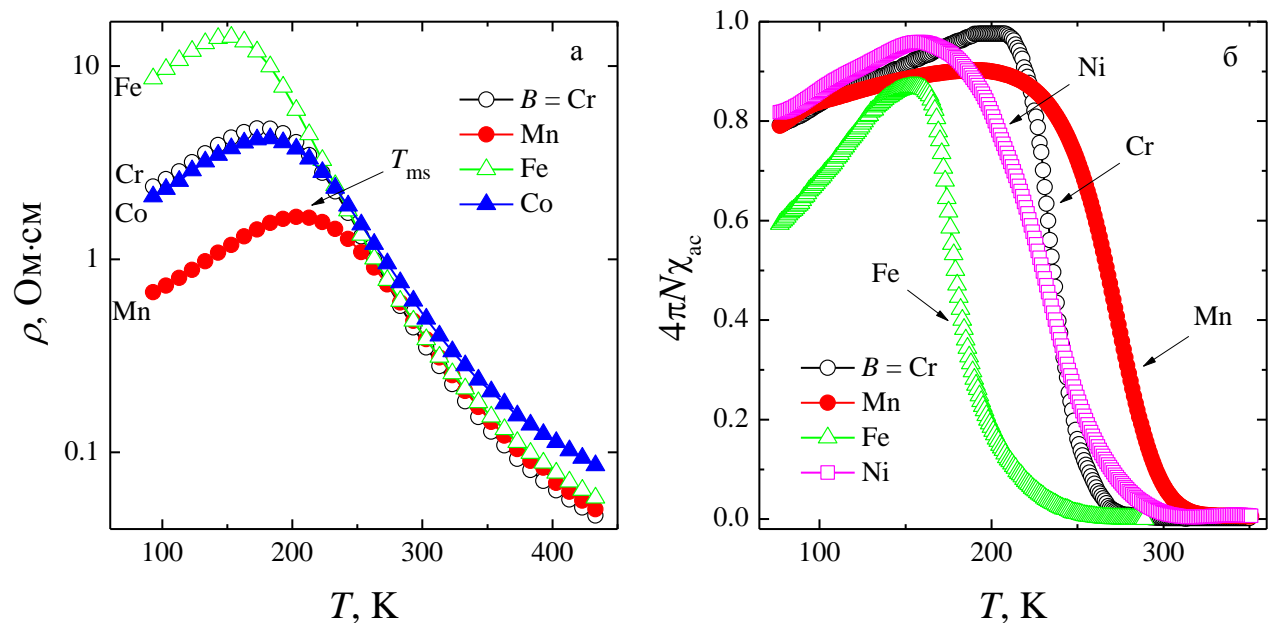
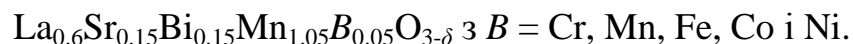


Рис. 5.25. Порівняльний аналіз температурних залежностей питомого опору $\rho(T)$

(а) та диференціальної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$ (б) кераміки



5.6. Висновки до п'ятого розділу

На основі аналізу результатів рентгеноструктурних, термогравіметричних, йодометричного титрування, мікроструктурних, резистивних, діелектричних, магнітних і магніторезистивних досліджень кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ із заміщенням марганцю $3d$ -іонами перехідних металів $B = \text{Cr, Fe, Co і Ni}$ отримано результати та зроблено висновки.

1. Встановлено, що нестехіометричний склад рідкісноземельного манганіту з оптимальною концентрацією іонів вісмуту $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ володіє найбільшими значеннями намагніченості та магніторезистивного ефекту при температурі близької до температури Кюрі.

2. На основі аналізу експериментальних даних визначено молярні формули реальної дефектної перовскітової структури Ві-вміщуючих рідкісноземельних манганітів $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ із $B = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ і Ni . Встановлено, що реальна структура є дефектною та містить точкові дефекти вакансійного типу – катіонні $V^{(c)}$ та аніонні $V^{(a)}$ вакансії, концентрації яких залежать від типу заміщуючого $3d$ -іона.

3. Для всіх складів зі зростанням x простежено збільшення питомого опору ρ і відсутність фазового переходу «метал-напівпровідник» для $x \geq 0.2$, що обумовлено ослабленням подвійного обміну $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ точковими дефектами вакансійного типу та домішкою $3d$ -іонів. У наближенні моделі полярону малого радіуса визначено константу електрон-фононої взаємодії. Встановлено, що сильна фононна взаємодія ($\gamma_{\text{ph}} > 4$) призводить до часткової локалізації e_g -електронів марганцю Mn^{3+} . Найбільш сильний вплив на зміну магнітотранспортних властивостей надають іони заліза, для яких константа електрон-фононої взаємодії приймає максимальні значення.

4. Побудовано експериментальну фазову діаграму магнітного та провідного станів Ві-вміщуючих рідкісноземельних манганітів, що дозволяє отримувати склад манганіту з контрольованою дефектністю структури та заданими функціональними властивостями. Встановлено, що зі зростанням концентрації x спостерігається зменшення температур фазових переходів, частки феромагнітної фази та величини магніторезистивного ефекту, а також збільшення температурного діапазону магнітного фазового розшарування, що пов'язано з наявністю точкових дефектів у структурі перовскіту та антиферомагнітними взаємодіями $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ і $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі експериментально досліджено структуру, її дефектність, фазові переходи, магнітні, резистивні, магніторезистивні, магніторезонансні та діелектричні властивості нестехіометричних складів рідкісноземельних перовскітів із ізовалентним заміщенням А-катиона, із неізовалентним заміщенням А-катиона та із заміщенням надстехіометричного марганцю 3d-іонами перехідних металів. Основні результати дисертації сформульовані та представлені у наступних висновках:

1. Встановлено вплив дефектності структури на формування магнітних, транспортних, магніторезонансних, магніторезистивних і діелектричних властивостей рідкісноземельних манганітів зі структурою перовскіту та на основі експериментальних даних визначено молярні формули дефектної структури.
2. Показано, що зменшення температур фазових переходів у рідкісноземельних манганітах при ізовалентному заміщенні А-катиону іоном із ряду лантаноїдів $Ln = La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}$ і Eu^{3+} обумовлено збільшенням дефектності структури в результаті не тільки підвищення температури відпалу, а й зменшення розміру іону Ln .
3. Вперше встановлено, що реальна перовскітова структура мультифероїка $Bi_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ є дефектною, містить катіонні та аніонні вакансії, а також різновалентні іони заліза Fe^{2+} та Fe^{3+} . Удосконалено експрес-методику отримання однофазних Ві-вміщуючих перовскітів із високими значеннями діелектричної проникності.
4. Вперше виявлено, що поліпшення магнітних і провідних властивостей у рідкісноземельних манганітах із надстехіометричним марганцем при неізовалентному заміщенні А-катиону одновалентними іонами Ag^+ та K^+ обмежено діапазоном концентрацій до 20% і при подальшому заміщенні А-катиону незначні зміни магнітотранспортних властивостей обумовлено зміною дефектності структури.

5. Показано, що покращення магнітотранспортних властивостей і збільшення відносної діелектричної проникності в НВЧ діапазоні у рідкісноземельних манганітах із надстехіометричним марганцем обумовлено зменшенням концентрації катіонних вакансій у *B*-позиціях і збільшенням концентрації іонів Mn^{2+} в *A*-позиціях.
6. Вперше встановлено, що у Ві-вміщуючих рідкісноземельних манганітах $La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1-x}B_xO_{3-\delta}$ при заміщенні надстехіометричного марганцю *3d*-іонами *B* = Cr, Fe, Co, Ni відбувається зниження температур фазових переходів, збільшення питомого опору, зменшення магніторезистивного ефекту та розширення температурного діапазону магнітного фазового розшарування. Найбільш сильний вплив на зміну магнітотранспортних властивостей мають іони заліза, для яких константа електрон-фононої взаємодії набуває максимальних значень.
7. На основі аналізу експериментальних даних побудовані фазові діаграми Ві-вміщуючих рідкісноземельних манганітів зі структурою перовскіту, що дозволяють встановлювати склад манганіту з контрольованою дефектністю структури та заданими функціональними властивостями.

На завершення висловлюю свою повагу та щире вдячність Вчителів з великої літери як у науці, так і в житті – моєму науковому керівнику доктору фізико-математичних наук, старшому науковому співробітнику Пащенко Олексію Валентиновичу за його вагомий внесок у мій науковий розвиток, розкриття внутрішнього потенціалу та просто за його добре особистісне ставлення.

Я вдячний своїм батькам – улюбленим мамі, татові і бабусі, що дали мені належне виховання, піклувалися та постійно підтримували.

