

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
( НИУ « БелГУ » )

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

**Кафедра** теоретической и математической физики

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА  
НА ЗАРЯДОВОЕ И ОРБИТАЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ  
В  $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xO_3$

Диссертация на соискание академической степени  
магистра

Направление подготовки **03.04.02 Физика**,  
программа «**Физика конденсированного состояния**»

**Иванчихин Сергей Валентинович**

Научный руководитель  
Д.физ.-мат.н., проф. Захвалинский В.С.

Рецензент  
Д.физ.-мат.н., проф. Иванов О.Н.

Белгород 2016

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>3</b>
<b>1 Основные свойства и методы получения манганитов перовскитов</b>	<b>6</b>
1.1 Структура и характеристика	6
1.2 Методы получения	10
1.3 Основные свойства манганитов перовскитов	13
1.4 Применение манганитов перовскитов	23
<b>2 Получение и методы исследования образцов LCMFO</b>	<b>26</b>
2.1 Методы получения и характеристики образцов	26
2.2 Исследования электропроводности	27
2.3 Исследования магнитных свойств	29
<b>3 Механизмы электропроводности</b>	<b>32</b>
3.1 Прыжковая проводимость в перовскитах	32
3.2 Результаты исследования	37
3.3 Методы расчетов	37
3.4 Результаты	38
<b>4 Магнитные свойства</b>	<b>39</b>
4.1 Гистерезис	39
4.2 Экспериментальные результаты	45
4.3 Результаты исследования магнитных свойств	46
<b>Заключение</b>	<b>47</b>
<b>Литература</b>	<b>47</b>

# Введение

На протяжении долгого времени физика легированных полупроводников, которые представляют собой неупорядоченные системы, занимает центральное место в физике конденсированного состояния и представляет большой интерес для исследователей. [1]. Перовскиты редкоземельных манганитов, также известные как оксиды с колоссальным магнитосопротивлением, в последнее время привлекают внимание исследователей.

С практической точки зрения, интерес к этим материалам вызывает необычно огромное магнетосопротивление. Однако, в последнее время было установлено, что КМС манганиты имеют многообещающий потенциал.

Колоссальное магнетосопротивление представляет собой свойство некоторых материалов, в основном манганитных перовскитных оксидов, которые позволяют им резко менять электрическое сопротивление в присутствии магнитного поля. Магнетосопротивление традиционных материалов позволяет изменять сопротивление до 5%, а материалов с КМС - вплоть до нескольких порядков.

Наиболее широкое применение получили сложнооксидные соединения со структурой перовскита  $RVO_3$ , где  $R$  – редкоземельный элемент,  $V$  – переходный металл благодаря уникальному сочетанию свойств: магнитных, каталитических и электрических. Эти свойства можно легко варьировать с помощью легирования [2].

Со времени открытия колоссального магнитосопротивления в манганите  $Ln_{1-x}Ae_xMnO_3$ , где  $Ln$  - элемент группы лантана,  $Ae$  - двухвалентный элемент, проводится множество исследований перовскитных материалов [4]. Изменение концентрации элемента  $Ae$  сильно меняет физические свойства манганитов. Это связано с фазовыми переходами с разными типами упоря-

дочения: структурного, электронного, магнитного и т.д. Огромное количество работ посвящено составам при  $0 < x < 0.5$ , где дырки, расположенные в расщепленной запрещенной зоне марганца, являются свободными носителями.

Последнее время много времени отводилось исследованию зарядового упорядочения в  $Ln_{0.5}Ae_{0.5}MnO_3$ -манганитах [10]. Исследования показали наличие тесной взаимосвязи между упорядочениями: зарядового, спинового и орбитального, которые оказывают влияние на магнитные и транспортные свойства. В узкой области фазовой диаграммы происходит конкуренция между металлическим ферромагнитным и порядком антиферромагнитного вблизи  $x = 0.5$  ( $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 1$ ). Также на свойства данных материалов оказывает кислородное содержание, небольшие изменения которой приводит к сдвигу из дырочно-допированной части фазовой диаграммы в электронно-допированную.

Манганиты  $La_{1-x}Ae_xMnO_3$  с  $x > 0.5$  менее восприимчивы к изменению по кислороду, потому что они находятся глубже от границы (FM/AFM) в фазовой диаграмме и их свойства менее известны. Особого внимания заслуживают соразмерные соединения  $La_{0.33}Ca_{0.67}MnO_3$  ( $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 1/2$ ) и  $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$  ( $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 1/3$ ), в которых были обнаружены полосовые структуры (stripes) [8], которые представляют собой регулярное чередование структурных элементов, образованных преимущественно цепочками ян-теллеровских  $Mn^{3+}$ -ионов и других, образованных только цепочками  $Mn^{4+}$ -ионов.

Механизм зарядового упорядочения мало изучен из-за того, что он приводит к единовременному упорядочению зарядов, спинов и орбиталей ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Легирование небольшими объемами разных элементов, которые замещают места ионов  $Mn$ , может вызвать значительную перемену физических свойств манганитов, которые сходны изменениям, вызванным приложением магнитного поля или другими воздействиями. Такие явления тесно взаимосвязаны, поэтому изучение легирования ионов  $Mn$  занимает важное место в их понимании. Например, переход изолятор-металл был обнаружен в  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-y}Cr_yO_3$  в отсутствие магнитного поля [9]. Легирование хромом  $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.8}Cr_{0.2}O_3$  приводит к подавлению зарядового упорядоче-

ния и появлению магнитосопротивления. Все это указывает на возможность наличия колоссальной модификации фазовой диаграммы манганитов методом легирования их магнитными катионами на места  $Mn^{3+}$ .

