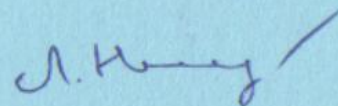


**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
імені Б. І. ВЕРКІНА**

**ЛЕДЕНЬОВ Микита Олексійович**



УДК 537.621, 537.226.1, 544.022.342.2, 548.736.442.6

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2017

**Дисертацією є рукопис.**

Робота виконана у відділі фазових перетворень Донецького фізико-технічного інституту імені О. О. Галкіна Національної академії наук України, м. Київ.

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Пащенко Олексій Валентинович,**  
Донецький фізико-технічний інститут  
імені О. О. Галкіна НАН України,  
провідний науковий співробітник  
відділу фазових перетворень.

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор  
**Джежеря Юрій Іванович,**  
Інститут магнетизму НАН України та МОН України,  
завідувач відділу фізики мезо- та  
нанокристалічних магнітних структур;

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Русаков Володимир Федорович,**  
Донецький національний університет  
імені Василя Стуса МОН України,  
завідувач кафедри  
загальної фізики та дидактики фізики.

Захист відбудеться «23» січня 2018 р. о 15:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий «20» грудня 2017 р.

**Вчений секретар**  
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03,  
кандидат фізико-математичних наук



**О.І. Юзефович**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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.

Рідкісноземельні (РЗ) манганіти  $LnMnO_3$  зі структурою перовскіту, до складу яких входить  $A$ -катіон РЗ іону  $Ln$  та  $B$ -катіон марганцю, мають магнітні властивості з високими значеннями температур фазових переходів «метал-напівпровідник»  $T_{ms}$  і «феро-парамагнетик»  $T_C$ , поблизу яких прослідковується колосальний магніторезистивний (МР) ефект. Встановлено, 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.

Підвищений інтерес, як з точки зору фундаментальних, так і прикладних аспектів науки, виникає у процесі дослідження та отримання багатофункціональних металооксидів, які одночасно проявляють магнітні та діелектричні властивості з високими значеннями намагніченості, температури Кюрі та МР ефекту. До таких матеріалів відносяться вісмут-вміщуючі РЗ манганіти зі структурою перовскіту, в яких спостерігається велика кількість фазових станів з конкуруючими типами взаємодій.

На сьогоднішній день відсутній єдиний підхід у визначенні дефектності структури та її участь у формуванні функціональних властивостей РЗ перовскітів. Не до кінця зрозумілі причини зміни температур фазових переходів, характеру магнітного та провідного станів при ізовалентному та неізовалентному заміщеннях  $A$ -катіону, а також при заміщеннях надстехіометричного марганцю  $3d$ -іонами перехідних металів. 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 багатофункціональних однофазних Ві-вміщуючих мультифероїків.

На підставі вищесказаного, встановлення закономірностей впливу складу та дефектності структури на формування функціональних властивостей нестехіометричних складів Ві-вміщуючих РЗ перовскітів з побудовою експериментальної фазової діаграми 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 були поставлені такі задачі:

- визначити дефектність структури та встановити закономірності її впливу на функціональні властивості нестехіометричних складів рідкісноземельних перовскітів із ізовалентним заміщенням А-катиону, із неізовалентним заміщенням А-катиону 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-катиону ( $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ , де  $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  і  $\text{Eu}^{3+}$ ), із неізовалентним заміщенням А-катиону ( $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ ) та із заміщенням надстехіометричного марганцю 3d-іонами ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$ , де  $\text{B} = \text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  і  $\text{Ni}$ ).

**Методи дослідження.** У дисертаційній роботі були використані наступні експериментальні методи: 1) рентгеноструктурний метод; 2) метод скануючої електронної мікроскопії; 3) метод йодометричного титрування; 4) термогравіметричний метод; 5) чотириконтактний резистивний метод; 6) магніторезистивний метод; 7) метод диференціальної магнітної сприйнятливості; 8) метод визначення намагніченості; 9) двохімпульсний метод Хана ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ ; 10) метод діелектричної спектроскопії.

### **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-катіону лантанідами  $Ln = La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}$  і  $Eu^{3+}$  обумовлено збільшенням дефектності перовскітової структури.

3. Вперше визначено молярні формули реальної перовскітової структури мультифероїка  $Bi_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ , отриманого вдосконаленою експрес-методикою швидкого рідкого спікання. Реальна структура  $Bi_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$  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-катіону 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  $La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1-x}B_xO_{3-\delta}$  ( $B = Cr, Fe, Co, Ni$ ) спричиняють іони заліза, для яких константа електрон-фононої 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  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  із концентрацією  $x \geq 0.2$ , що представляють інтерес їхнього практичного застосування в якості матеріалів для покриття резонаторів у НВЧ техніці;

– визначено склад  $Bi_{0.9}La_{0.1}FeO_{3-\delta}$  і оптимальні умови отримання однофазних мультифероїків фериту вісмуту з високими значеннями діелектричної проникності в діапазоні кімнатних температур;

– отримано та досліджено склад рідкісноземельного манганіту  $La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$  з оптимальною концентрацією вісмуту, який має найбільші значення магніторезистивного ефекту та намагніченості поблизу температури Кюрі.

**Особистий внесок здобувача.** Основні результати дисертації опубліковані здобувачем у співавторстві в наступних роботах [1 – 9]. Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних наукових досліджень; обробці отриманих даних та їхньому аналізу з використанням теоретичних моделей; визначенні молярних формул реальної перовскітової структури та її дефектності; побудові експериментальних фазових діаграм «склад-дефектність структури-властивості»; обговоренні отриманих результатів на міжнародних конференціях, симпозіумах, школах і семінарах; написанні та підготовці статей для їхньої публікації у наукових журналах. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

**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 з 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» OMA-18, OMA-19, OMA-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 36<sup>th</sup>, 37<sup>th</sup> International Conference on Electronics and Nanotechnology ELNANO-2016, ELNANO-2017 (Kyiv, Ukraine, April 19 – 21, 2016; April 18 – 20, 2017);
- 5<sup>th</sup> 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 опубліковані в 27 наукових роботах, серед яких 9 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [1 – 9], 8 з яких внесені до наукометричних баз даних і мають імпакт-фактор, і 18 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях [10 – 27].

**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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В анотації коротко представлені основні результати досліджень, їх наукова новизна та практичне значення, наведено ключові слова та список публікацій.

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.

Для перовскіту  $ABX_3$  визначено критерії стійкості структури та основні типи її

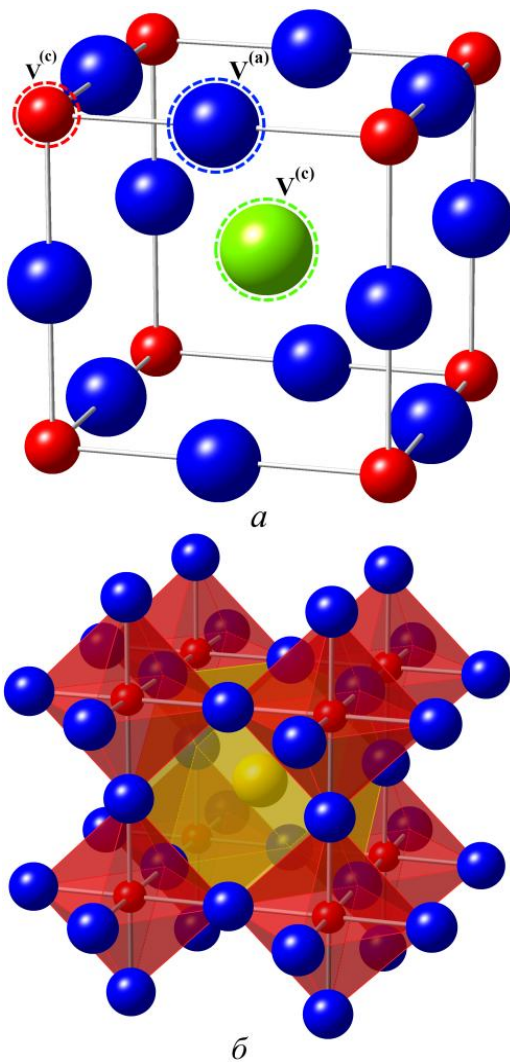


Рис. 1. Реальна структура перовскіту  $ABX_3$  (а) та її щільна упаковка (б).

спотворень. У щільно упакованій структурі  $ABX_3$  можуть існувати тільки точкові дефекти вакансійного типу – катіонні  $V^{(c)}$  та аніонні  $V^{(a)}$  вакансії (див. рис. 1). Показано, що концентрація точкових дефектів або дефектність структури  $D$  впливає на зміну не тільки структурних, а й магнітних, транспортних і діелектричних властивостей РЗ перовскітів. Розглянуто механізм подвійного обміну, проаналізовано правила Гуденафа-Канаморі та основні типи магнітних структур у манганітах. Показано, що подвійний обмін має феромагнітний (ФМ) характер впорядкування з реальним обміном електронами провідності, а надобмін – антиферомагнітний (АФМ) характер з віртуальним обміном електронами. На підставі аналізу моделі полярона малого радіуса встановлено критерії її застосування та наведено основні рівняння температурної залежності питомого опору. Розглянуто різні види механізмів поляризації та їх внесок у низькочастотний (НЧ), надвисокочастотний (НВЧ), інфрачервоний та оптичний діапазони. Проведено аналіз фазових діаграм (ФД) магнітного та провідного станів РЗ перовскітів.