Дякую всім співавторам і співробітникам із ДонФТІ, особливо к.ф.-м.н. Прокопенку В.К. і чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Левченку Г.Г. за плідну співпрацю та зроблений внесок у мою дисертацію.

Окреме спасибі моїм друзям за їхню допомогу та віру в мене.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Tilley R. J. D. *Perovskites: Structure-Property Relationships* / R. J. D. Tilley. – UK: John Wiley & Sons, 2016. – P. 328.
2. Opel M. Spintronic oxides grown by laser-MBE / M. Opel // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 45. – P. 033001.
3. Coey J. M. D. Mixed-valence manganites / J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar // *Adv. Phys.* – 1999. – Vol. 48, № 2. – P. 167–293.
4. Goodenough J. B. Rare-earth manganese perovskites / J. B. Goodenough // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* – 2003. – Vol. 33. – P. 249–351.
5. Влияние сверхстехиометрического марганца и температуры спекания на дефектность структуры и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, Ю. Ф. Ревенко и др.] // *Металлоф. новейшие технол.* – 2010. – Т. 32, № 4. – С. 487–505.
6. Влияние сверхстехиометрического марганца на структуру, транспортные, магнитные и магниторезистивные свойства манганит-лантановых перовскитов $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ / [В. П. Пащенко, А. В. Пащенко, В. К. Прокопенко и др.] // *ЖТФ.* – 2012. – Т. 82, № 11. – С. 43–48.
7. Пятаков А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // *УФН.* – 2012. – Т. 182, № 6. – С. 593–620.
8. Synthesis and properties of multiferroic BiFeO_3 ceramics / [Q. Jiang, C. Nan, Y. Wang et al.] // *J. Electroceram.* – 2008. – Vol. 21. – P. 690–693.
9. Barik S. K. Effect of Bi Doping on Magnetoresistance in $\text{La}_{0.7-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / S. K. Barik, R. Mahendiran // *J. Nanoscience and Nanotech.* – 2011. – Vol. 11. – P. 2603–2606.
10. Magnetic properties and magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ manganites / [N. Nedelko, S. Lewinska, A. Pashchenko et al.] // *J. Alloys Comp.* – 2015. – Vol. 640. – P. 433–439.

11. Magnetic phase transitions in the system $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\lambda}$ / I. O. Troyanchuk, O. S. Mantytskaja, H. Szymczak, M. Yu. Shvedun // *Low Temp. Phys.* – 2002. – Vol. 28. – P. 569–573.
12. Мантыцкая О. С. Магнитная фазовая диаграмма манганитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / О. С. Мантыцкая, И. О. Троянчук, А. Н. Чобот // *ФНТ.* – 2004. – Т. 30, № 3. – С. 295–303.
13. Malavasi L. Role of defect chemistry in the properties of perovskite manganites / L. Malavasi // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18. – P. 3295–3308.
14. Alonso J. A. Non-stoichiometry and properties of mixed-valence manganites / J. A. Alonso // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* – 1998. – Vol. 356. – P. 1617–1634.
15. Study of La-deficient $\text{La}_{1-x}\square_x\text{MnO}_{3-\delta}$ perovskites with giant magnetoresistance in the composition $x = 0.2$ / [L. Laroussi, C. Boudaya, E. Dhahri et al.] // *Phase Trans.* – 1999. – Vol. 68. – P. 399–410.
16. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ / [J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai et al.] // *Solid State Ionics.* – 2000. – Vol. 129. – P. 163–177.
17. The effects of vacancies in oxygen sites on physical properties of the lanthanum manganites / K. Guidara, N. Abdelmoula, J. Dhahri, E. Dhahri // *Phase Trans.* – 2000. – Vol. 70. – P. 243–252.
18. Magnetic properties at surface boundary of a half-metallic ferromagnet $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / [J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 81, № 9. – P. 1953–1956.
19. Effect of tolerance factor and local distortion on magnetic properties of the perovskite manganites / [J. P. Zhou, J. T. McDevitt, J. S. Zhou et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 75, № 8. – P. 1146–1148.
20. Influence of A-site cation size on the magnetic and transport properties of $(\text{Nd}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq y \leq 0.42$) / [N. V. Khiem, L. V. Bau, L. H. Son et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – Vol. 262, № 3. – P. 490–495.

21. Magnetic phase diagrams of $L_{1-x}A_xMnO_3$ manganites ($L = Pr, Sm; A = Ca, Sr$) / C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60, № 17. – P. 12191–12199.
22. Magnetic and transport properties of $EuMnO_{3+x}$ Substituted by Ca, Sr and Cr / [I. O. Troyanchuk, N. V. Samsonenko, N. V. Kasper et al.] // *Ions. Phys. Status Solidi A.* – 1997. – Vol. 160, № 1. – P. 190–203.
23. Structural and magnetic phase diagram and room temperature CMR effect of $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ / [L. Pi, M. Hervieu, A. Maignan et al.] // *Solid State Comm.* – 2003. – Vol. 126. – P. 229–234.
24. Das S. Magnetic entropy change in polycrystalline $La_{1-x}K_xMnO_3$ perovskites / S. Das, T. K. Dey // *J. Alloys Compd.* – 2007. – Vol. 440, № 1-2. – P. 30–35.
25. Magnetocaloric properties of $La_{1-x}K_xMnO_3$ manganites / [A. M. Aliev, A. G. Gamzatov, A. B. Batdalov et al.] // *J. Exp. Theor. Phys.* – 2011. – Vol. 112. – P. 460–468.
26. Гамзатов А. Г. Соотношение между магнитосопротивлением и магнитокалорическим эффектом в манганитах $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ / А. Г. Гамзатов, А. Б. Батдалов // *ФТТ.* – 2012. – Т. 54, № 1. – С. 66–69.
27. Tang T. Low-field magnetoresistance of Ag-substituted perovskite-type manganites / T. Tang, C. Tien, B. Y. Hou // *Physica B.* – 2008. – Vol. 403. – P. 2111–2115.
28. Koubaa M. Effect of Ag doping on structural, magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0.65}Ca_{0.35-x}Ag_xMnO_3$ manganites / M. Koubaa, W. Cheikhrouhou-Koubaa, A. Cheikhrouhou // *J. Alloys Compd.* – 2009. – Vol. 473. – P. 5–10.
29. The influence of the sintering temperature on the structural and the magnetic properties of doped manganites: $La_{0.95}Ag_{0.05}MnO_3$ and $La_{0.75}Ag_{0.25}MnO_3$ / [A. E. Irmak, A. Coskun, E. Tasarkuyu et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2010. – Vol. 322. – P. 945–951.
30. Оксидные соединения системы оксид висмута (III) - оксид железа (III). Часть II. Расплавы и термодинамические свойства / [В. М. Денисов,

- Н. В. Белоусова, Л. Т. Денисова и др.] // Журнал Сибирского Федерального Университета, Химия. – 2012. – Т. 5. – С. 261–273.
31. Transition-element doping effects in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ / [K. Ghosh, S. V. Ogale, R. Ramesh et al.] // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – P. 533–537.
32. Дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезонансные и магнитотранспортные свойства керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / [Н. А. Леденев, А. В. Пащенко, В. П. Пащенко и др.] // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 12. – С. 1406–1418.
33. Влияние ионов K^+ и сверхстехиометрического марганца на дефектность структуры, магнитотранспортные и диэлектрические свойства магниторезистивной керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / [Н. А. Леденёв, А. В. Пащенко, В. П. Пащенко и др.] // ФНТ. – 2017. – Т. 43, № 9. – С. 1342–1353.
34. Structure, phase transitions, ^{55}Mn NMR, magnetic and magnetotransport properties of the magnetoresistance $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / [A. V. Pashchenko, V. P. Pashchenko, N. A. Liedienov et al.] // J. Alloys Comp. – 2017. – Vol. 709. – P. 779–788.
35. The role of structural and magnetic inhomogeneities in the formation of magnetotransport properties of the $\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / [A. V. Pashchenko, V. P. Pashchenko, V. K. Prokopenko et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2016. – Vol. 416. – P. 457–465.
36. Структура, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$) / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др.] // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 5. – С. 922–930.
37. Роль дефектности структуры в формировании магнитотранспортных свойств редкоземельных мананитов со структурой перовскита / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др.] // ЖЭТФ. – 2017. – Т. 151, № 1. – С. 116–131.
38. Influence of structure defects on functional properties of magnetoresistance $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ceramics / [A. V. Pashchenko, V. P. Pashchenko, V. K. Prokopenko et al.] // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 70. – P. 218–227.