Влияние замещения ионов железом на зарядовое упорядочение также вызывает внимание, потому что  $Fe^{3+}$ -ион имеет такой же радиус с ионом  $Mn^{3+}$ , является магнитным, но не ян-теллеровским катионом и в отличие от  $Cr^{3+}$  не принимает участия в механизме двойного обмена. Роль легирования железом на магнитные и электрические свойства тесно изучалась, в основном, в дырочно-допированных манганитах  $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO_3$  ( $x = 0.3$  и  $0.25$ ) [7]. В таких веществах  $Fe^{3+}$  замещает  $Mn^{3+}$  и не поддерживает ферромагнитное взаимодействие двойным обменом в паре  $Fe^{3+} - Mn^{4+}$ .

В пограничном в фазовой диаграмме составе  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  изучалось легирование железом на температурное поведение намагниченности и удельного электросопротивления, однако полученные данные носят противоречивый характер. Поскольку, как отмечалось выше, составы, близкие к  $La/Ca = 1$ , очень чувствительны к содержанию кислорода, даже очень незначительные вариации в кислородном содержании могут сильно изменить их физические свойства, что, по-видимому, и объясняет противоречивость сообщенных результатов.

Для веществ с основным состоянием антиферромагнитного изолятора ( $x > 0.5$ ) не было проведено никаких систематических исследований о влиянии замещения ионами железа на зарядовое упорядочение. Также не изучалось влияние легирования железом на структуру  $LaCaMnFeO$  методом трансмиссионной электронной микроскопии.

# Глава 1

## ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАНГАНИТОВ ПЕРОВСКИТОВ

### 1.1 Строение и характеристика

Исследователи уделяют наибольшее внимание соединениям с основными элементами структуры в виде октаэдров  $BX_6$ , которые содержат катионы средних размеров и соединены между собой различными способами. Особое внимание следует уделить перовскитам и близким к ним веществам.

Семейство кристаллов  $ABX_3$  со строением вида перовскита можно охарактеризовать 3D каркасом из октаэдров  $BX_6$ , в промежутках которого находятся крупные катионы А ( $Z_A = 12$ ). В этом семействе присутствуют различные типы искажённых структур за счёт полярных, ротационных, янтеллеровских смещений ионов. К этой группе можно отнести некоторые высокотемпературные сверхпроводники, а также соединения, в структурах которых сохраняется отличительная особенность перовскитов: каркасы, слои или квадратные сетки из связанных вершинами октаэдров  $BX_6$ , пирамид  $BX_5$  и квадратов  $BX_4$  [11].

К перовскитам относят соединения, которые имеют иной катионный состав и аналогичны  $CaTiO_3$  (рис. 2.1) относят к перовскитам. Обычно их опи-

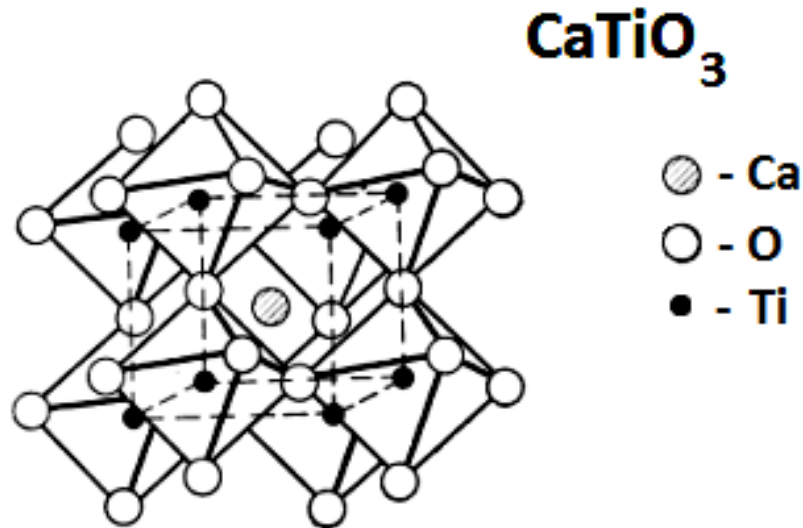


Рис. 1.1: Структура типа перовскита  $ABX_3$ .

сывают формулой  $A[BO_3]$ , где  $A$  - двухзарядный,  $B$  — четырехзарядный катион. Отсюда видно, что  $A$  и  $B$  могут быть трехзарядными. В этой структуре ( $P_m\bar{3}m-1$ ) атомы находятся в центрах кубических элементарных ячеек ( $A$  и  $O$  образуют кубическую гранецентрированную решетку). Следовательно, атом  $A$  окружен 12 атомами кислорода, в то время как атом  $B$  окружен по октаэдру шестью атомами кислорода. Такому распределению атомов отвечают дебаевские радиусы экранирования пропорциональные  $r_{DZnS}$  для атомов  $A$  (двухзарядные катионы) и  $r_{DNaCl}$  для атомов  $B$  (четырёхзарядные катионы) [14].