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

Полікристалічні зразки РЗ манганітів із ізовалентним заміщенням А-катіону  $Pr_{0.6-x}Nd_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ ,  $La_{0.6-x}Nd_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ ,  $La_{0.6-x}Sm_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ ,  $La_{0.6-x}Eu_xSr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ ,  $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$  ( $Ln = La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}$  і  $Eu^{3+}$ ), із

неізовалентним заміщенням А-катиону  $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  та із заміщенням надстехіометричного марганцю  $3d$ -іонами перехідних металів  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $B = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$  і  $\text{Ni}$ ) було отримано методом *твердофазного синтезу* (ТФС) з відповідних стехіометричних сумішей порошків марок «ЧДА» і «ОСЧ» з ретельним їхнім перемішуванням і подрібненням до однорідної маси в агатовій ступці. Синтез порошкової суміші проводили одно- або двохстадійним ТФС у діапазоні температур  $t_{\text{син}} = 800 - 1000$  °С (18 – 20 год) з наступним їхнім повторним подрібненням, пресуванням у таблетки ( $P = 0.2$  ГПа) та відпалом при температурах  $t_{\text{сп}} = 980 - 1500$  °С (20 – 3.5 год) у режимі повільного нагрівання та охолодження на повітрі.

Вісмут-вміщуючі керамічні зразки  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  з ізовалентним заміщенням А-катиону ( $x = 0 - 0.5$ ) було отримано вдосконаленою експрес-методикою *швидкого рідкого спікання*. Відповідні стехіометричні суміші порошків марок «ЧДА» і «ОСЧ» подрібнювали, пресували в таблетки ( $P = 0.2$  ГПа) та спікали в режимі швидкого нагрівання та охолодження на повітрі при температурі  $t_{\text{сп}} = 830 - 880$  °С (~ 480 с).

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  $t_{\text{сп}} = 700$  °С (18 год) для зняття мікронапруг і вивчення впливу дефектності структури на їх структурні та діелектричні властивості.

Для дослідження структури, її дефектності та функціональних властивостей РЗ перовскітів було використано: 1) рентгеноструктурний метод на дифрактометрах ДРОН-3 і PANalitical X-Pert PRO MRD у  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні; 2) метод скануючої електронної мікроскопії (JSM-6490LV); 3) метод йодометричного титрування; 4) термогравіметричний метод; 5) чотириконтактний резистивний метод ( $T = 77 - 400$  К); 6) магніторезистивний метод ( $T = 77 - 400$  К) у полі  $H = 5$  кЕ; 7) метод диференціальної магнітної сприйнятливості ( $T = 77 - 400$  К); 8) метод визначення намагніченості на вібраційних магнітометрах «Foner» ( $T = 4 - 300$  К) і LDJ-9500 ( $T = 90 - 350$  К) у діапазоні магнітних полів  $H = 0 - 10$  кЕ; 9) двохімпульсний метод Хана ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  ( $T = 77$  К); 10) метод діелектричної спектроскопії у НЧ ( $F = 1 - 10^6$  Гц) і НВЧ ( $F = 8.15 - 78.33$  ГГц) діапазонах при кімнатній температурі.

**У третьому розділі «Вплив ізовалентного заміщення в А-підгратці на дефектність структури та функціональні властивості рідкісноземельних перовскітів»** досліджено структуру та властивості РЗ манганітів і вісмут-вміщуючих феритів при ізовалентному заміщенні А-катиону.

На основі встановленого механізму дефектоутворення з використанням експериментальних даних рентгеноструктурного, термогравіметричного та ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  методів визначено молярні формули реальної структури перовскіту  $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  і  $\text{Eu}$ ). Реальна структура є дефектною та містить  $V^{(c)}$  і  $V^{(a)}$  вакансії, а також різновалентні іони марганцю. Встановлено, що зі зростанням порядкового номера  $\text{Ln}$  та температури відпалу  $t_{\text{сп}}$  спостерігається збільшення дефектності  $D$  (див. табл. 1).

Згідно з рентгеноструктурними даними усі склади  $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  з  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  і  $\text{Eu}$  є однофазними. Зі зростанням порядкового номера  $\text{Ln}$  спостерігається зменшення параметра ґратки  $a$  та відбувається структурний фазовий перехід із ромбоєдричної  $R\bar{3}c$  у псевдокубічну  $O^*$  структуру (див. рис. 2а).



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

$Ln$	$t_{сп}, ^\circ C$	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	$\{La_{0.27}^{3+}Pr_{0.27}^{3+}Sr_{0.27}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A[Mn_{0.70}^{3+}Mn_{0.30}^{4+}]_BO_{2.73}^{2-}V_{0.27}^{(a)}$	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	$\{La_{0.27}^{3+}Sm_{0.27}^{3+}Sr_{0.26}^{2+}V_{0.20}^{(c)}\}_A[Mn_{0.74}^{3+}Mn_{0.26}^{4+}]_BO_{2.70}^{2-}V_{0.30}^{(a)}$	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

Згідно з ЯМР  $^{55}Mn$  даними при ізовалентному заміщенні А-катиону іонами  $Ln$  спостерігається зменшення основної резонансної частоти  $F_0$  спектрів і їхнього розширення  $\Delta F_0$  на напіввисоті (див. рис. 2б), що свідчить про збільшення числа локалізованих станів  $Mn^{4+}$  і зростання локальної магнітної неоднорідності оточення марганцю іншими іонами та точковими дефектами вакансійного типу, відповідно.

Зі зростанням порядкового номера  $Ln$  спостерігається збільшення питомого опору  $\rho$ , а також зниження температур  $T_{ms}$ ,  $T_C$  і температури появи ФМ кореляцій  $T_C^{onset}$  (див. рис. 3), що обумовлено збільшенням дефектності  $D$  (див. табл. 1). Частка ФМ фази при  $T = 77$  К з магнітних вимірів зменшується (див. рис. 3б) та корелює з кількістю ФМ центрів за даними ЯМР досліджень (див. рис. 2б).

На основі аналізу експериментальних даних побудовано ФД магнітного та провідного станів кераміки  $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ ), яка була спечена при різних температурах  $t_{сп}$  (див. рис. 4). Встановлено, що при

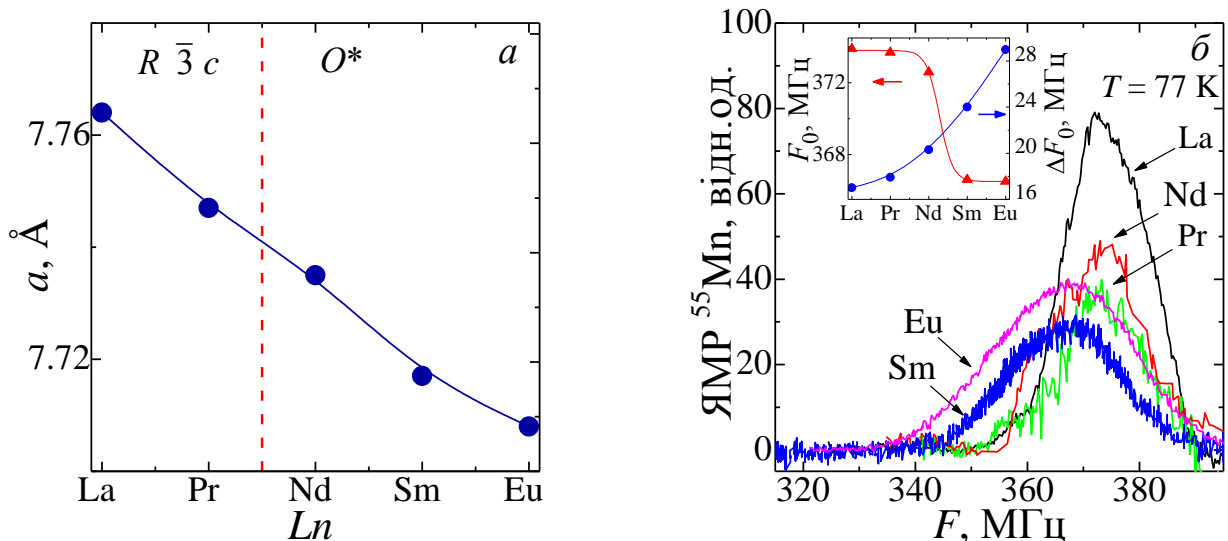


Рис. 2. Структура (а) та ЯМР спектри  $^{55}Mn$  (б) кераміки  $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ . На вставці—зміна резонансної частоти  $F_0$  спектра та його ширини  $\Delta F_0$  на напіввисоті.