39. Структурная и магнитная неоднородность, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др.] // ФТТ. – 2014. – Т. 56, № 5. – С. 921–930.
40. Структура, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn , резистивные и магнитные свойства композиционной керамики $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, Ю. Ф. Ревенко и др.] // ФТВД. – 2015. – Т. 25, № 3–4. – С. 60–73.
41. Леденёв Н. А. Влияние магнитной и структурной неоднородностей на формирование спектра ЯМР в магниторезистивной керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.4$) / Н. А. Леденёв, А. С. Мазур // 21-ая международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014», 8 апреля 2014: тезисы доклада. – Москва, 2014. – С. 295–297.
42. Дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезонансные и магнитотранспортные свойства $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др.] // 18-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-18, 5-10 сентября 2015: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2015. – С. 197–200.
43. Наноструктурная кластеризация, фазовые переходы и магниторезистивные свойства магнитоупорядоченного состояния керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др.] // 18-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-18, 10-15 сентября 2015: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2015. – С. 210–214.
44. The influence of bismuth on structural, resistive, magnetic, magnetoresonance and magnetoresistance properties of bismuth-containing $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ manganite with a perovskite structure / [A. V. Pashchenko, V. P. Pashchenko, V. K. Prokopenko et al.] // E-MRS 2015. Fall Meeting, 14th-18th September, 2015: book of abstracts. – Warsaw (Poland), 2015. – P. 10.

45. Structure Imperfection and Dielectric Properties of Single-Phase Multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / [A. V. Pashchenko, D. D. Tatarchuk, N. A. Liedienov et al.] // 2016 IEEE 36th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – 2016. – P. 107–109.
46. Composition, structure and dielectric properties of multifunctional single-phase $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ceramics / [A. Pashchenko, D. Tatarchuk, N. Liedienov et al.] // 5th World Congress on Materials Science and Engineering, June 13-15, 2016: book of abstracts. – Alicante, Spain, 2016. – P. 103.
47. Structural, magnetic, ^{55}Mn NMR and magnetotransport properties of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ composite ceramics / [N. A. Liedienov, A. V. Pashchenko, V. P. Pashchenko et al.] // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2016), 24-27 August 2016: book of abstracts. – Lviv, Ukraine, 2016. – P. 149.
48. Природа магнитного фазового расслоения в редкоземельных манганитах $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ с колоссальным магниторезистивным эффектом / [А. В. Пащенко, В. К. Прокопенко, Ю. Ф. Ревенко и др.] // 19-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-19, 5-10 сентября 2016: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2016. – С. 176–179.
49. Дефектность наноструктуры, фазовые переходы и магниторезистивные свойства допированных манганит лантановых перовскитов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др.] // 19-й Международный симпозиум "Упорядочение в минералах и сплавах" ОМА-19, Ростов-на-Дону – пос. Южный (п. «Южный»), 10-15 сентября 2016 г. Труды симпозиума. – Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. – 2016. Выпуск 19. Том 1. – С. 172–176.
50. Influence superstoichiometric manganese on phase composition, magnetic and dielectric properties of the $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ceramics / [A. V. Pashchenko, D. D. Tatarchuk, N. A. Liedienov et al.] // E-MRS 2016. Fall Meeting. Warsaw University of Technology. – Warsaw (Poland), 19th-22th September, 2016. – Section Z – Functional oxides – synthesis, structure, properties and applications. – P. 28.

51. Дефектность структуры и ее влияние на магнитные и магнитотранспортные свойства магниторезистивной керамики $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, Ю. Ф. Ревенко и др.] // Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. Междунар. науч. конф., (Минск, 22-25 нояб. 2016). В 3 т. Т. 2. / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; ред. колл. Н.М. Олехнович (пред.) [и др.] – Минск : Ковчег, 2016. – С. 198–200.
52. Влияние сверхстехиометрического марганца на структурные, магнитные и диэлектрические свойства наноструктурированных прессовок $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ / [А. В. Пащенко, Д. Д. Татарчук, Н. А. Леденёв и др.] // Наноструктурные материалы-2016 : Беларусь-Россия-Украина : НАНО-2016 : материалы V Междунар. науч. конф., Минск, 22-25 нояб. 2016 г. / ред. совет : П.А. Витязь (пред.) [и др.]. Минск : Беларуская навука, 2016. – С. 311–313.
53. High hydrostatic pressure effect on functional properties of nanopowder $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ compacts with various dispersion / [N. A. Liedienov, A. V. Pashchenko, V. P. Pashchenko et al.] // 2017 IEEE 37th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), April 18-20, 2017: book of abstracts. – Kyiv, Ukraine, 2017. – P. 71–74.
54. Liedienov N. A. Nanostructural clustering in the bulk magnetoresistance $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / N. A. Liedienov, A. V. Pashchenko, V. K. Prokopenko // The International Summer School «Nanotechnology: from fundamental research to innovations», 19-26 August, 2017: book of abstracts. – Lviv, 2017. – P. 63.
55. Nanostructural clustering, structure defects and magnetic properties of the magnetoresistance $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / [N. A. Liedienov, A. V. Pashchenko, V. K. Prokopenko et al.] // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2017), 23-26 August 2017: book of abstracts. – Chernivtsi, 2017. – P. 494.
56. Influence of Annealing Temperature on Defectiveness and Functional Properties of the $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Multiferroics / [A. V. Pashchenko, N. A. Liedienov, V. K. Prokopenko et al.] // 19th International conference-school on advanced materials

and technologies 2017, 27-31 August 2017: book of abstracts. – Palanga, Lithuania, 2017. – P. 93.

57. Влияние железа на дефектность структуры, фазовые переходы, магнитотранспортные и диэлектрические свойства Bi-содержащих редкоземельных манганитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ / [Н. А. Леденёв, А. В. Пащенко, В. П. Пащенко и др.] // 20-й Юбилейный Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-20, 5-10 сентября 2017: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2017. – С. 149–152.

58. Влияние никеля на дефектность структуры, фазовые переходы, магнитотранспортные и диэлектрические свойства Bi-содержащих редкоземельных манганитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ / [Н. А. Леденёв, А. В. Пащенко, В. П. Пащенко и др.] // 20-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-20, 10-15 сентября 2017: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2017. – С. 141–144.

59. Anisotropic magnetization relaxation in ferromagnetic multilayers with variable interlayer exchange coupling / [A. F. Kravets, D. M. Polishchuk, Yu. I. Dzhzherya et al.] // Phys. Rev. B. – 2016. – Vol. 94. – P. 064429.

60. Chawla K. K. Composite materials: science and engineering / K. K. Chawla. – Birmingham : Springer Science & Business Media, 1998. – P. 483.

61. Tuning between negative and positive magnetoresistance in $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_{1-x}(\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4)_x$ composites / X.-H. Li, Y.-H. Huang, Z.-M. Wang, C.-H. Yan // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81. – P. 307–309.

62. Threshold field for runaway instability of bilayer hard type-II superconductor / [O. M. Chumak, V. V. Chabanenko, V. F. Rusakov et al.] // J. Low Temp. Phys. – 2015. – Vol. 179. – P. 75–82.

63. Александров К. С. Иерархия перовскитоподобных кристаллов / К. С. Александров, Б. В. Безносиков // ФТТ. – 1997. – Т. 39, № 5. – С. 785–808.

64. Урусов В.С. Кристаллохимия. Краткий курс. Часть 2. Учебное пособие / В. С. Урусов, Н. Н. Еремин – М: Изд-во Московского университета, 2005. – С. 125.
65. Kassan-Ogly F. A. The Immanent Chaotization of Crystal Structures and the Resulting Diffuse Scattering. II. Crystallochemical Conditions of Perovskite Chaotization / F. A. Kassan-Ogly, V. E. Naish // *Acta Cryst.* – 1986. – Vol. B42. – P. 307–313.
66. Найш В. Е. Модели кристаллических структур фаз допированных манганитов лантана / В. Е. Найш // *ФММ.* – 1998. – Т. 85, № 6. – С. 5–22.
67. Baettig P. First principles study of the multiferroics BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, and BiCrO_3 : Structure, polarization, and magnetic ordering temperature / P. Baettig, C. Ederer, N. A. Spaldin // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 72, № 21. – P. 214105.
68. Локтев В. М. Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов / В. М. Локтев., Ю. Г. Погорелов // *ФНТ.* – 2000. – Т. 26. – С. 231–261.
69. Завадский Э. А. Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках / Э. А. Завадский, В. М. Ищук. – Киев : Наук. думка, 1987. – С. 256.
70. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Cryst. A.* – 1976. – Vol. 32, № 5. – P. 751–767.
71. Database of Ionic Radii [Электронный ресурс] // Hosted by the Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College – Режим доступа до ресурсу: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
72. Selbach S. M. On the Thermodynamic Stability of BiFeO_3 / S. M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Grande // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 169–173.
73. Cao X. Effect of substitution of manganese for iron on the structure and electrical properties of yttrium ferrite / X. Cao, Ch.-S. Kim, H. I. Yoo // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – Vol. 84, № 6. – P. 1265–1272.
74. Рубинчик Я. С. Соединения двойных окислов редкоземельных элементов / Я. С. Рубинчик. – Минск : Наука и техника, 1974. – С. 144.

75. Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study / J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W. J. James // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1971. Vol. 32. – P. 1315–1320.
76. Кугель К. И. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов / К. И. Кугель, Д. И. Хомский // *УФН.* –1982. – Т. 136, № 4. – С. 621–664.
77. Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO₆ octahedra in RMnO₃ perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): a neutron diffraction study / J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, M. T. Fernandez-Diaz // *Inorg. Chem.* – 2000. – Vol. 39, № 5.– P. 917–923.
78. Найш В. Е. Кристаллические и магнитные структуры орторомбических магнетиков. III. Фазовые диаграммы. Зарядовое и орбитальное упорядочение / В. Е. Найш // *Физика металлов и металловедение.* – 2001. – Т. 92, № 5. – С. 16–29.
79. Pressure-Induced Magnetic Transition in Manganite (La_{0.75}Ca_{0.25}MnO₃) / [Y. Ding, D. Haskel, Y.-C. Tseng et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 102. – P. 237201.
80. Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO₃ / [J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57. – P. R3189–R3192.
81. De Souza R. A. Formation and migration of cation defects in the perovskite oxide LaMnO₃ / R. A. De Souza, M. S. Islam, E. Ivers-Tiffée // *J. Mater. Chem.* – 1999. – Vol. 9. – P. 1621–1627.
82. Vogel A. I. A Text Book Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis / A. I. Vogel. – London : Longman, 1978.
83. Trukhanov S. V. Peculiarities of the Magnetic State in the System La_{0.70}Sr_{0.3}MnO_{3-y} (0 < y < 0.25) / S. V. Trukhanov // *J. Exp. and Theor. Phys.* – 2005. – Vol. 100. – P. 95–105.
84. Дефектность структуры, магнитные и транспортные свойства керамических манганитлантановых перовскитов La_{1-x}Me_x²⁺MnO_{3±δ} (Me²⁺ = Ca²⁺ и Sr²⁺) / [В. А. Турченко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др.] // *Металлоф. новейшие технол.* – 2008. – Т. 30. – С. 105–116.

85. Kivilis S. S. Measurement Technique of Density of Liquid and Solid Objects / S. S. Kivilis. – Moscow : Standartgiz, 1959. – P. 191.
86. Horyn R. Synthesis and Crystallochemical Characterization of the $Tb_{1-x}Bi_xSrO_3$ Type Solid Solution / R. Horyn, Z. Bukowski, M. Wołczyrz // J. Solid State Chem. – 1996. – Vol. 122. – P. 321–323.
87. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in $BiFeO_3$ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering / [Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. – P. 1731–1733.
88. A-site deficiency effects on the structural and magnetic properties of $La_{0.7}Sr_{0.3-x}\square_xCoO_3$ cobaltites / A. Ben Amo, M. Koubaa, W. Cheikhrouhou-Koubaa, A. Cheikhrouhou // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 467, № 1-2. – P. 78–82.
89. Van Roosmalen J. A. M. The Defect Chemistry of $LaMnO_{3+\delta}$: 3. The Density of $(La,A)MnO_{3+\delta}$ ($A = Ca, Sr, Ba$) / J. A. M. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke // J. Solid State Chem. – 1994. – Vol. 110, № 1. – P. 106–108.
90. Phases in the Perovskite-Type $LaMnO_{3+\delta}$ Solid Solution and the La_2O_3 - Mn_2O_3 Phase Diagram / [J. A. M. Van Roosmalen, P. Van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke et al.] // J. Solid State Chem. – 1995. – Vol. 114. – P. 516–523.
91. Kuo J. H. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped $LaMnO_3$ nonstoichiometry and defect structure / J. H. Kuo, H. U. Anderson, D. M. Sparlin // J. Solid State Chem. – 1989. – Vol. 83. – P. 52–60.
92. Van Roosmalen J. A. M. A new defect model to describe the oxygen deficiency in perovskite-type oxides / J. A. M. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke // J. Solid State Chem. – 1991. – Vol. 93. – P. 212–219.
93. Effects of the oxygen nonstoichiometry on the physical properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ manganites ($0 \leq \delta \leq 0.15$) / [N. Abdelmoula, K. Guidara, A. Cheikh-Rouhou et al.] // J. Solid State Chem. – 2000. – Vol. 151, № 1. – P. 139–144.
94. Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic $BiFeO_3$ / [A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter et al.] // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – P. 093903.

95. Influence of controlled oxygen vacancies on the magnetotransport and magnetostructural phenomena in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-d}$ single crystals / [A. M. De Le'ón-Guevara, P. Berthet, J. Berthon et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 56. – P. 6031–6035.
96. Влияние состава и температуры спекания на дефектность структуры, фазовые переходы и свойства магниторезистивной керамики легированных стронцием манганит-лантановых перовскитов / [В. А. Турченко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др.] // *Порошковая металлургия.* – 2006. – № 9/10. – С. 35–44.
97. Topfer J. LaMnO_{3+d} Revisited / J. Topfer, J. V. Goodenough // *J. Solid State Chem.* – 1997. – Vol. 130. – P. 117–128.
98. Пащенко А. В. Влияние сверхстехиометрического марганца на структуру и магниторезистивные свойства манганитперовскитов $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ / А. В. Пащенко // *ФТВД.* – 2010. – Т. 20, № 2. – С. 42–51.
99. Jonker G. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / G. H. Jonker, J. H. Van Santen // *Physica.* – 1950. – Vol. 16. – P. 337–349.
100. Wollan E. O. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ / E. O. Wollan, W. C. Koehler // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 100. – P. 545–563.
101. Zener C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / C. Zener // *Phys. Rev.* – 1951. – Vol. 82. – P. 403–405.
102. Изюмов Ю. А. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов / Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрыбин // *УФН.* – 2001. – Т. 171, № 2. – С. 121–148.
103. Goodenough J. V. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ / J. V. Goodenough // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 100, № 2. – P. 564–573.
104. Kanamori J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals / J. Kanamori // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1959. – Vol. 10. – P. 87–98.

105. Millis A. J. Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. J. Millis, P. B. Littlewood, B. I. Shraiman // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – Vol. 74. – P. 5144–5147.
106. Каган М. Ю. Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах // М. Ю. Каган, К. И. Кугель // *УФН.* – 2001. – Т. 171, № 6. – С. 577–596.
107. Anderson P. W. Considerations on Double Exchange / P. W. Anderson, H. Hasegawa // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 100. – P. 675–681.
108. De Gennes P.-G. Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals / P.-G. De Gennes // *Phys. Rev.* – 1960. – Vol. 118. – P. 141–154.
109. Siwach P. K. Low field magnetotransport in manganites / P. K. Siwach, H. K. Singh, O. N. Srivastava // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2008. – Vol. 20. – P. 273201.
110. Giant oxygen isotope shift in the magnetoresistive perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+y}$ / G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller, K. A. Muller // *Nature.* – 1996. – Vol. 381. – P. 676.
111. Millis A. J. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. J. Millis, B. I. Shraiman, R. Mueller // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 175–178.
112. Millis A. J. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites / A. J. Millis // *Nature.* – 1998. – Vol. 392 – P. 147–150.
113. Edwards D. M. Ferromagnetism and electron-phonon coupling in the manganites / D. M. Edwards // *Adv. Phys.* – 2002. – Vol. 51, № 5. – P. 1259–1318.
114. Метфессель З. Магнитные полупроводники / З. Метфессель, Маттис Д. – М. : Мир, 1972. – С. 405.
115. Криворучко В. Н. Фаза Гриффитса, магнитные и транспортные свойства допированных манганитов / В. Н. Криворучко, М. А. Марченко // *ЖЭТФ.* – 2012. – Т. 142, № 1 (7). – С. 138–150.
116. Mott N. F. Electronics process in non crystalline materials / N. F. Mott, E. A. Davis. – Oxford : Clarendon Press, 2012. – P. 608.