Сложные оксиды общей формулы  $ABO_3$  и  $A_2BO_4$  характеризуются своей каталитической активностью. Их структура предполагает наличие редкоземельного элемента в позиции  $A$  и  $3d$ -переходного металла в позиции  $B$ . Благодаря этому они обладают электрическим и магнитным свойствами, которые позволяют использовать данные сложные оксиды в различных электрохимических устройствах, топливных элементах и т.д. Основной задачей по исследованию данных оксидов представляет собой поиск составов с заданными свойствами. Одним из способов модификации свойств является частичное замещение атомов в различных подрешетках [12].

Существует огромное количество перовскитов типа  $ABO_3$ . Задачу чрез-

вычайно усложняет возможность добавления неограниченного набора растворов и варьирование редкоземельных элементов  $A = La, Pr, Nd$ . Также необходимо отметить, что в даже нелегированном состоянии сложные оксиды могут обладать различными свойствами. Например, если  $LaBO_3$  с  $B = Ti, V, Cr, Mn, Fe$  и  $Co$  - антиферромагнитные диэлектрики, то с  $B = Ni$  или  $Cu$  - парамагнитные металлы. Этот факт говорит о важности числа электронов в заполнении  $3d$ -оболочки переходного металла и химической формулы. Эти параметры оказывают определяющее воздействие на свойства соответствующего оксида [13].

Структура перовскита является многоуровневой и принадлежит ряду Рудлесдена - Поппера (рис. 1.2). Формульный модуль представлен в виде формулы  $(R, A)_{n+1}Mn_nO_3$ , в котором  $n$ -слойные  $Mn - O$  уровни формируют изолированный стандартный блок. В пределе  $n = \infty$  это соответствует структуре перовскита. Структура перовскита чрезвычайно устойчива к химическим модификациям в  $A$  - подрешетке, поэтому эти соединения подходят для легирования носителями, что является важным свойством перовскитов и родственных им структур.

Манганиты представляют собой класс новых функциональных материалов, особенностью которых является наличие структуры перовскитов. Они имеют общую формулу вида  $R_{1-x}A_xMnO_3$ , где  $R$  - трехвалентный редкоземельный элемент ( $La, Y, Nd$ ), а  $A$  - двухвалентный щелочноземельный элемент ( $Sr, Ca, Ba$ ). В редкоземельных манганитах  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  при нормальной температуре могут образовываться три типа структур в зависимости от концентрации стронция или кислорода : моноклинная, орторомбическая и ромбоэдрическая.

Вышеперечисленные типы решеток манганитов со структурой перовскита в первом приближении можно считать искаженными кубическими решетками. Обычно выделяют два типа искажений: развороты октаэдров  $MnO_6$  относительно друг друга и ян-теллеровские деформации, искажающие сам октаэдр. В последнем случае шесть различных длин связи  $Mn - O$  могут возрастать или удлиняться в различных направлениях. Они называются  $Q_2$ - или  $Q_3$ -ян-теллеровскими модами в зависимости от типа деформаций.



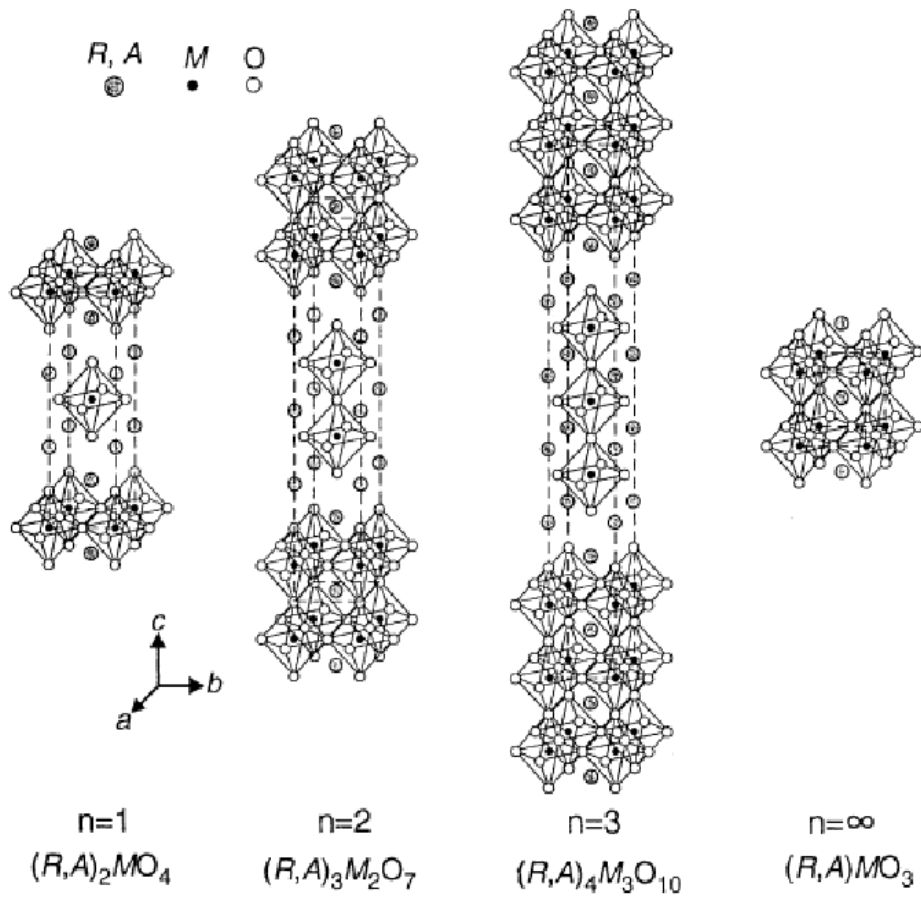


Рис. 1.2: Схематическая структура многоуровневых перовскитных составов [17].