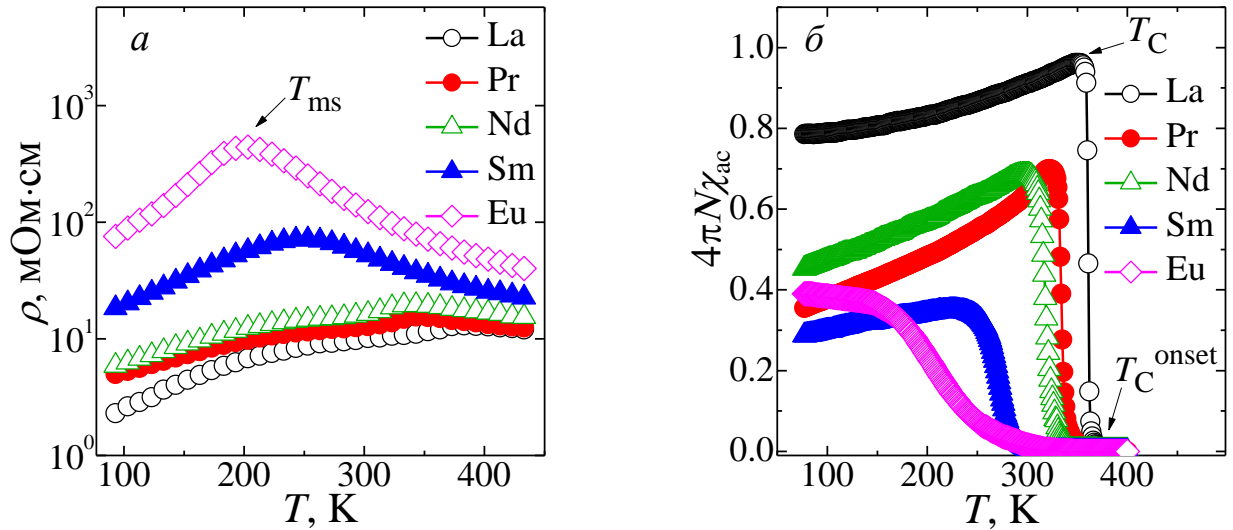


Рис. 3. Температурні залежності  $\rho(T)$  (а) та  $\chi_{ac}(T)$  (б) кераміки  $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ , ізовалентному заміщенні А-катіону іонами  $\text{Ln}$  в РЗ манганітах спостерігається зменшення температур фазових переходів і збільшення МР ефекту при температурі його піка  $T_p$ , що обумовлено збільшенням дефектності  $D$ , як за рахунок підвищення температури  $t_{\text{сп}}$ , так і зменшення розміру  $\text{Ln}$ .

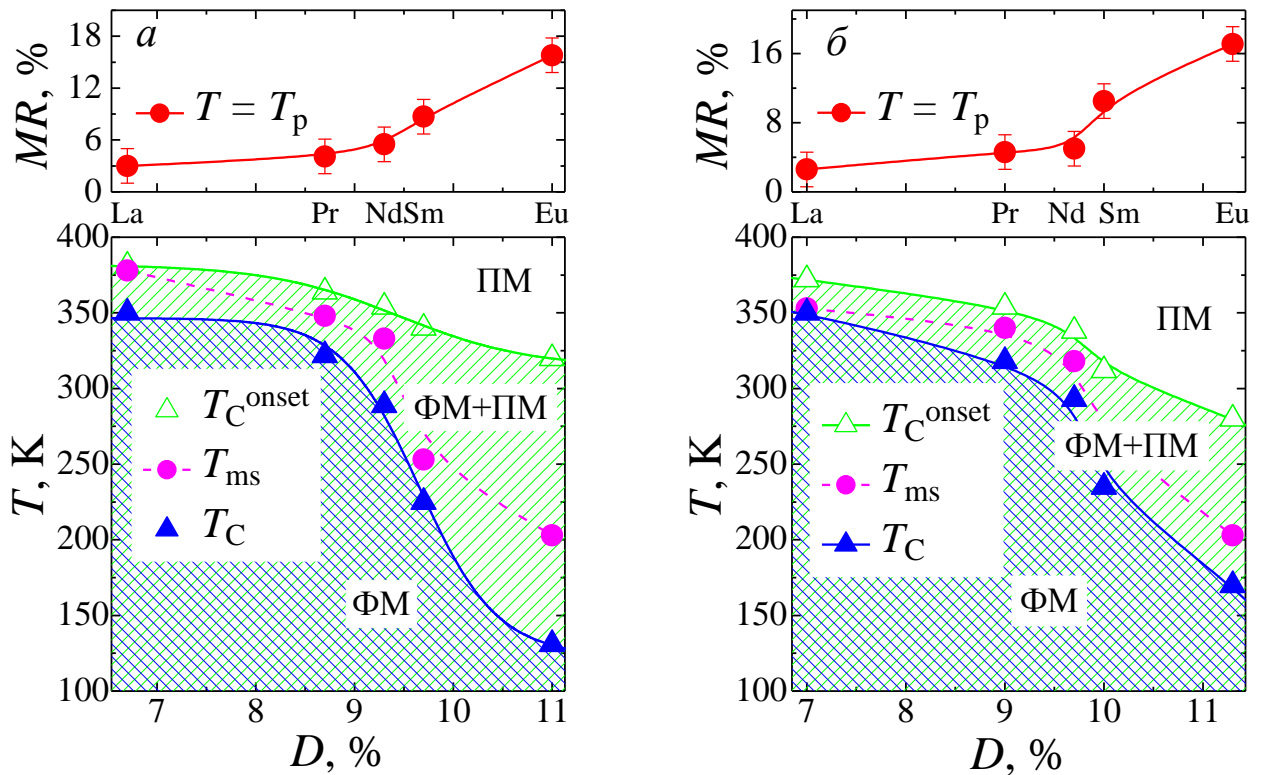


Рис. 4. Фазові діаграми «склад-дефектність структури-властивості» кераміки  $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ), спеченої при  $t_{\text{сп}}$ , °C: 1200 (а) і 1400 (б).

При дослідженні фазового складу мультифероїків  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , отриманих удосконаленим методом швидкого рідкого спікання, визначено оптимальні умови їх синтезу. Згідно з рентгеноструктурними даними всі зразки з  $x = 0.1 - 0.5$  є однофазними (див. рис. 5а). Базовий склад  $\text{BiFeO}_3$  містить  $\sim 3\%$  вищих оксидів  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  і  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . На основі встановленого механізму дефектоутворення із використанням рентгеноструктурних, термогравіметричних і йодометричного титрування даних встановлено, що зразки  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  є слабodefектними  $\leq 5\%$ ,

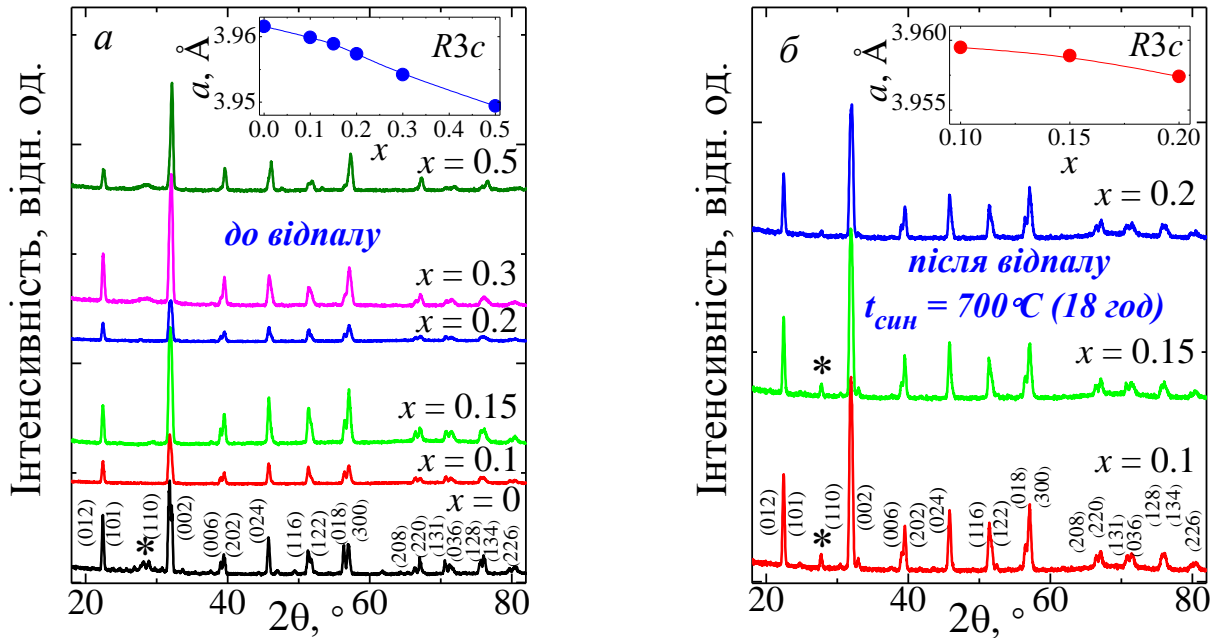


Рис. 5. Дифрактограми кераміки  $Bi_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$  до відпалу (а) та після відпалу (б). Символ \* позначає положення дифракційних піків від оксидів  $Bi_2Fe_4O_9$  і  $Bi_{25}FeO_{40}$ .