117. Holstein T. Studies of polaron motion: Part II. The “small” polaron / T. Holstein // *Ann. Phys.* – 1959. – Vol. 8. – P. 343–389.
118. Enhanced low-field magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ compounds by annealing process / A. M. Ahmed, M. A. Abedellateef, H. A. Abd El-Ghanny, A. Abd El Mo'ez Mohamed // *Phys. Status Solidi A.* – 2015. – Vol. 212. – P. 623–631.
119. Magnetotransport properties of alkali metal doped La–Ca–Mn–O system under pulsed magnetic field: Decrease of small polaron coupling constant and melting of polarons in the high temperature phase / [S. Bhattacharya, S. Pal, A. Banerjee et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 119. – P. 3972–3982.
120. Шкловский Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. – М. : Наука, 1979. – С. 416 с.
121. Venkataiah G. Electrical behavior of sol–gel prepared $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganite system / G. Venkataiah, P. V. Reddy // *J. Magn. Magn. Matter.* – 2005. – Vol. 285. – P. 343–352.
122. Поплавко Ю. М. Мікрохвильова діелектрична спектроскопія / Ю. М. Поплавко, В. І. Молчанов, В. А. Казміренко. – Київ : НТУУ "КПІ", 2011. – С. 304.
123. Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов / Б. М. Тареев. – Москва: Энергоиздат, 1982. – С. 320.
124. Badr A. M. Impacts of Temperature and Frequency on the Dielectric Properties for Insight into the Nature of the Charge Transports in the Tl_2S Layered Single Crystals / A. M. Badr, H. A. Elshaikh, I. M. Ashraf // *J. Mod. Phys.* – 2011. – Vol. 2. – P. 12–25.
125. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков / Ю. М. Поплавко. – Киев : Вища школа, 1980. – С. 400.
126. Jonscher A. K. Dielectric Relaxation in Solids / A. K. Jonscher. – London : Chelsea Dielectric Press, 1983. – P. 380.
127. Mackeviciute R. Dielectric properties of diammonium hypodiphosphate $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ (ADhP) / R. Mackeviciute, J. Banys, P. Szklarz // *Conference on Application of Polar Dielectrics.* – 2014. – P. 130.

128. Cohn J. L. Low-temperature permittivity of insulating perovskite manganites / J. L. Cohn, M. Peterca, J. J. Neumeier // *J. Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – P. 214433.
129. Origin of apparent colossal dielectric constants / [P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66. – P. 052105.
130. Doping dependence of polaron hopping energies in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) / K. P. Neupane, J. L. Cohn, H. Terashita, J. J. Neumeier // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. – P. 144428.
131. Arima T. Optical Study of Electronic Structure in Perovskite-Type RMO_3 ($\text{R} = \text{La, Y}$; $\text{M} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) / T. Arima, Y. Tokura // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1995. – Vol. 64. – P. 2488–2501.
132. Radiative and Optical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) in the Vicinity of Metal–Insulator Transition Temperatures from 173 to 413K / K. Shimazaki, S. Tachikawa, A. Ohnishi, Y. Nagasaka // *Intern. J. Thermophys.* – 2001. – Vol. 22. – P. 1549–1561.
133. Dielectric anomaly at T_N in LaMnO_3 as a signature of coupling between spin and orbital degrees of freedom / P. Mondal, D. Bhattacharya, P. Choudhury, P. Mandal // *J. Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – P. 172403.
134. Magnetic susceptibility, phonons and dielectric constant of single crystalline BiFeO_3 / [J. Lu, M. Schmidt, P. Lunkenheimer et al.] // *J. Phys. Conference Series.* – 2010. – Vol. 200. – P. 012106.
135. Effect of La^{3+} substitution on the phase transitions, microstructure and electrical properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ceramics / [Q. Zhang, X. Zhu, Y. Xu et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2013. Vol. 546. – P. 57–62.
136. Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic BiFeO_3 ceramics / [S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov et al.] // *J. Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 75. – P. 024403.
137. Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in BiFeO_3 films grown by pulsed laser deposition / [Y. W. Li, Z. G. Hu, F. Y. Yue et al.] // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 41. – P. 215403.

138. On the room temperature multiferroic BiFeO_3 : magnetic, dielectric and thermal properties. *Eur. Phys J. B.* / [J. Lu, A. Günther, F. Schrettle et al.] // *Eur. Phys. J. B.* – 2010. – Vol. 75. – P. 451–460.
139. Dagotto E. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation / E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo // *Phys. Rep.* – 2001. – Vol. 344, № 1–3. – P. 1–153.
140. Нагаев Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением / Э. Л. Нагаев // *УФН.* – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 833–858.
141. Dagotto E. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: the physics of manganites and related compounds / E. Dagotto. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. – P. 459.
142. Горьков Л. П. Решеточные и магнитные эффекты в легированных манганитах / Л. П. Горьков // *УФН.* – 1998. – Т. 168. – С. 665–671.
143. Вонсовский С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – С. 1032.
144. Meiklejohn W. H. New magnetic anisotropy / W. H. Meiklejohn, C. P. Bean // *Phys. Rev.* – 1956. – Vol. 102, № 5. – P. 1413–1414.
145. Correlation between Exchange Bias and Pinned Interfacial Spins / [H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91. – P. 017203.
146. Мицек А. И. Реальные кристаллы с магнитным порядком / А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь. – Киев : Наукова думка, 1978. – С. 296.
147. Белов К. П. Эффекты однонаправленной обменной анизотропии в ферритах / К. П. Белов // *УФН.* – 1999. – Т. 169, № 7. – С. 797–804.
148. Niebieskikwiat D. Intrinsic interface exchange coupling of ferromagnetic nanodomains in a charge ordered manganite / D. Niebieskikwiat, M. B. Salamon // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 72. – P. 174422.
149. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites / M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S.-W. Cheong // *Nature.* – 1999. – Vol. 399. – P. 560–563.

150. Neutron and magnetic studies of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x < 0.7$): A homogeneous charge-ordered system / [T. F. Creel, J. Yang, S. K. Malik et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2016. – Vol. 93. – P. 085116.
151. Crystal chemistry and domain structure of rare-earth doped BiFeO_3 ceramics / [S. Karimi, I. M. Reaney, Y. Han et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2009. – Vol. 44. – P. 5102–5112.
152. Левин В. Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов: Учебное пособие / В. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк – М. : *Металлургия*, 1979 – С. 472.
153. Maitre A. Experimental study of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ pseudo-binary system / A. Maitre, M. François, J. C. Gachon // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2004. – Vol. 25, № 1. – P. 59–67.
154. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO_3 / [M. S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peiteado et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2011. – Vol. 31, № 16. – P. 3047–3053.
155. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering / [Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84, № 10. – P. 1731–1733.
156. Kumar M. Rapid liquid phase sintered Mn doped BiFeO_3 ceramics with enhanced polarization and weak magnetization / M. Kumar, K. L. Yadav // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91, № 24. – P. 242901.
157. Hubbard C. R. RIR - Measurement and Use in Quantitative XRD / C. R. Hubbard, R. L. Snyder // *Powder Diffr.* – 1988. – Vol. 3, № 2. – P. 74–77.
158. Захарчук Н. Ф. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода / Н. Ф. Захарчук, Т. П. Федина, Н. С. Борисова // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* – 1991. – Т. 4, № 7. – С. 1391–1399.
159. Семенов М. В. Низкочастотный дифференциальный магнитометр / М. В. Семенов // *Измерительная техника.* – 1975. – Т. 5. – С. 59–61.

160. Ахиезер А. И. Спиновые волны / А. И. Ахиезер, В. Г. Барьяхтар, С. В. Пелетминский. – М.: Наука, 1967. – С. 368.
161. Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений / Г. С. Кринчик. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – С. 367.
162. Foner S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer / S. Foner // *Rev. Sci. Instr.* – 1959. – Vol. 30, № 7. – P. 548–557.
163. Graham C. D. Iron and Nickel as Magnetization standards / C. D. Graham // *J. Appl. Phys.* – 1982. – Vol. 53, № 3. – P. 2032–2034.
164. Лундин А. Г. Ядерный магнитный резонанс в конденсированных средах / А. Г. Лундин, В. Е. Зорин // *УФН.* – 2007. – Т. 177. – С. 1107–1132.
165. Fuller G. H. Nuclear spins and moments / G. H. Fuller // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1976. – Vol. 5, № 4. – P. 835–1092.
166. Туров Е. А. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках / Е. А. Туров, М. П. Петров. – М.: Наука, 1969. – С. 260.
167. Kubo T. ^{55}Mn Nuclear Magnetic Resonance of the Mn^{3+} Ion Located at the B-Site in Manganese Ferrite Single Crystal-Anisotropic Hyperfine Field Due to the Local Jahn-Teller Distortion / T. Kubo, A. Hirai, H. Abe // *J. Phys. Society of Japan.* – 1969. – Vol. 26. – P. 1094–1109.
168. Effect of strontium deficiency on the transport and magnetic properties of $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / [D. Abou-Ras, W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – Vol. 233, № 3. – P. 147–154.
169. Дефектность кластеризованной перовскитовой структуры, фазовые переходы и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0 - 0.3$) // [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др.] // *ФТТ.* – 2012. – Т. 54, № 4. – С. 720–729.
170. Microwave Dielectric Measurement Methods on the Base of the Composite Dielectric Resonator / D. D. Tatarchuk, V. I. Molchanov, V. M. Pashkov, A. S. Franchuk // 2015 IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology ELNANO-2015, April 21-24, 2015 Kyiv, Ukraine. – Kyiv : “Kyiv Polytecnic Institute”, 2015. – P. 231–234.