Помимо этого, сильное воздействие на решетку оказывает зарядовое расположение ионов  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$ , легированные ионы и магнитное упорядочение [16]. Все это оказывает влияние на перекрытии электронных облаков ионов марганца и кислорода, что также оказывает влияние на связь между спинами магнитных ионов марганца и проводимость соединения.

Сейчас большое развитие получили методы синтеза манганитов в виде керамики, монокристаллов и тонких плёнок. Методы получения сложнооксидных материалов обычно разделяют на керамические и методы с использованием растворов (солевых т.д.) [18].

## 1.2 Методы получения

Стандартный метод получения керамических образцов включает в себя повторяющееся измельчение, прессование и отжиг составляющих оксидов до получения однофазного вещества. Начальные оксиды размалывают, прессуют и отжигают при 1200°С на открытом воздухе в течение нескольких часов. Процедура повторяется по необходимости до получения однородной фазы.

Керамический синтез соединений  $R_{1-x}A_xMnO_3$  традиционно проводится в высокотемпературной области ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ) [19–21]. При проведении твердофазных реакций для повышения гомогенности материала применяют чередующиеся частые перетиравания в процессе отжига. Также иногда используется получение под давлением для получения однофазности состава. Этот способ является эффективным при необходимости стабилизации катионов небольшого радиуса в сравнительно больших пустотах [22].

Сейчас существует множество методов получения конструкционной и функциональной керамики с интересными свойствами. Например, золь-гель технология позволяет получать твердые растворы манганитов квазибинарных систем. Главным отличием от традиционного оксидного керамического метода является использование порошков ксерогелей, которые получают в результате этапов выпаривания с образованием гелей и их высушивания для получения ксерогелей, которые являются нанодисперсными. Термообработка приводит к образованию фазы твердого раствора, что оказывает положительное воздействие на структуру. Это приводит к улучшению однородности с сохранением высокой дисперсностью частиц. Рентгенофазный анализ свидетельствует об образовании фазы соответствующего твердого раствора независимо от его состава после термообработки при 700°С (время 1 ч.). Тогда как для керамического метода получения требуется более длительная термообработка (5-6 ч.) при 1200 – 1300°С. Таким образом, преимуществом золь-гель технологии является не только уменьшение температуры начала и времени протекания твердофазных реакций, но и получение высокодисперсных образцов, превосходящих по величине удельной намагниченности и значению температуры Кюри керамические [23].

Одной из проблем роста монокристаллов манганитов является высокая

температура плавления ( $\sim 2000^\circ\text{C}$ ) и маленькая растворимость в обычных высокотемпературных растворителях. Обычно данную проблему решают применением метода плавающей зоны [24, 25, 28]. Преимуществом данного метода является бестигельность, гарантирующая отсутствие взаимодействия с материалом контейнера. Рост необходимых осединений требует однородную плотность «питающего стержня» по всей длине и однородность его состава. Поэтому при его приготовлении используют горячее прессование и спекание при  $1100 - 1500^\circ\text{C}$ . Это позволяет стабилизировать состав расплава в зоне роста и избежать затекания расплава в поры образца за счет капиллярного эффекта. Для затравки используется либо затравочный монокристалл в определенной ориентации, либо плотный поликристаллический образец [27]. Для получения кристаллов диаметром  $\sim 5$  мм методом плавающей зоны используют скорость движения зоны роста  $\sim 5 - 7$  мм/час [22].

Для получения метастабильных соединений в неорганической химии используют гидротермальный метод синтеза, который позволяет вырастить кристаллы, подходящие для рентгеновской дифракции [26, 29]. На рисунке 1.3 изображен метод зонной плавки в инфракрасной печи.

Кристаллизация из растворов в расплавах солей является наиболее широко распространенным методом выращивания кристаллов в многокомпонентных системах [30] из-за того, что высокотемпературный растворитель (флюс), представленный в виде расплавленной неорганической соли или легкоплавкого оксида, можно легко подобрать для большинства систем.

Высокая растворимость тугоплавких соединений в этих солях и окислах при температурах выше температуры плавления используется при выращивании кристаллов из расплавов. Самым трудным в этом методе является правильный и оптимальный выбор растворителя. Компоненты в достаточном для образования кристалла количестве растворяют при температуре, превышающей температуру насыщения, после чего тигель с расплавом подвергается медленному охлаждению. В результате рост происходит на спонтанно образовавшихся зародышах.

Также существует альтернативный метод электролиза с платиновыми электродами в расплавленной смеси  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$  в тиглях из стабилизиро-