містять  $V^{(c)}$  і  $V^{(a)}$  вакансії, а також різновалентні іони  $[Fe^{2+}, Fe^{3+}]_B$ . Співвідношення  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  зменшується зі зростанням  $x$ . Наявність різновалентних станів  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  підтверджено методом XPS спектроскопії. При ізовалентному заміщенні  $Bi^{3+}$  іонами  $La^{3+}$  з однаковими іонними радіусами спостерігається зменшення параметра  $a$  (див. вставку на рис. 5а), що може бути обумовлено, як зменшенням концентрації  $Fe^{2+}$  ( $R(Fe^{2+}) = 0.92 \text{ \AA}$  і  $R(Fe^{3+}) = 0.785 \text{ \AA}$ ), так і зменшенням дефектності  $D$ .

При додатковому відпалі ( $t_{\text{сун}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 18 год) в кераміці  $Bi_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$  з  $x = 0.1, 0.15$  і  $0.2$  спостерігається слабка зміна параметра  $R3c$  структури та поява на дифрактограмах додаткових піків від вищих оксидів (див. рис. 5б).

Згідно з даними діелектричної спектроскопії (див. рис. 6а) склади з  $x = 0.1 - 0.2$  мають аномально великі значення діелектричної проникності  $\epsilon' \sim 10^5$  та високі втрати  $\text{tg}\delta \sim 1.3$  на частоті  $F = 1 \text{ Гц}$ , значення яких зменшуються до  $\epsilon' \sim 7.0$  та  $\text{tg}\delta \sim 10^{-3}$  у НВЧ діапазоні на частоті  $F = 8 - 12 \text{ ГГц}$ . Склад  $Bi_{0.9}La_{0.1}FeO_{3-\delta}$  має найбільші

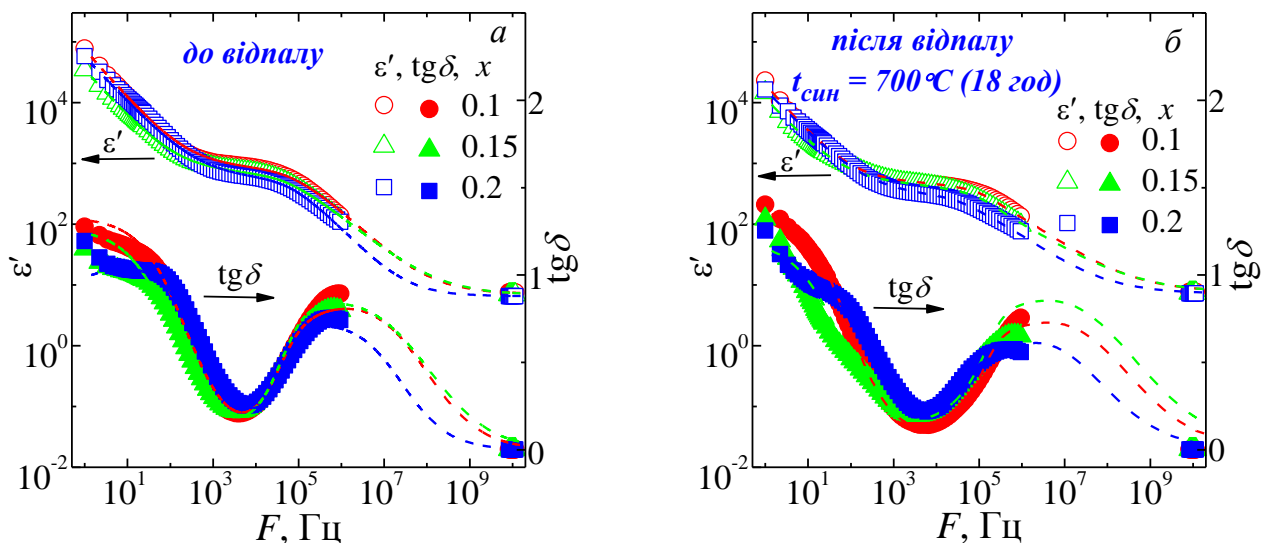


Рис. 6. Залежності  $\epsilon'(f)$  та  $\text{tg}\delta(f)$  кераміки  $Bi_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$  до відпалу (а) та після відпалу (б). Значки – експериментальні значення, пунктирні лінії – їх апроксимація.

значення  $\varepsilon'$ . Апроксимацію експериментальних значень комплексної проникності  $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$  та  $\text{tg}\delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$  (см. рис. 6) виконано в наближенні моделі Дебая:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\text{вч}} + \frac{(\varepsilon_{\text{ст}} - \varepsilon_{\text{вч}})[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} + \frac{(\varepsilon_{\text{ст1}} - \varepsilon_{\text{вч1}})[1 + (\omega\tau_2)^\gamma \sin(\pi\gamma/2)]}{1 + 2(\omega\tau_2) \sin(\pi\gamma/2) + (\omega\tau_2)^{2\gamma}} + \frac{\sigma_1}{\varepsilon_0 \omega^{\beta_1}}, \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_{\text{ст}} - \varepsilon_{\text{вч}})(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} + \frac{(\varepsilon_{\text{ст1}} - \varepsilon_{\text{вч1}})(\omega\tau_2)^\gamma \cos(\pi\gamma/2)}{1 + 2(\omega\tau_2) \sin(\pi\gamma/2) + (\omega\tau_2)^{2\gamma}} + \frac{\sigma_2}{\varepsilon_0 \omega^{\beta_2}}, \quad (2)$$

де  $\varepsilon_{\text{ст}}$  – статична діелектрична проникність;  $\varepsilon_{\text{вч}}$  – високочастотна діелектрична проникність;  $\sigma$  – провідність;  $\alpha, \beta, \gamma$  – параметри, що характеризують розподіл часу релаксації  $\tau$ . Другий та третій доданки у рівнянні (1) є вкладом від механізмів поляризації Коул-Коула та Коул-Девідсона. У НЧ наближенні, яке описується останньою складовою у рівняннях (1) і (2), великі значення  $\text{tg}\delta$  пов'язані з провідністю та накопиченням електричного заряду на міжкристалітних межах, неоднорідностях і дефектах структури відповідно до моделі Максвелла-Вагнера. Встановлено, що додатковий відпал зразків призводить до зменшення мікронапруг, невеликого збільшення дефектності  $D$ , зменшення  $\varepsilon'$  та збільшення  $\text{tg}\delta$  (див. рис. 6б).

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-катиону.

При дослідженні впливу неізовалентних заміщень А-катиону  $\text{La}^{3+}$  іонами  $\text{Ag}^+$  в РЗ манганітах  $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  спостерігається зменшення опору  $\rho$ , а також збільшення температур  $T_{\text{ms}}, T_{\text{C}}$  і температури максимальної магнітної неоднорідності  $T^*$  (див. рис. 7). Частка ФМ фази змінюється немонотонно: при малих концентраціях  $0 \leq x \leq 0.1$  збільшується, а при  $0.2 \leq x \leq 0.4$  зменшується (див. рис. 7б).

Збільшення частки ФМ фази узгоджується з ЯМР даними про збільшення кількості ФМ центрів у діапазоні  $x = 0 - 0.1$  (див. рис. 8а). Розкладання спектрів ЯМР на три складові  $F_1, F_2$  і  $F_3$  дозволило зробити висновок про неоднорідність оточення іонів Mn іншими іонами та вакансіями (див. рис. 8а). Спектр  $F_1$  свідчить про часткову локалізацію іонів марганцю підвищеної валентності, близької до  $\text{Mn}^{4+}$ ,

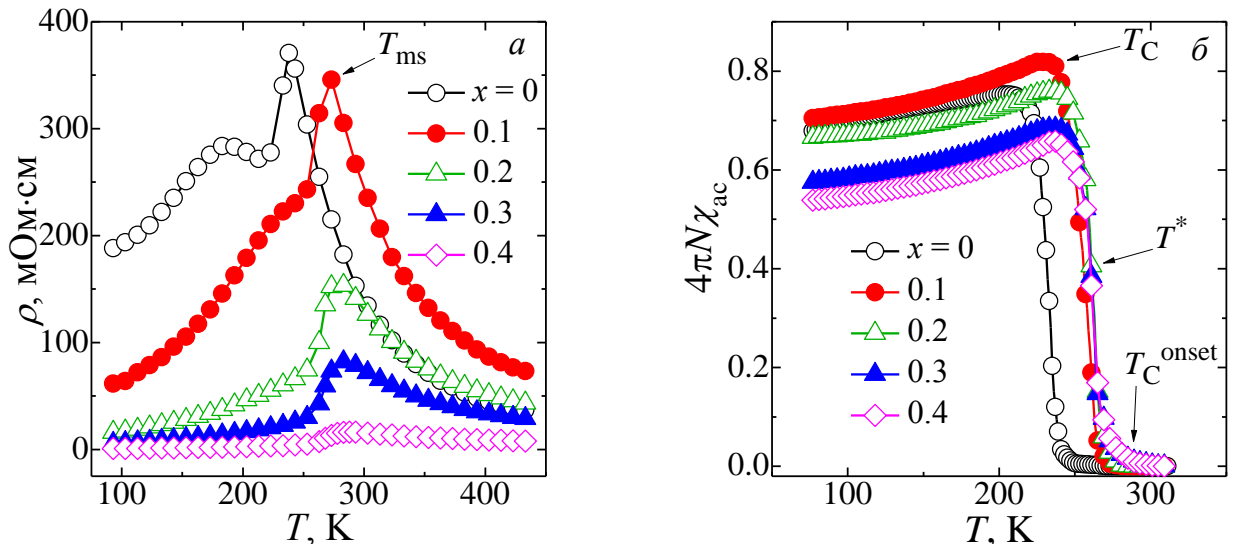


Рис. 7. Температурні залежності  $\rho(T)$  (а) та  $\chi_{\text{ac}}(T)$  (б) кераміки  $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