171. СВЧ методы измерения параметров диэлектрических материалов на основе составного диэлектрического резонатора / [Ю. В. Диденко, В. И. Молчанов, В. М. Пашков и др.] // *Электроника и связь*. – 2014. – Т. 19, № 6(83). – С. 14–20.
172. Taflove A. Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method / A. Taflove, S. C. Hagness. – London : Artech House Inc. Boston, 2000. – P. 852.
173. Минаков С. А. Четырехзондовый метод измерения сопротивления полупроводников / С. А. Минаков, С. А. Акулинин // *Прогрессивные технологии и оборудование в электронике и машиностроении*. – 2011. – С. 21–25.
174. Чижиков А. Е. Численный анализ локальности четырехзондового метода измерения удельного сопротивления / А. Е. Чижиков, С. Б. Ильичев // *Вестник РГРТУ*. – 2008. – Т. 24, № 2. – С. 1–7.
175. Дефектность наноструктуры, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ / [А. В. Пащенко, А. А. Шемяков, В. П. Пащенко и др.] // *ФТТ*. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 1127–1135.
176. Mott N. F. Electrons in disordered structures / N. F. Mott // *Adv. Phys.* – 2001. – Vol. 50, № 7. – P. 865–945.
177. Savosta M. M. Two-Phase Character of Metallic Ferromagnetism in Manganites / M. M. Savosta, P. Novak // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 87, № 13. – P. 137204.
178. Килиптари И. Г. Влияние неоднородности времени поперечной релаксации на сигналы ядерного спинового эха в ферромагнетиках / И. Г. Килиптари // *ФТТ*. – 1993. – Т. 35, № 5. – С. 1232–1241.
179. 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, M. A. Lopez-Quintela // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 86, № 7. – P. 3881–3884.
180. Tunneling magnetoresistance of phase-separated manganites / [А. О. Sboychakov, А. L. Rakhmanov, К. I. Kugel et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – Vol. 258–259. – P. 296–299.

181. Eun-Ok C. Crystal Chemistry of Layered Manganites $\text{Ln}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ / C. Eun-Ok, K. Young-Uk, H. H. Nam // Bull. Korean Chem. Soc. – 2000. – Vol. 21, № 2. – P. 259–263.
182. Structure, phase transitions, ^{55}Mn NMR, ^{57}Fe Mossbauer studies and magnetoresistive properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ / [A. V. Pashchenko, V. P. Pashchenko, Yu. F. Revenko et al.] // J. Magn. Mater. – 2014. – Vol. 369. – P. 122–126.
183. Huebner J. S. The oxygen fugacity-temperature relationships of manganese oxide and nickel oxide buffers / J. S. Huebner, M. Sato // American Mineralogist. – 1970. – Vol. 55. – P. 934–952.
184. Влияние Co на структурную и магнитную неоднородности, фазовые переходы и магниторезистивные свойства $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0 - 0.3$) / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, А. А. Шемяков и др.] // ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 7. – С. 1257–1262.
185. Структура, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, А. Г. Сильчева и др.] // ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 2. – С. 289–294.
186. Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия / В. С. Урусов. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – С. 275.
187. Структурная и магнитная неоднородность, фазовые переходы, магниторезонансные и магниторезистивные свойства $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.6$) / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др.] // ФТТ. – 2013. – Т. 55, № 3. – С. 440–447.
188. Metal-insulator transition and the $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ valence shift in $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ / [J. Hejtmánek, E. Santava, K. Knížek et al.] // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82, № 16. – P. 165107.
189. Donald S. M. Survey of the Spectra of the Divalent Rare-Earth Ions in Cubic Crystals / S. M. Donald, K. Zoltan // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 39. – P. 3251.
190. Salamon M. B. The physics of manganites: Structure and transport / M. B. Salamon, M. Jaime // Rev. Mod. Phys. – 2001. – Vol. 73, № 3. – P. 583–628.

191. Криворучко В. Н. Фаза Гриффитса и переход металл–диэлектрик в замещенных манганитах / В. Н. Криворучко // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 7. – С. 756–774.
192. Takanashi K. A novel hysteresis loop and indirect exchange coupling in Co/Pt/Gd/Pt multilayer films / K. Takanashi, H. Kurokawa, H. Fujimori // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 63, № 11. – P. 1585–1587.
193. Добровицкий В. В. Гигантское магнетосопротивление, спин-переориентационные переходы и макроскопические квантовые явления в магнитных наноструктурах / В. В. Добровицкий, А. К. Звездин, А. Ф. Попков // УФН. – 1996. – Т. 166, № 4. – С. 439–447.
194. Аномальный гистерезис в магниторезистивных керамических и пленочных образцах $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) / [В. Т. Довгий, А. И. Линник, В. П. Пащенко и др.] // ФНТ. – 2003. – Т. 29, № 4. – С. 380–386.
195. Correlation between Exchange Bias and Pinned Interfacial Spins / [H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 91. – P. 017203.
196. Наноструктурная кластеризация в твердых растворах $(\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ / [З. А. Самойленко, Н. Н. Ивахненко, А. В. Пащенко и др.] // Неорган. матер. – 2011. – Т. 47, № 9. – С. 1122–1127.
197. Структурная и магнитная неоднородность, ЯМР ^{55}Mn и ^{139}La в магниторезистивной керамике $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3 \rightarrow \text{La}_{0,7-x}\text{Ba}_{0,3-x}\text{MnO}_3 + 0,5x\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ / [В. П. Пащенко, А. А. Шемяков, М. М. Савоста и др.] // ФНТ. – 2003. – Т. 29, № 11. – С. 1200–1208.
198. Дефектность структуры, фазовые переходы и свойства магниторезистивной керамики и пленки $\text{La}_{0,66}\text{Mn}_{1,23}\text{V}^{(c)}_{0,11}\text{O}_{2-2,84}\text{V}^{(a)}_{0,16}$ / [В. П. Пащенко, G. Kakazei, А. А. Шемяков и др.] // ФНТ. – 2004. – Т. 30, № 4. – С. 403–410.
199. Boutinaud P. Revisiting the Spectroscopy of the Bi^{3+} Ion in Oxide Compounds / P. Boutinaud // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52, № 10. – P. 6028–6038.
200. Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей / [М. Т. Варшавский, В. П. Пащенко, А. Н. Мень и др.]. – М.: Наука, 1988. – С. 244.

201. Cole K. S. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. / Cole K. S., Cole R. H. // *J. Chem. Phys.* – 1941. – Vol. 9. – P. 341–351.
202. Davidson D. W. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and nPropanol. / Davidson D. W., Cole R. H. // *J. Chem. Phys.* – 1951. – Vol. 19, P. 1484–1490.
203. Majhi K. Extreme values of relative permittivity and dielectric relaxation in $\text{Sr}_2\text{SbMnO}_6$ ceramics / Majhi K., Prakash B. S., Varma K. B. R. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. – Vol. 40. – P. 7128–7135.
204. Макоед И. И. Диэлектрические спектры и механизмы диэлектрической поляризации поликристаллического BiFeO_3 / Макоед И. И., Данилькевич М. И. // *Известия РАН: Неорг. матер.* 1998. – Т. 34, №7. – С. 883.
205. Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite / [Cheng Z. X., Li A. H., Wang X. L. et al.] // *J. Appl. Phys.* 2008. – Vol. 103. – P. 07E507.
206. Magnetocaloric properties of Ag-substituted perovskite-type manganites / [T. Tang, K. M. Gu, Q. Q. Cao et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2000. – Vol. 222. – P. 110–114.
207. Groat L. A. The crystal structure of argentojarosite, $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ / L. A. Groat, J. L. Jambor, B. C. Pemberton // *Can. Mineral.* – 2003. – Vol. 41, № 4. – P. 921–928.
208. Battabyal M. Electrical conductivity in $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ pellets between 10 and 350 K / M. Battabyal, T. K. Dey // *Physica B.* – 2005. – Vol. 367. – P. 40–47.
209. Микроскопическое фазовое расслоение в монокристалле $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ по данным ЯМР ^{139}La , ^{55}Mn и магнитной восприимчивости / [К. Н. Михалев, С. А. Лекомцев, А. П. Геращенко и др.] // *Письма в ЖЭТФ.* – 2000. – Т. 72, № 12. – С. 867–871.
210. Local peculiarities of the inhomogeneous magnetic state in LaMnO_3 with deviations from stoichiometry as determined from ^{139}La and ^{55}Mn NMR data /

[K. N. Mikhalev, S. A. Lekomtsev, A. P. Gerashchenko et al.] // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2002. – Vol. 93. – P. 322–330.