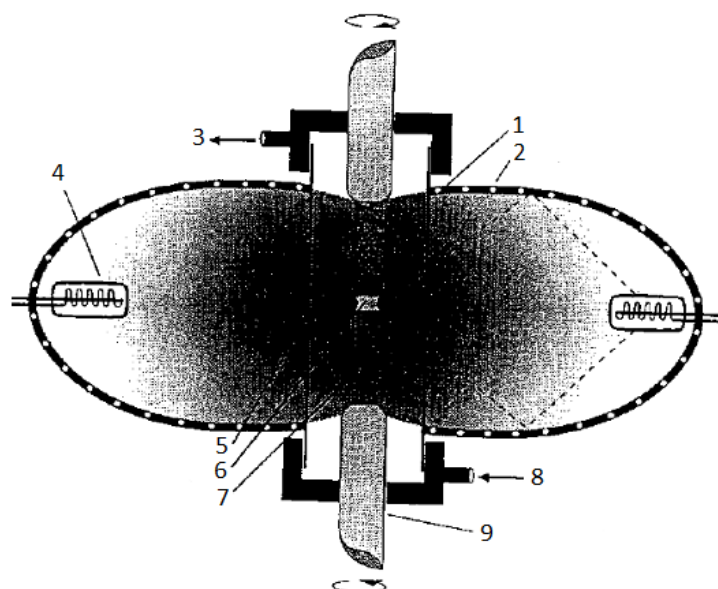


Рис. 1.3: Схема установки инфракрасной печи: 1 – кварцевая лампа, 2 – эллипсоидальные отражатели, 3 – газоотвод, 4 – галогенная лампа, 5 – поликристаллический ходовой валик, 6 – зона плавления, 7 – монокристаллический затравочный стержень, 8 – ввод газа, 9 – ведущий вал, вращающийся в противоположном направлении.

ванного  $ZrO_2$ . Также этот метод пригоден для синтеза щелочно-земельных аналогов. Таким способом удалось получить легированные стронцием пластинчатые кристаллы манганита лантана размером до  $0.25 - 4 \text{ мм}^2$ . В последнем случае температуру проведения процесса удается снизить до  $1100 - 920^\circ\text{C}$ , а рост кристаллов манганитов, легированных щелочными металлами, осуществляется при  $980 - 1000^\circ\text{C}$  [31, 32].

Довольно перспективным является разработка и усовершенствование экстракционно - пиролитического метода создания функциональных материалов, который позволяет получать однородных сложнооксидных материалов в виде порошков и тонких пленок из растворов экстрактов. Они смешиваются в требуемых соотношениях, которые затем сохраняются при термической деструкции. Этот разработанный метод позволяет использовать экстракционные системы, позволяющие получать неорганические вещества и материалы непосредственно из органических растворов без рекстракции металлов в водную фазу и последующего синтеза. Важным преимуществом является получение однородных промежуточных и конечных продуктов

и универсальность метода для продуктов разного состава. Данный способ позволяет получение однородных простых и сложнооксидных материалов в виде тонких пленок и порошков повышенной чистоты из растворов экстрактов, которые смешиваются в стехиометрических соотношениях и не изменяют стехиометрию при термической деструкции. Экстракционно-пиролитическим методом возможно осуществить синтез как тонкопленочных манганитов состава  $La_4Sr_4MnO_3$  и  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ , так и массивных образцов. Характерный размер зерен изначально имеет порядок 10 – 15 нм. Дальнейшая термообработка ведет к увеличению размеров зерен, в зависимости от условий термообработки [33].

### 1.3 Основные свойства манганитов перовскитов

Ценность перовскитов заключается в наличии важных свойств в практическом отношении: сегнето- и антисегнетоэлектрики, ферромагнетики и многие другие. Эти свойства определяются составом и структурой соединений [14]. Перовскитоподобные оксиды являются наглядным примером того, как незначительное изменение соотношений концентраций веществ может изменять электрические свойства кристаллических соединений от диэлектрических до ионной проводимости через полупроводниковую область [34]. Присутствие лантаноида в составе обычно свидетельствует о электронной проводимости [14]. Но, среди всех этих факторов, одними из наиболее определяющих являются кристаллоструктурные параметры [35].

Физические свойства оксидных материалов на основе  $Mn$ , называемыми в литературе манганитами, являются настолько богатыми, что само по себе вызывает интерес у исследователей. В некоторых соединениях изменение концентрации компонентов раствора может координально изменить фазовую диаграмму и физические свойства твердых растворов. Например,  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  при концентрациях  $0.2 \leq x \leq 0.48$  испытывает переход металл-диэлектрик, а при других - остается диэлектриком [39].

Исходными веществами являются трёхкомпонентные оксиды  $LaMnO_3$  и  $AMnO_3$ , где  $A = Ca, Sr$  или  $Ba$  - антиферромагнетики с локализованными

ми на узлах спинами, занятых ионами марганца. А в четырёхкомпонентной стехиометрии  $La_{1-x}A_xMnO_3$  с промежуточными составами ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ) проявляют проводимость металлического типа, которая наблюдается ниже температуры Кюри  $T_C$  [15]. Также в твердых растворах и чистых соединениях наблюдаются структурные разнообразные фазовые переходы. В зависимости от состава, физические свойства сильно зависят от искажений кристаллической решетки. Также стоит учесть вклад колебаний кристаллической решетки в формирование свойств этих веществ. Важную роль для понимания свойств несет информация о фононном спектре [39].

Изначально в основе теоретического описания магнитных и транспортных свойств манганитов перовскитов лежала модель двойного обмена. В ее рамках предполагалось, что концентрационный переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в манганитах происходит посредством формирования однородной по всему кристаллу неколлинеарной магнитной структуры. Однако, был предложен другой механизм фазового перехода ферромагнетик-антиферромагнетик. В его основе лежало предположение, промежуточная магнитная фаза является смесью антиферромагнитных и ферромагнитных областей, чье появление обусловлено сценарием электронного фазового расщепления. Гуденаф предположил, что магнитные свойства манганитов определяются типом их орбитальной структуры. Согласно правилам 180-градусного суперобмена, статическое упорядочение  $d_z^2$  орбиталей ионов  $Mn^{3+}$  приводит к стабилизации антиферромагнитной структуры А- типа, а динамические орбитальные корреляции обуславливают возникновение ферромагнитных взаимодействий. Из этого следует, что фазовый переход антиферромагнетик-ферромагнетик в манганитах может происходить через образования фаз с различной орбитальной динамикой [38].