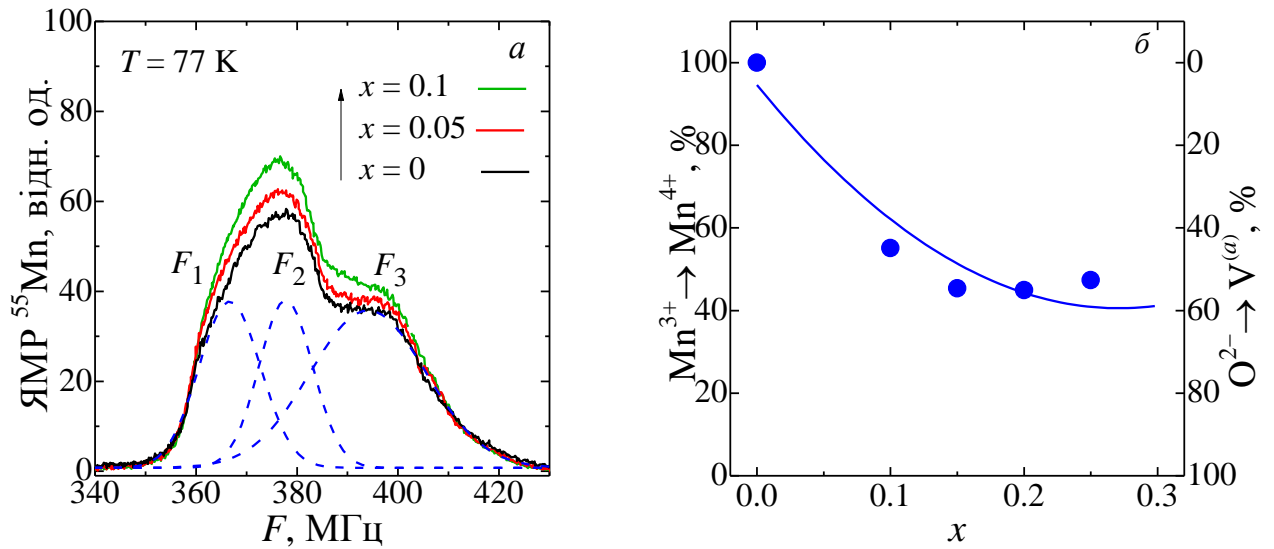


Рис. 8. ЯМР спектри  $^{55}\text{Mn}$  (а) і внесок двох механізмів компенсації заряду в збереження електронейтральності (б) манганітів  $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

поблизу яких знаходяться  $\text{V}^{(c)}$  вакансії. Спектр  $F_2$  відповідає різновалентним іонам  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , що знаходяться в стані подвійного обміну в бездефектній матричній структурі. Спектр  $F_3$  свідчить про часткову локалізацію іонів марганцю зниженої валентності, близької до  $\text{Mn}^{3+}$ , поблизу яких знаходяться  $\text{V}^{(a)}$  вакансії. На основі аналізу дефектних молярних формул реальної структури  $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  встановлено, що при неізовалентному заміщенні А-катиону компенсація заряду досягається за рахунок двох механізмів (див. рис. 8б): 1) зміни валентності іонів  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  ( $x \leq 0.1$ ); 2) зростання концентрації  $\text{V}^{(a)}$  вакансій ( $x > 0.1$ ).

Дослідження структурних і функціональних властивостей РЗ манганітів було також проведено для складів  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  (див. рис. 9б, 10а).

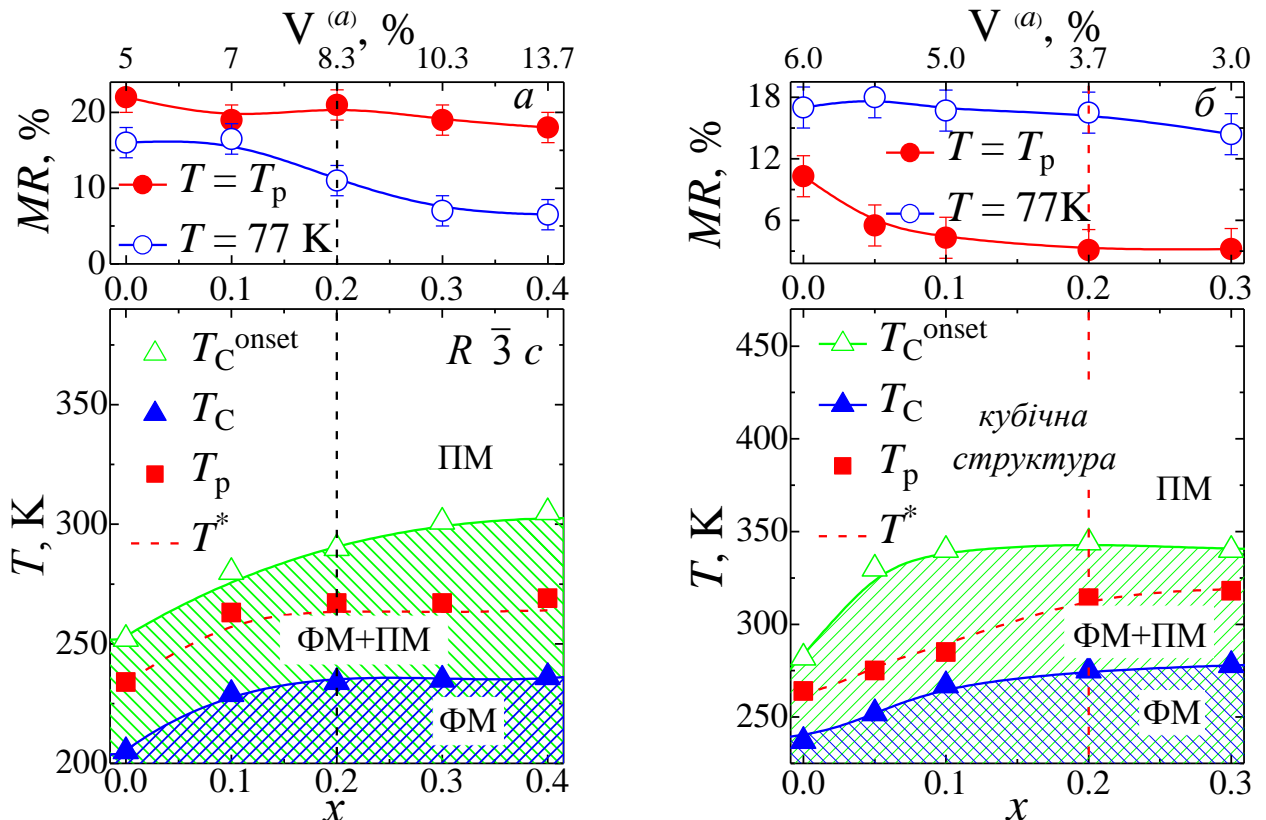


Рис. 9. Фазові діаграми керамік  $\text{La}_{0.9-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  (а) і  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  (б).

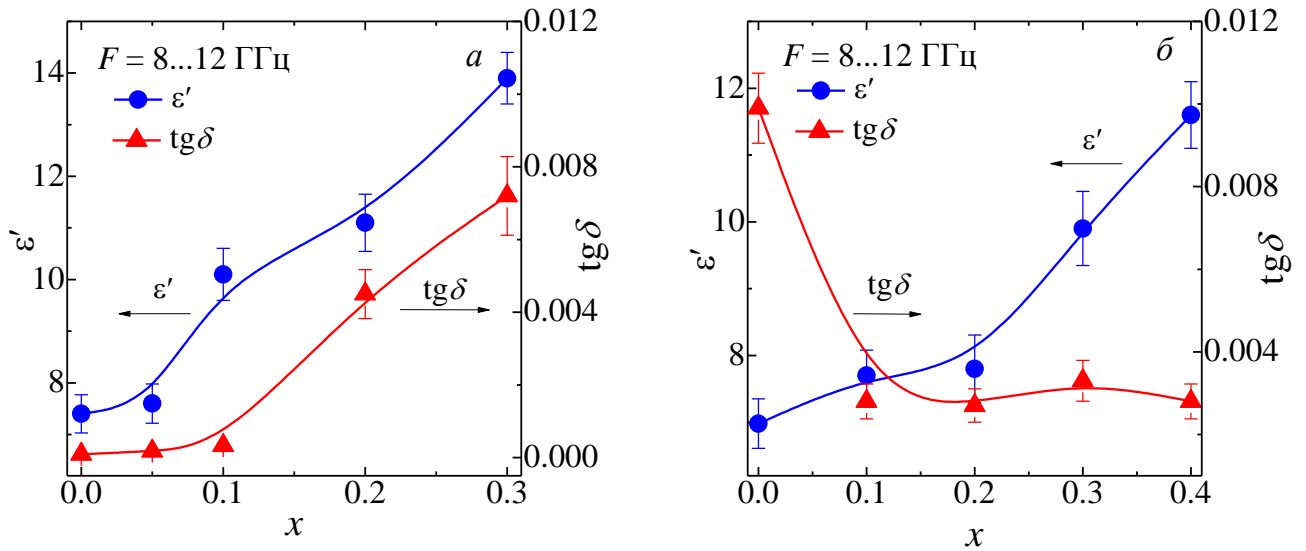


Рис. 10. Вплив надстехіометричного марганцю на діелектричні властивості манганітів  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  (а) і  $La_{1-x}Mn_{1+x}O_{3-\delta}$  (б).