211. Белоус А. Г. Высокодобротные сверхвысокочастотные диэлектрики / А. Г. Белоус. – Киев: Наукова Думка, 2016. – С. 216.

212. Pollert E. Study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ perovskites / E. Pollert, Z. Jiráček // *J. Solid State Chem.* – 1980. – Vol. 35. – P. 262–266.

213. Структурная и магнитная неоднородность, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ / [А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, Ю. Ф. Ревенко и др.] // *ФТТ*. – 2013. – Т. 55, № 2. – С. 284–287.

214. Effect of Cr Doping in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ with $0 < x < 0.5$ / [N. Kallel, J. Dhahri, S. Zemni et al.] // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 2001. – Vol. 184. – P. 319–325.

215. Structural, Electrical, and Magnetic Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ / [O. Z. Yanchevskii, A. G. Belous, A. I. Tovstolytkin et al.] // *Inorg. Mater.* – 2006. – Vol. 42. – P. 1121–1125.

216. Local structure and magnetocaloric effect for $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ / Y. D. Zhang, T. L. Phan, D. S. Yang, S. C. Yu // *Current Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 12. – P. 803–807.

217. Exchange interaction, spin cluster and transport behaviour in perovskites $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_3$ ($x < 0.2$) / [Z. H. Wang, J. W. Cai, B. G. Shen et al.] // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2000. – Vol. 12. – P. 601–610.

218. Magnetism and giant magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ti}$) systems / [N. Kallel, K. Fröhlich, M. Oumezzine et al.] // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2004. – Vol. 1. – P. 1649–1654.

219. Shi J. B. Electrical transport, magnetism, and magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ / J. B. Shi, F. C. Wu, C. T. Lin // *Appl. Phys. A*. 1999. – Vol. 68. – P. 577–581.

220. Tiwari A. Metal-insulator transition in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ / A. Tiwari, K. P. Rajeev // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 86. – P. 5175–5178.

221. Small polaron hopping conduction mechanism in Fe doped LaMnO_3 / [W. Khan, A. H. Naqvi, M. Gupta et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 135. – P. 054501.

222. Structural, magnetic and electrical characterization of the $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.7$ and 1) compounds prepared by a simple method / [M. Eshraghi, P. Kameli, F. Khalili et al.] // *J. Rare Earths*. – 2014. – Vol. 32. – P. 965–972.
223. Zhang S. Electromagnetic and microwave absorption performance of some transition metal doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{3\pm d}$ (TM = Fe, Co or Ni) / S. Zhang, Q. Cao // *Mater. Science Engin. B*. – 2012. – Vol. 177. – P. 678–684.
224. Effect of nickel on the magnetic and magnetotransport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_3$ / V. K. Jha, Md. M. Seikh, R. Chatterjee, A. K. Kundu // *Science Jet*. – 2013. – Vol. 2. – P. 1–5.
225. Banerjee A. Nature of small-polaron hopping conduction and the effect of Cr doping on the transport properties of rare-earth manganite $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ / A. Banerjee, S. Pal, B. K. Chaudhuri // *J. Chem. Phys.* 2001. – Vol. 115. – P. 1550–1558.
226. Creel T. F. Structural and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.4$) / [T. F. Creel, J. Yang, M. Kahveci et al.] // *J. Appl. Phys.* 2013. – Vol. 114. – P. 013911.
227. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь / Гуденаф Д. М.: Металлургия, 1968. – С. 328.
228. Barik S. K. Effect of Fe substitution on magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.05 < x < 0.20$) / S. K. Barik, C. Krishnamoorthi, R. Mahendiran // *J. Magn. Magn. Matter*. – 2011. – Vol. 323. – P. 1015–1021.
229. Structural and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ($0 < x < 0.3$) giant magnetoresistance perovskites / [J. Gutiérrez, A. Peña, J. M. Barandiarán et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2000. – Vol. 61. – P. 9028–9035.
230. Fe doping in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ magnetoresistant perovskite / T. Hernandez, F. Plazaola, T. Rojo, J. M. Barandiaran // *J. Alloys Comp.* – 2001. – Vol. 323–324. – P. 440–443.
231. Probability of double exchange between Mn and Fe in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ / W. Tong, B. Zhang, S. Tan, Y. Zhang // *Phys. Rev. B*. – 2004. – Vol. 70. – P. 014422.
232. Chen M. Thermodynamic assessment of the Co-O system / M. Chen, B. Hallstedt, L. J. Gauckler // *J. Phase Equil.* – 2003. – Vol. 24. – P. 212–227.

233. Oku M. X-ray photoelectron spectroscopy of Co_3O_4 , Fe_3O_4 , MnO , and related compounds / M. Oku, K. Hirokawa // *J. Electron Spectr. Related Phen.* – 1976. – Vol. 8. – P. 475–481.
234. Magnetism in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) / A. Kumar, H. Sharma, C. V. Tomy, A. D. Thakur // *AIP Conference Proceedings.* – 2016. – Vol. 1731. – P. 130045.
235. Phan T.-L. Influence of Co doping on the critical behavior of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ / T.-L. Phan, T. D. Thanh, S. C. Yu // *J. Alloys Comp.* – 2014. – Vol. 615. – P. S247–S251.
236. Coexistence of short- and long-range ferromagnetic order in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compounds / [T. D. Thanh, D. C. Linh, T. V. Manh et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 117. – P. 17C101.
237. Magnetic ordering in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ / J. S. Srikirana, A. Das, P. L. Paulose, S. K. Paranjpe // *Appl. Phys. A.* – 2002. – Vol. 74. – P. S814–S816.
238. Barik S. K. Impact of Fe doping on radiofrequency magnetotransport in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ / S. K. Barik, R. Mahendiran // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – P. 07D728.
239. Magnetoresistive properties of Ni-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites / A. M. Ahmed, Abd El Mo'ez A. Mohamed, M. A. Abedellateef, H. A. Abd El-Ghanny // *Rare Met.* – 2016. – Vol. 35. – P. 551–558.
240. Effect of Ni doping in rare-earth manganite $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0 - 0.5$) / [S. Pal, E. Bose, B. K. Chaudhuri et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – Vol. 293. – P. 872–879.

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Pashchenko A.V. Influence of structure defects on functional properties of magnetoresistance $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ceramics / A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, Yu.S. Prylipko, **N.A. Ledenev**, G.G. Levchenko, V.P. Dyakonov, H. Szymczak // Acta Materialia. – 2014. – V. 70. – P. 218–227.
2. Пащенко А.В. Структурная и магнитная неоднородность, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, Н.Г. Кисель, В.И. Каменев, А.Г. Сильчева, **Н.А. Леденев**, В.В. Бурховецкий, Г.Г. Левченко // ФТТ. – 2014. – Т. 56, № 5. – С. 921–930.
3. Пащенко А.В. Структура, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$) / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.С. Мазур, В.Я. Сычева, В.В. Бурховецкий, Н.Г. Кисель, А.Г. Сильчева, **Н.А. Леденёв** // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 8. – С. 922–930.
4. Пащенко А.В. Структура, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn , резистивные и магнитные свойства композиционной керамики $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, А.Г. Сильчева, **Н.А. Леденев** // ФТВД. – 2015. – Т. 25, № 3–4. – С. 60–73.
5. Pashchenko A.V. The role of structural and magnetic inhomogeneities in the formation of magneto-transport properties of the $\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, A.S. Mazur, V.V. Burchovetskii, V.A. Turchenko, **N.A. Liedienov**, V.G. Pitsyuga,

- G.G. Levchenko, V.P. Dyakonov, H. Szymczak // J. Magn. Magn. Mater. – 2016. – V. 416. – P. 457–465.
6. **Леденев Н.А.** Дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезонансные и магнитотранспортные свойства керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / **Н.А. Леденев**, А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.С. Мазур, В.Я. Сычева, В.И. Каменев, Г.Г. Левченко // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 12. – С. 1406–1418.
 7. Пащенко А.В. Роль дефектности структуры в формировании магнитотранспортных свойств редкоземельных манганитов со структурой перовскита / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, Ю.Ф. Ревенко, А.С. Мазур, В.Я. Сычева, **Н.А. Леденёв**, В.Г. Пицюга, Г.Г. Левченко // ЖЭТФ. – 2017. – Т. 151, № 1. – С. 116–131.
 8. Pashchenko A.V. Structure, phase transitions, ^{55}Mn NMR, magnetic and magnetotransport properties of the magnetoresistance $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, **N.A. Liedienov**, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, N.E. Pismenova, V.V. Burhovetskii, V.Y. Sycheva, A.V. Voznyak, G.G. Levchenko, V.P. Dyakonov, H. Szymczak // J. Alloys Compd. – 2017. – V. 709. – P. 779–788.
 9. **Леденев Н.А.** Влияние ионов K^+ и сверхстехиометрического марганца на дефектность структуры, магнитотранспортные и диэлектрические свойства магниторезистивной керамики $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ / **Н.А. Леденев**, А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Д.Д. Татарчук, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.В. Бурховецкий, В.Я. Сычева, А.Г. Сильчева, Ю.В. Диденко, Г.Г. Левченко // ФНТ. – 2017. – Т. 43, № 9. – С. 1342–1353.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

10. **Леденёв Н.А.** Влияние магнитной и структурной неоднородностей на формирование спектра ЯМР в магниторезистивной керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.4$) / **Н.А. Леденёв**, А.С. Мазур // 21-ая международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по

фундаментальным наукам «Ломоносов-2014», 8 апреля 2014: тезисы доклада. – Москва, 2014. – С. 295 – 297 (усна доповідь).