Особенности физических свойств манганитов объясняются довольно тесной взаимосвязью зарядовых, решёточных, орбитальных и спиновых степеней свободы [15]. Особое интерес вызывает явление сильной зависимости электросопротивления от внешнего магнитного поля в манганитах со смешанной степенью окисления марганца, которое получило название эффекта колоссального магнетосопротивления [37].

Магнетосопротивление - это эффект, который можно свести к изменению электрической проводимости материала при помещении его в магнитное поле. В обычных металлах данное явление уже давно известно и объяснено. В металле электроны проводимости в магнитном поле должны двигаться по спиральным траекториям. Эффект становится заметным только в достаточно сильных полях, при которых траектория электрона существенно искривляется на длине свободного пробега. Длиной свободного пробега называется среднее расстояние, на которое может сместиться электрон в металле при воздействии электрического поля между соударениями с дефектами, атомами решетки или примеси. Тогда рассеяние электронов при таких соударениях, изменяющих их направление движения после соударения, называется сопротивлением. В металлах магнетосопротивление наблюдается при низких температурах в очень сильных полях. Например, в чистой меди при индукции поля 10 Тл и температуре 4 К проводимость меняется в 10 раз. Первоначально, магнетосопротивление в металлах мало использовалось на практике из-за высоких полей и низкой температуры [36, 40, 41]. Термин «колоссальное» был введен для того, чтобы подчеркнуть различие с «гигантским магнетосопротивлением» (ГМС), которое было открыто в многослойных пленках и гранулированных сплавах в 1988 году, то есть в композитах с ферромагнитными (ФМ) наночастицами, распределенными в немагнитной матрице [39, 41].

Анализ многочисленных результатов исследований о материалах с КМС показывает, что наиболее часто этот эффект реализуется в катион – замещенных системах, в которых наблюдается концентрационный переход антиферромагнитный диэлектрик – ферромагнитный металл [42]. К таким материалам относятся манганиты со структурой перовскита.

Совершенно разной может быть физика магниторезистивного эффекта (МРЭ). Переход из ферромагнитного металлического (ФММ) в парамагнитное полупроводниковое (ПМП) состояние характерен с увеличением температуры для некоторых типов манганитов. Максимум МРЭ наблюдается в области температуры Кюри  $T_C$ , но может и не совпадать с ней. Для других манганитов может быть характерен переход при достаточно низкой температуре из антиферромагнитного изолирующего (АФМИ) в ФММ состояние. С

увеличением температуры происходит переход в ПМП [44].

Манганиты являются парамагнетиками в области высокой температуры, чья проводимость обеспечивается дырками в среде неупорядоченных спинов ионов  $Mn^{+3}$  и  $Mn^{+4}$ . При включении внешнего магнитного поля увеличивается подвижность дырок, появляется частичное магнитное упорядочение, что приводит к падению сопротивления всего образца. Следовательно, эффект будет максимальным в области перехода в ферромагнитное состояние  $T_C$  [43].

Формирование магнитных неоднородностей в парамагнитной области а также механизм проводимости оказывают влияние на колоссальное магнитосопротивление, наблюдаемое вблизи температуры Кюри  $T_C$  в манганитах. Написано огромное количество работ по транспортным свойствам дырочных манганитов на основе  $LaMnO_3$ , в которых описано, что электронный транспорт в парамагнитной области осуществляется поляронами малого радиуса [46].

Оксиды переходных металлов, такие как шпинели, гранаты, перовскиты и прочие, содержат Ян-Теллеровские (ЯТ) ионы ( $Cu, Cr, Mn, Fe$ ). Они обладают набором магнитных и структурных фазовых переходов, при которых их электрические, магнитные, оптические и упругие параметры могут изменяться довольно значительно, вплоть до нескольких порядков [48]. Фазовая диаграмма, представляющая собой функцию температуры, концентрации или значения суперобменного взаимодействия, ещё не до конца ясна для многих перовскитов.

Легированные манганиты  $La_{1-x}A_xMnO_3$  относятся к системам с сильными электронными корреляциями (СКЭС). Их свойства нельзя описать традиционной зонной моделью, поэтому для их описания применяют модель Хаббарда, которая стала фундаментальной для систем данного класса. Согласно этой модели, для движения по кристаллической решетки электроны перескакивают с узла на соседние узлы, если на таковых имеются только один энергетический уровень. В виде вторичного квантования гамильтониан модели Хаббарда можно записать в виде:



$$H = t \sum_{i,j,\sigma} a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma} + U \sum_{i=1} n_{i+} n_{i-}, \quad (1.1)$$

где  $a_{i,\sigma}$  - оператор уничтожения электрона со спином  $\sigma$  на узле  $i$ ,  $a_{i,\sigma}^+$  - оператор рождения электрона со спином  $\sigma$  на узле  $j$ ,  $n_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma}$  - оператор числа электронов со спином  $\sigma$  на узле  $i$ ,  $t$  - кинетическая энергия переходов  $U$  - потенциальная энергия кулоновского взаимодействия. При  $U \ll t$  модель Хаббарда описывает Ферми-жидкость, при  $U \gg t$  - сильно коррелированную систему, в промежуточной области - сложную систему, сочетающую в себе две противоположные тенденции: локализацию и делокализацию электронных состояний [52, 55–57].