Експериментально побудовані ФД «склад-дефектність структури-властивості» для двох систем  $La_{0.9-x}Ag_xMn_{1.1}O_{3-\delta}$  і  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  (див. рис. 9) дозволили встановити, що поліпшення магнітних і провідних властивостей РЗ манганітів при неізовалентному заміщенні А-катіону одновалентними іонами  $Ag^+$  і  $K^+$  спостерігається в обмеженому діапазоні концентрацій  $0 < x \leq 0.2$ . З подальшим зростанням концентрації  $x > 0.2$  незначні зміни магнітотранспортних властивостей обумовлено зміною дефектності  $D$ .

При дослідженні діелектричних властивостей РЗ манганітів  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  встановлено, що з ростом концентрації надстехіометричного

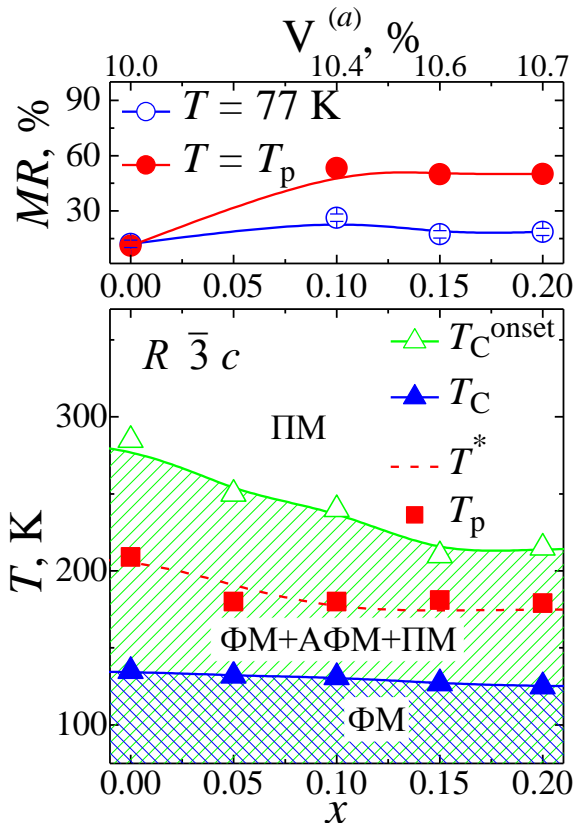


Рис. 11. Фазова діаграма кераміки  $(Nd_{0.7}Sr_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3-\delta}$ .

марганцю простежується збільшення відносної діелектричної проникності  $\epsilon'$  у НВЧ діапазоні на частоті  $F = 8 - 12$  ГГц (див. рис. 10а). Даний висновок підтверджується вимірами діелектричної проникності на самодопійованих манганітах  $La_{1-x}Mn_{1+x}O_{3-\delta}$  (див. рис. 10б). Таке збільшення  $\epsilon'$  при збільшенні вмісту надстехіометричного марганцю в манганітах  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  обумовлено зменшенням концентрації катіонних  $V^{(c)}$  вакансій у В-позиціях і появою іонів  $Mn^{2+}$  в А-позиціях реальної дефектної перовскітової структури.

При вивченні МР властивостей неодим-стронцієвих манганітів встановлено, що надстехіометричний марганець істотно в  $\sim 5$  разів збільшує величину МР ефекта при  $T_p$  без зниження температури Кюрі  $T_C$  в найбільш дефектних складах  $(Nd_{0.7}Sr_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3-\delta}$  при збереженні їхньої структурної однофазності (див. рис. 11).

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 перехідних металів (Cr, Fe, Co і Ni) на структуру, її дефектність, резистивні, магнітні, магніторезистивні та діелектричні властивості нестехіометричних складів вісмут-вміщуючих РЗ манганітів зі структурою перовскіту.

На основі аналізу температурних залежностей намагніченості  $M(T)$  та магніторезистивного ефекту  $MR(T)$  (див. рис. 12) було обрано склад РЗ манганіту  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  з оптимальною концентрацією іонів вісмуту  $x = 0.15$  в якості базового, який одночасно має найбільші значення намагніченості  $M$  та  $MR$  ефекту поблизу температури Кюрі  $T_C$ . При температурі  $T \sim 42$  К на температурних залежностях  $M(T)$  спостерігається пік, пов'язаний із наноструктурною площинною кластеризацією.

Встановлено, що найбільший вплив на зміну резистивних і магнітних властивостей Ві-вміщуючих РЗ манганітів  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$  при заміщенні надстехіометричного марганцю  $3d$ -іонами перехідних металів  $B = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  спричиняють іони заліза (див. рис. 13).

У наближенні моделі полярона малого радіуса визначено константу електрон-фононної взаємодії  $\gamma_{\text{ph}} = 7.0 - 7.7$ , максимальні значення якої відповідають нестехіометричному складу  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$  з  $B = \text{Fe}$  (див. табл. 2). Температурні залежності питомого опору  $\rho(T)$  в ПМ напівпровідниковій області ( $T > T_C, T_{\text{ms}}$ ) добре описуються рівнянням термоактивованого процесу стрибкової провідності:

$$\rho(T) = [k_B / (ne^2 D)] \cdot T^n \cdot \exp[E_a / (k_B T)], \quad (3)$$

де  $D = a^2 \cdot \nu$  – коефіцієнт дифузії;  $e$  і  $n$  – заряд і його концентрація;  $k_B$  – стала Больцмана,  $\nu$  – частота стрибка носіїв по квазілокалізованим поляронним станам, які знаходяться на відстані близько параметра елементарної комірки  $a$ ;  $n$  – показник ступеня при температурному множнику для адіабатичного ( $n = 1$ ) та неадіабатичного ( $n = 1.5$ ) процесів.

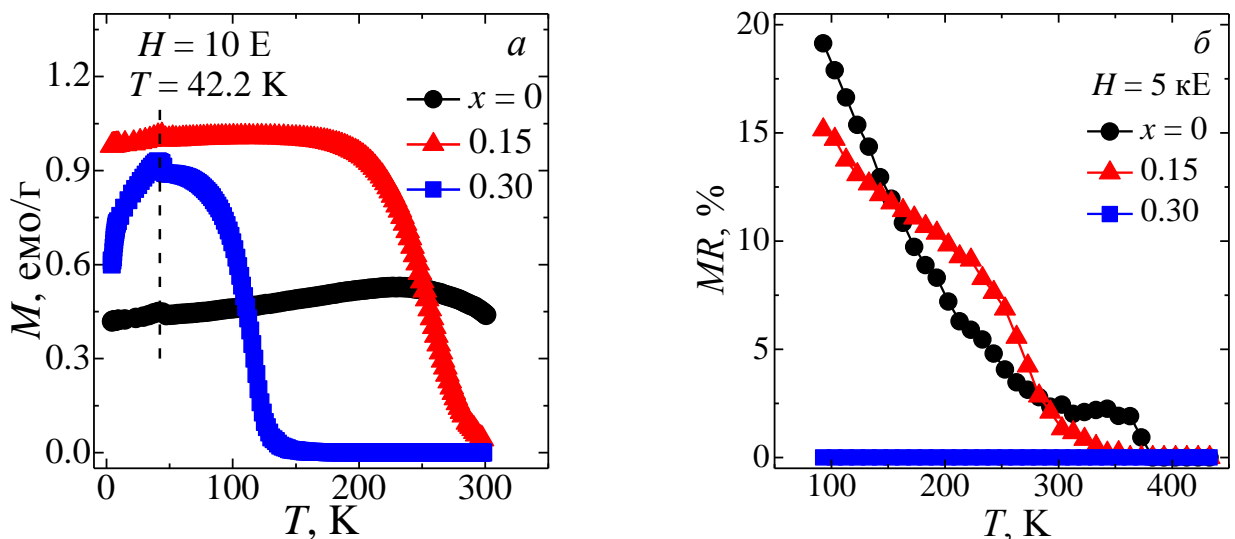


Рис. 12. Температурні залежності намагніченості (а) та  $MR$  ефекту (б) кераміки  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