11. Пащенко А.В. Дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезонансные и магнитотранспортные свойства $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.С. Мазур, **Н.А. Леденёв**, В.Я. Сычева, Н.Г. Кисель, Г.Г. Левченко // 18-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-18, 5-10 сентября 2015: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2015. – С. 197–200 (стендова доповідь).
12. Пащенко А.В. Наноструктурная кластеризация, фазовые переходы и магниторезистивные свойства магнитоупорядоченного состояния керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, **Н.А. Леденёв**, В.Я. Сычева, В.В. Бурховецкий // 18-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-18, 10-15 сентября 2015: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2015. – С. 210–214 (стендова доповідь).
13. Pashchenko A.V. The influence of bismuth on structural, resistive, magnetic, magnetoresonance and magnetoresistance properties of bismuth-containing $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ manganite with a perovskite structure / A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, A.S. Mazur, V.A. Turchenko, V.V. Burchovetski, V.Ya. Sycheva, **M.O. Liedienov** // E-MRS 2015. Fall Meeting, 14th-18th September, 2015: book of abstracts. – Warsaw (Poland), 2015. – P. 10 (стендова доповідь).
14. Pashchenko A.V. Structure Imperfection and Dielectric Properties of Single-Phase Multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / A.V. Pashchenko, D.D. Tatarchuk, **N.A. Liedienov**, V.V. Burchovetski, V.K. Prokopenko, V.Ya. Sycheva, N.E. Pismenova, Y.V. Didenko, G.G. Levchenko // 2016 IEEE 36th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), April 19-21, 2016: book of abstracts. – Kyiv, Ukraine, 2016. – P. 107 – 109 (стендова доповідь).

15. Pashchenko A. Composition, structure and dielectric properties of multifunctional single-phase $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ceramics / A. Pashchenko, D. Tatarchuk, **N. Liedienov**, A. Gudimenko, V. Burchovetskii, Y. Didenko, V. Prokopenko, V. Kladko, G. Levchenko // 5th World Congress on Materials Science and Engineering, June 13-15, 2016: book of abstracts. – Alicante, Spain, 2016. – P. 103 (стендова доповідь).
16. **Liedienov N.A.** Structural, magnetic, ^{55}Mn NMR and magnetotransport properties of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3)_{1-x}(\text{LaCu}_2\text{O}_4)_x$ composite ceramics / **N.A. Liedienov**, A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, A.G. Sil'cheva // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2016), 24-27 August 2016: book of abstracts.– Lviv, Ukraine, 2016. – P. 149 (усна доповідь).
17. Пащенко А.В. Природа магнитного фазового расслоения в редкоземельных манганитах $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ с колоссальным магниторезистивным эффектом / А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.Я. Сычева, **Н.А. Леденёв** // 19-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-19, 5-10 сентября 2016: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2016. – С. 176–179 (стендова доповідь).
18. Пащенко А.В. Дефектность наноструктуры, фазовые переходы и магниторезистивные свойства допированных манганит-лантановых перовскитов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, Н.Г. Кисель, В.В. Бурховецкий, В.Я. Сычева, А.Г. Сильчева, **Н.А. Леденёв** // 19-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-19, Ростов-на-Дону, 10-15 сентября 2016: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2016. – С. 172–176 (усна доповідь).
19. Pashchenko A.V. Influence superstoichiometric manganese on phase composition, magnetic and dielectric properties of the $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ceramics / A.V. Pashchenko, D.D. Tatarchuk, **N.A. Liedienov**, V.K. Prokopenko, V.K. Prilipko, Y.V. Didenko, V.V. Burchovetskii, A.I. Gudimenko, V.P. Kladko, V.Ya. Sycheva, V.A. Pashchenko, E.N. Khatsko, V.P. Dyakonov // E-MRS 2016. Fall Meeting,

- 19th-22th September, 2016: book of abstracts. – Warsaw (Poland), 2016. – P. 28 (стендова доповідь).
20. Пащенко А.В. Дефектность структуры и ее влияние на магнитные и магнитотранспортные свойства магниторезистивной керамики $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ / А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, Н.Е. Письменова, В.В. Бурховецкий, В.Я. Сычева, **Н.А. Леденёв** // «Актуальные проблемы физики твердого тела», 22-25 ноября 2016: тезисы доклада. – Минск, Беларусь, 2016.– С. 198–200 (усна доповідь).
21. Пащенко А.В. Влияние сверхстехиометрического марганца на структурные, магнитные и диэлектрические свойства наноструктурированных прессовок $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ / А.В. Пащенко, Д.Д. Татарчук, **Н.А. Леденёв**, В.К. Прокопенко, Ю.В. Диденко, В.В. Бурховецкий, А.И. Гудименко, Н.Н. Кулик, А.В. Боднарук, В.Я. Сычева // Наноструктурные материалы-2016 НАНО-2016, 22-25 ноября 2016: тезисы доклада. - Минск, Беларусь, 2016. – С. 311–313 (стендова доповідь).
22. **Liedienov N.** High hydrostatic pressure effect on functional properties of nanopowder $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ compacts with various dispersion / **N. Liedienov**, A. Pashchenko, V. Pashchenko, D. Tatarchuk, Yu. Prilipko, Y. Didenko, V. Turchenko, V. Prokopenko, A. Voznyak, I. Fesych // 2017 IEEE 37th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), April 18-20, 2017: book of abstracts. – Kyiv, Ukraine, 2017. – P. 71–74 (стендова доповідь).
23. **Liedienov N.** Nanostructural clustering in the bulk magnetoresistance $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / **N. Liedienov**, A. Pashchenko, V. Prokopenko // The International Summer School «Nanotechnology: from fundamental research to innovations», 19-26 August, 2017: book of abstracts. – Lviv, 2017. – P. 63 (стендова доповідь).
24. **Liedienov N.A.** Nanostructural clustering, structure defects and magnetic properties of the magnetoresistance $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / **N.A. Liedienov**, A.V. Pashchenko, V.K. Prokopenko, V.V. Burchovetskii, V.P. Kladko,

- A.I. Gudimenko, D.D. Tatarchuk, Y.V. Didenko, I.V. Fesyeh, S.A. Nedil'ko // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2017), 23-26 August 2017: book of abstracts. – Chernivtsi, 2017. – P. 494 (стендова доповідь).
25. Pashchenko A.V. Influence of Annealing Temperature on Defectiveness and Functional Properties of the $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Multiferroics / A.V. Pashchenko, **N.A. Liedienov**, V.K. Prokopenko, V.P. Kladko, A.I. Gudimenko, D.D. Tatarchuk, Y.V. Didenko, A.T. Kozakov, I.V. Fesyeh, S.A. Nedil'ko // 19th International conference-school on advanced materials and technologies 2017, 27-31 August 2017: book of abstracts. – Palanga, Lithuania, 2017. – P. 93 (стендова доповідь).
26. **Леденёв Н.А.** Влияние железа на дефектность структуры, фазовые переходы, магнитотранспортные и диэлектрические свойства Bi-содержащих редкоземельных манганитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ / **Н.А. Леденёв**, А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий, Д.Д. Татарчук, Ю.В. Диденко, А.И. Гудименко, В.П. Кладько, И.И. Макоед, А.С. Пилипчук // 20-й Юбилейный Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-20, 5-10 сентября 2017: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2017. – С. 149–152 (усна доповідь).
27. **Леденёв Н.А.** Влияние никеля на дефектность структуры, фазовые переходы, магнитотранспортные и диэлектрические свойства Bi-содержащих редкоземельных манганитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ / **Н.А. Леденёв**, А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.В. Бурховецкий, Д.Д. Татарчук, Ю.В. Диденко, А.И. Гудименко, В.П. Кладько, В.Г. Пицюга, Е.И. Мацеца, А.С. Пилипчук // 20-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-20, 10-15 сентября 2017: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2017. – С. 141–144 (усна доповідь).