Электронные и магнитные свойства манганитов можно определить шириной  $e_g$  электронной зоны  $W$  [3, 53, 58]. Увеличение ширины электронной зоны приводит к усилению металлических и ферромагнитных свойств замещенных манганитов. Это достигается за счет гидростатического давления, что помогает стабилизировать металлическое состояние и добиться упорядочения ионных вакансий [59].

Связь фазовых переходов диэлектрик-металл и парамагнетик-ферромагнетик качественно смог описать Зинер с помощью модели двойного обмена [61].

Электрические и магнитные свойства манганитов сильно зависят от радиуса редкоземельного иона при одинаковом соотношении  $Mn^{i+}/Mn^{j+}$  ( $i, j = 2, 3$  и  $4$ ). Например,  $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$  при температуре ниже  $T_C = 250$  К находится в состоянии ферромагнитного металла, а  $Tb_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$  - в состоянии полупроводникового спинового стекла при температуре замерзания магнитных моментов кластеров  $T_f = 40$  К [60].

Образование кластерных состояний в манганитах перовскитах можно объяснить неоднородностью плотности кулоновской энергии, связанной с неоднородной локализацией носителей зарядов. Ферромагнитные состояния помогают привести систему к низкоэнергетическому состоянию [62].

Многие физические свойства манганитов могут быть объяснены электронным обменом между ионами  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  и тем фактом, что марганец

способен одновременно присутствовать в структуре в различных степенях окисления. Так же свою роль вносит появляющееся спиновое и зарядовое упорядочение [13].

В соединении  $R\text{MnO}_3$  зарядовый баланс требует от марганца находиться в состоянии с валентностью  $\text{Mn(III)} \equiv \text{Mn}^{3+}$ , а в соединениях  $\text{AMnO}_3$  - в валентности  $\text{Mn(IV)} \equiv \text{Mn}^{4+}$ , причём состояние  $\text{Mn}^{3+}$  менее стабильно химически, чем  $\text{Mn}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{4+}$ . Иновалентное легирование или замещение  $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{A}^{2+}$ , вызывает перезарядку  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ . Это свидетельствует о том, что имеено дырки должны быть носителями тока в проводящих фазах сложных манганитов с  $x \leq 0.5$  [13].

Магнитная структура  $\text{LaMnO}_3$  представляет собой антиферромагнитную структуру, которая состоит из ферромагнитных уровней ионов  $\text{Mn}$ . Противоположные ориентации спинов присутствуют в чередующихся плоскостях (100). Моменты будут лежать в плоскости  $xy$ , тогда вектор антиферромагнетизма окажется направленным по оси  $z$ . Температура Нееля  $T_N$  у такого материала составляет 141 К [63].

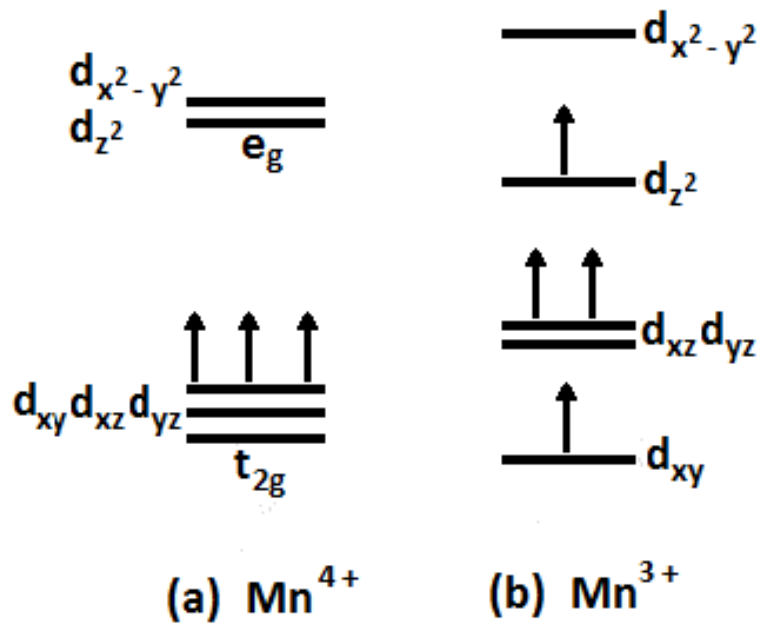


Рис. 1.4: Электронные конфигурации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  ( $d^3$ )(а) и  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ , ЯТ-ион)(б).

Согласно [64], если двухвалентными ионами  $Ca$  или  $Sr$  заменить трехвалентные ионы  $La$ , то кристаллы  $LaMnO_3$  приобретут спонтанную намагниченность, которая достигает насыщения при  $x = 0.3$ , а в области  $x = 0.5$  снова начинает пропадать из-за антиферромагнитности  $SrMnO_3$ .