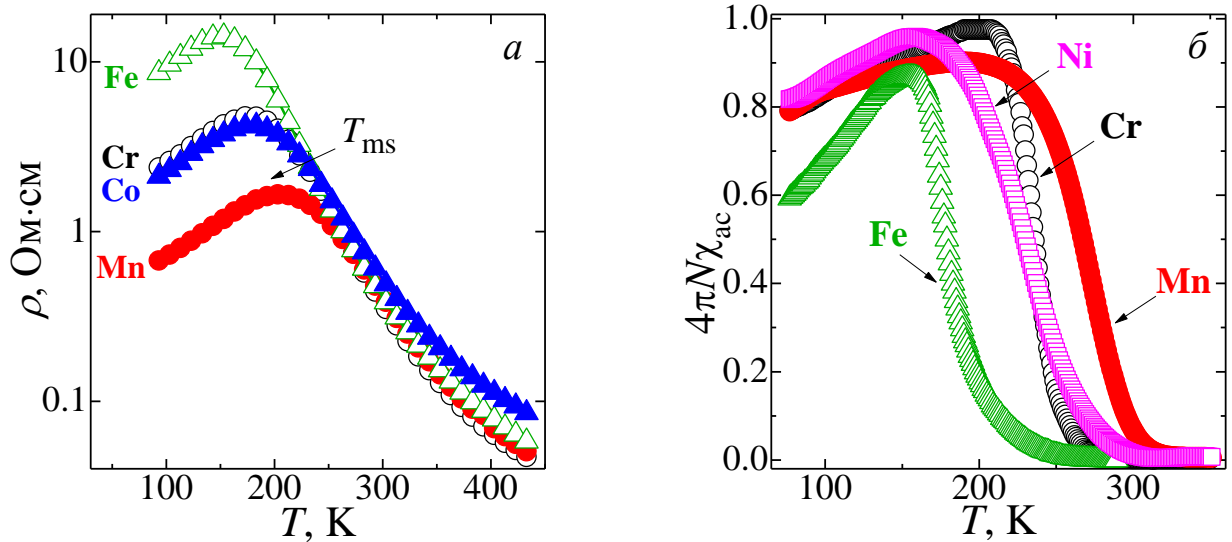


Рис. 13. Порівняльний аналіз температурних залежностей питомого опору (а) та магнітної сприйнятливості (б) кераміки  $La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.05}B_{0.05}O_{3-\delta}$  з  $B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$  при  $x = 0.05$ .

Енергія активації  $E_a$  у рівнянні (3) має вигляд:

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

де  $\theta_D$  – температура Дебая, визначена зі співвідношення  $h\nu = k_B\theta_D$ ;  $W_D$  – різниця енергій між локалізованими станами та  $W_H$  – енергія стрибка полярона. Для визначення енергії активації  $E_a$  у високотемпературній області ( $T > \theta_D/2$ ) було використано лінійну апроксимацію  $\ln(\rho/T) = f(1/T)$  для адіабатичного процесу з  $n = 1$  у рівнянні (3). Відхилення від лінійної залежності  $\ln(\rho/T) = f(1/T)$  відповідає температурі  $T = \theta_D/2$ . Для низькотемпературної області ( $T < \theta_D/4$ ) визначено енергію

Таблиця 2

Порівняльний аналіз параметрів поляронної моделі ( $E_a$ ,  $\theta_D$ ,  $\nu$ ,  $W_D$ ,  $J$ ,  $W_H$ ,  $\gamma_{ph}$ ) та діелектричних властивостей ( $\epsilon'$ ) 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	$\theta_D$ , К	$\nu$ , ТГц	$\epsilon'$	$W_D$ , меВ	$J$ , меВ	$W_H/3$ , меВ	$\gamma_{ph}$
$La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1}O_3$	180.7	594	12.7	6.4	1.09	28.89	60.07	7.05
$La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{0.9}Fe_{0.2}O_3$	181.2	500	11.3	7.3	34.1	25.39	54.72	7.62
$La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{0.8}Fe_{0.3}O_3$	177.5	458	10.0	6.75	50.8	23.77	50.70	7.71
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3^1$	140.5	370	7.7	13.0	1.5	20.1	46.57	8.78
$La_{0.5}Pb_{0.5}Mn_{0.7}Cr_{0.3}O_3^2$	123.0	606	12.5	9.5	16.6	16.7	38.23	4.39
$La_{1.0}Mn_{0.7}Fe_{0.3}O_3^3$	156.6	263	5.5	-	37.0	15.7	46.0	12.1
$La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3^4$	104.9	310	6.45	-	10.6	17.8	33.2	7.48
$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O_3^1$	147.9	350	7.3	-	5.7	19.24	48.35	9.63



$E_a = W_D$  для неадіабатичного процесу з показником  $n = 1.5$  у виразі (3). З урахуванням отриманих значень енергій  $E_a$ ,  $W_D$  і  $W_H$  визначено константу  $\gamma_{ph} = 2W_H/h\nu$  (див. табл. 2). Високі значення константи  $\gamma_{ph} > 4$  свідчать про часткову локалізацію  $e_g$ -електронів у результаті ослаблення подвійного обміну  $Mn^{3+}(3d^4) \leftrightarrow O^{2-}(2p^6) \leftrightarrow Mn^{4+}(3d^3)$  іншими  $3d$ -іонами  $Mn^{3+}(3d^4) \leftrightarrow O^{2-}(2p^6) \leftrightarrow B(3d^n) \leftrightarrow O^{2-}(2p^6) \leftrightarrow Mn^{4+}(3d^3)$  та точковими дефектами вакансійного типу  $Mn^{3+}(3d^4) \leftrightarrow V^{(a)} \leftrightarrow Mn^{4+}(3d^3)$ . Отримані результати параметрів поляронної моделі (див. табл. 2) добре корелюють з літературними даними (<sup>1</sup>A.M. Ahmed et al. // Phys. Status Solidi A. – 2015. – V. 212. – P. 623; <sup>2</sup>A. Banerjee et al. // J. Chem. Phys. – 2001. – V. 115. – P. 1550; <sup>3</sup>W. Khan et al. // J. Chem. Phys. – 2011. – V. 135. – P. 054501; <sup>4</sup>M. Eshraghi et al. // J. Rare Earths. – 2014. – V. 32. – P. 965).

Існування полярона малого радіуса для всіх складів підтверджується виконанням умови Гольштейна:  $J < W_H/3$ , де  $J(T) \approx 0.67h\nu (T/\theta_D)^{1/4}$  – ширина поляронної зони при  $T = 300$  К (див. табл. 2).

На основі аналізу експериментальних даних побудовано ФД магнітного та провідного станів Ві-вміщуючих РЗ манганітів  $La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1-x}B_xO_{3-\delta}$  з яких видно (див. рис. 14), що при заміщенні надстехіометричного марганцю  $3d$ -іонами перехідних металів спостерігається зниження температур фазових переходів  $T_{ms}$  і  $T_C$ , зменшення МР ефекту та розширення температурного діапазону магнітного фазового розшарування, що обумовлено ослабленням подвійного обміну  $B$ -катіонами заміщення та точковими дефектами вакансійного типу.

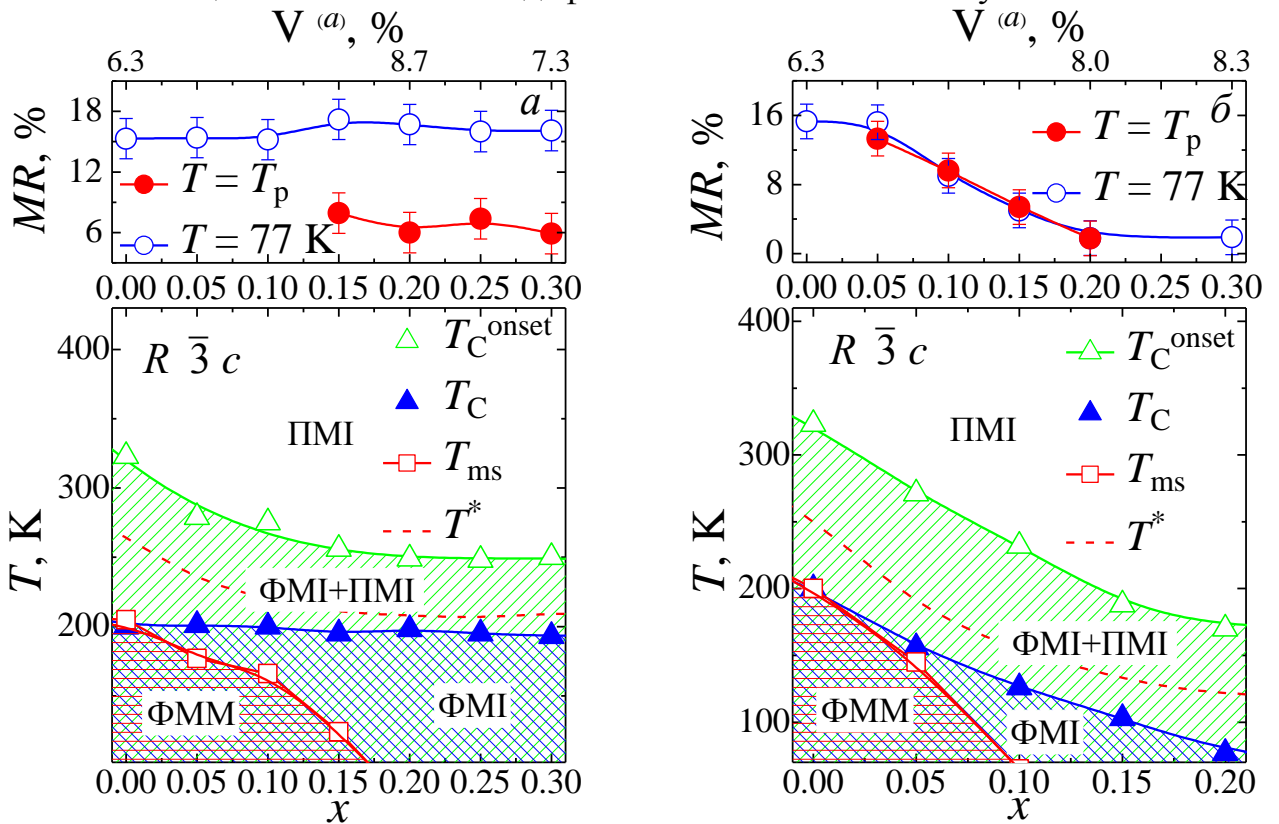


Рис. 14. Експериментальні фазові діаграми «склад-дефектність структури-властивості» керамічних зразків  $La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1-x}B_xO_{3-\delta}$  з  $B$ -катіонами Cr (а) і Fe (б).

## 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-катіону, із неізовалентним заміщенням А-катіону 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-катіону іоном із ряду лантанодів  $Ln = La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}$  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-катіону одновалентними іонами  $Ag^+$  та  $K^+$  обмежено діапазоном концентрацій до 20% і при подальшому заміщенні А-катіону 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 В-позиціях і збільшенням концентрації іонів  $Mn^{2+}$  в А-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.

## 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  $^{55}\text{Mn}$  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  $^{55}\text{Mn}$  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  $^{55}\text{Mn}$ , 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,  $^{55}\text{Mn}$  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  $\text{K}^+$  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. Пашенко, В.П. Пашенко, 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-я международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014», 8 апреля 2014: тезисы доклада. – Москва, 2014. – С. 295 – 297.
11. Пашенко 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. Пашенко, В.П. Пашенко, 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» ODPO-18, 5 – 10 сентября 2015: тезисы доклада. – Ростов-на-Дону, 2015. – С. 197 – 200.
12. Пашенко 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. Пашенко, В.П. Пашенко, 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. Burhovetski, V.Ya. Sycheva, **M.O. Liedienov** // E-MRS 2015. Fall Meeting, 14<sup>th</sup> – 18<sup>th</sup> 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. Burhovetski, 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 // 5<sup>th</sup> 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,  $^{55}\text{Mn}$  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.
  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, 19<sup>th</sup> – 22<sup>th</sup> 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. 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. Боднарчук, 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. Fesych // 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. Burchovetskii, V.P. Kladko, A.I. Gudimenko, D.D. Tatarchuk, Y.V. Didenko, I.V. Fesych, 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. Fesych, 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 Вi-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» ОДРО-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 Вi-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.

## АНОТАЦІЯ

**Леденьов М.О. Магнітотранспортні та діелектричні властивості нестехіометричних складів вісмут-вміщуючих рідкісноземельних манганітів зі структурою перовскіту. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2017.

Дисертаційну роботу присвячено встановленню закономірностей впливу складу та дефектності структури на функціональні властивості рідкісноземельних перовскітів. Встановлено, що зменшення температур фазових переходів у рідкісноземельних манганітах  $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  при ізовалентному заміщенні А-катиону іонами  $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  і  $\text{Eu}^{3+}$  обумовлено збільшенням дефектності структури. Визначено дефектні молярні формули однофазного мультифероїка  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , отриманого удосконаленням експрес-методом швидкого рідкого спікання. Виявлено, що інтенсивне зростання температур фазових переходів у рідкісноземельних манганітах із надстехіометричним марганцем при неізовалентному заміщенні А-катиону одновалентними іонами  $\text{Ag}^+$  та  $\text{K}^+$  спостерігається в обмеженому діапазоні концентрацій 0 – 20%. Показано, що збільшення вмісту надстехіометричного марганцю в манганітах підвищує магнітоопір і відносну діелектричну проникність у СВЧ діапазоні. Встановлено, що найбільш сильний вплив на зміну властивостей манганітів  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$  спричиняють іони заліза  $\text{B} = \text{Fe}$ , для яких константа електрон-фононної взаємодії набуває максимальних значень. Експериментально побудовані фазові діаграми магнітного та провідного станів Ві-вміщуючих рідкісноземельних манганітів.

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

## АННОТАЦИЯ

**Леденёв Н.А. Магнитотранспортные и диэлектрические свойства нестехиометрических составов висмут-содержащих редкоземельных манганитов со структурой перовскита. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Физико-технический институт низких температур имени Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2017.

Диссертационная работа посвящена установлению закономерностей влияния состава и дефектности структуры на фазовые переходы, структурные, магнитные, резистивные, магниторезистивные, магниторезонансные и диэлектрические свойства нестехиометрических составов редкоземельных перовскитов с изовалентным замещением А-катиона, с неизовалентным замещением А-катиона и с замещением сверхстехиометрического марганца  $3d$ -ионами переходных металлов.

Для всех полученных составов экспериментально были определены дефектные молярные формулы реальной перовскитовой структуры. Установлено, что реальная структура содержит точечные дефекты вакансионного типа, как в катионной, так и в анионной подрешетке. Для определения средней валентности ионов марганца и нахождения дефектных молярных формул был использован новый подход, основанный на возможности использования не только ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  данных, но и результатов йодометрического титрования.

Установлено, что уменьшение температур фазовых переходов в редкоземельных манганитах  $\text{La}_{0,3}\text{Ln}_{0,3}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$  при изовалентном замещении А-катиона ионами  $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  обусловлено увеличением дефектности структуры.

Впервые определены молярные формулы реальной перовскитовой структуры мультиферроика  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . Установлено, что реальная перовскитовая структура  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  является дефектной, содержит катионные  $V^{(c)}$  и анионные  $V^{(a)}$  вакансии, а также разновалентные ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . На основании усовершенствованной экспресс-методики быстрого жидкого спекания были получены однофазные Bi-содержащие перовскиты с высокими значениями диэлектрической проницаемости при комнатной температуре.

Впервые обнаружено, что резкое повышение температур фазовых переходов «металл-полупроводник»  $T_{\text{ms}}$  и «ферро-парамагнетик»  $T_{\text{C}}$  в редкоземельных манганитах со сверхстехиометрическим марганцем при неизовалентном замещении А-катиона одновалентными ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{K}^+$  наблюдается в ограниченном диапазоне концентраций  $0 < x \leq 20\%$ .

Показано, что наибольшее увеличение магнитосопротивления в  $\sim 5$  раз без снижения температуры Кюри  $T_{\text{C}}$  происходит в наиболее дефектных неодим-стронциевых манганитах со сверхстехиометрическим марганцем. Увеличение содержания сверхстехиометрического марганца в манганитах приводит к росту относительной диэлектрической проницаемости в СВЧ диапазоне.



Определен состав редкоземельного манганита  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  с оптимальной концентрацией висмута, обладающий наибольшими значениями намагниченности и магниторезистивного эффекта вблизи температуры Кюри  $T_C$ . Впервые установлено, что наиболее сильное влияние на изменение магнитотранспортных свойств  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$  оказывают ионы железа  $B = \text{Fe}$ , для которых константа электрон-фононного взаимодействия принимает максимальные значения.

Обобщающим результатом проведенных экспериментальных исследований является построенная фазовая диаграмма магнитного и проводящего состояний нестехиометрических составов редкоземельных манганитов со структурой перовскита. Фазовая диаграмма позволяет определять состав редкоземельного манганита с контролируемой дефектностью структуры и с заданными функциональными свойствами.

**Ключевые слова:** структура перовскита, манганиты, дефектность структуры, мультиферроики, удельное сопротивление, магнитное упорядочение, ЯМР  $^{55}\text{Mn}$ , магнитосопротивление, диэлектрическая проницаемость, электрон-фононная связь.

## ABSTRACT

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

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.07 – solid state physics. – B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2017.

The thesis is devoted to establishing regularities in the effect of composition and defect structure on the functional properties of rare-earth perovskites. It has been established that a decrease in the temperatures of phase transitions in the course of an isovalent replacement of A-cation by  $Ln = La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}$  ions in rare-earth  $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$  manganites is caused by an increase in defect structure. The defect molar formulas have been determined for a single-phase  $Bi_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$  multiferroics obtained by the modified express-method of rapid liquid-phase sintering. It has been found that a sharp increase in the temperatures of phase transitions is observed in the course of a nonisovalent replacement of A-cation by monovalent  $Ag^+$  and  $K^+$  ions within a limited concentration range of 0 – 20 % for rare-earth manganites with superstoichiometric manganese. It has been shown that an increase in the content of superstoichiometric manganese raises the magnetoresistance and relative dielectric permittivity within UHF range in manganites. It has been established that iron ions  $B = Fe$  have the strongest effect on the change of the properties of  $La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1-x}B_xO_{3-\delta}$  manganites, for which the constant of electron-phonon interaction has the highest values. The phase diagrams of magnetic and conductive states for Bi-containing rare-earth manganites have been experimentally constructed.

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