Состав  $La_{1-x}A_xMnO_3$  при достаточно сильном легировании ( $x = 0.2 - 0.6$ ) полностью становится ферромагнитным. Температура Кюри  $T_C$  зависит от состава. Например, для  $A = Ca$  с  $x = 0.3$  эта температура равна 250 К. Для  $A = Sr$  в интервале от  $x = 0.25$  до 0.5 величина  $T_C$  от  $x$  зависит слабо, находящийся близко к 350 К. Чисто ферромагнитные материалы можно получить без использования легирующих добавок методом нестехиометрических составов. Тогда ферромагнитный  $LaMnO_3$  имеет  $T_C$  около 160 К. Недостаток  $La$  приводит к ферромагнетизму: эпитаксиальные тонкие плёнки  $La_{1-x}MnO_{3-y}$ , осаждённые на подложке  $SrTiO_3$ , ферромагнитны уже при  $x = 0$ . Но с ростом дефицита  $La$  температура Кюри плёнок возрастает от 135 К при  $x = 0$  до 265 К при  $x = 0.33$ . Отжиг в атмосфере кислорода поднимает температуру Кюри почти до комнатной [65].

Незаполненные  $3d$ -оболочки ионов марганца обеспечивают разнообразие физических свойств в манганитах. Именно благодаря этому свойству атомы марганца полностью или частично сохраняют локализованные магнитные моменты [56]..

Обменное и классическое дипольное взаимодействия являются основными в таких системах. Атома создает магнитное поле, благодаря которому возможно дипольное взаимодействие. Именно поэтому это взаимодействие всегда существует в системах с ненулевым атомным магнитным моментом независимо от его природы: орбитальный или спиновый. Но этих сил недостаточно для спонтанной намагниченности при комнатной температуре.

Однако, обменное взаимодействие при нормальных условиях вносит намного больший вклад, нежели дипольное, что приводит к ферромагнитному и антиферромагнитному упорядочению. Обменное взаимодействие имеет электростатическую природу, а не магнитную, что приводит к ориентации спиновых магнитных моментов. В этом случае электроны, которые участвуют во взаимодействии, принадлежат разным атомам. Поэтому упорядочение

спинов возникает из-за обменных сил между атомами, которые могут быть сонаправленными или антинаправленными (антиферромагнитными), а корреляция в атоме помогает параллельной ориентации спинов [66].

Кратко обменное взаимодействие можно описать следующим образом. Энергия многоэлектронной системы, с точки зрения квантовой механики, зависит от магнитного, т.е. спинового, состояния. Эффективное взаимодействие, которое возникает благодаря необходимой симметрии в перестановке электронов в электронной системе.

Тип обменного взаимодействия, ферромагнитное или антиферромагнитное, зависит от электронной структуры. Оно может быть прямым, когда взаимодействие происходит между парой магнитных атомов, или косвенным, через промежуточные атомы и электроны проводимости. Из-за этого вид и величина обменного взаимодействия сильно зависят от вида промежуточного иона, геометрии взаимного расположения атомов и расстояния между взаимодействующими атомами [68]. Величина кулоновского электростатического взаимодействия определяет интенсивность обменного взаимодействия.

Прямое обменное взаимодействие в полупроводниках между делокализованными электронами или дырками не имеет значения из-за небольшой плотности и экспоненциального ослабления с увеличением расстояния обменного взаимодействия. Исключением являются магнитные полупроводники с очень низкой температурой Кюри, что важно для спиновой инжекции.

Огромное количество веществ, таких как диэлектрики или полупроводники, имеют магнитное упорядочение ниже определенной температуры. В таких соединениях атомы, имеющие магнитный момент, не являются ближайшими соседями в кристаллической решетке, так как их разделяют анионы. В связи с этим, не происходит прямого перекрытия  $3d$ -волновых функций, откуда следует незначительность роли прямого обменного взаимодействия. В этом случае обменное взаимодействие происходит за счет электронов анионов и может быть названо косвенным обменным взаимодействием. Модель данного вида взаимодействия предложил Крамерс (1934 г.), а наиболее полно разработал Андерсон (1950) [69].

В работах Гуденафа-Канамори утверждается [72], что стремление среднего

угла связи  $Mn-O-Mn$  к  $180^\circ$  приводит к увеличению интенсивности обменных взаимодействий, а локальное распределение углов связи  $Mn-O-Mn$  можно описать расположением катионов в А-подрешетке. Статистическое распределение катионов может привести к серьезным локальным искажениям в расположении углов связи  $Mn-O-Mn$  и уменьшению влияния обменных взаимодействий [76].

Андерсон и Хасегава [73] согласовали модель двойного обмена. Они сделали предположение, что между магнитными ионами с одинаковым направлением спина существует взаимодействие. Тогда интеграл переноса будет описываться уравнением

$$t = t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (1.2)$$

где  $t_0$  – нормальный интеграл переноса, который зависит от пространственных волновых функций и множитель  $\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$  характеризует спиновую волновую функцию;  $\theta$  – угол между двумя направлениями спина. Такой тип взаимодействия абсолютно не похож на суперобмен, где образование пар пропорционально  $\cos(\theta)$  [31].

Можно сказать, что ферромагнитное состояние манганита является следствием металлизации, в то время как механизм ферромагнитного упорядочения, происходящий благодаря реальным перескокам носителей зарядов, называется двойным обменом. Такой вид взаимодействия является показательным для ферромагнетиков, но некоторые факты не объясняются данной теорией [75].

Зарядовое упорядочение ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  возникает в области ферромагнитной фазы в допированных системах. Модель двойного обмена не позволяет объяснить данное явление, в следствие чего в гамильтониан модели добавляются члены, которые учитывают распределения ионов марганца  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  по узлам решётки. Это обусловлено беспорядочным расположением 2-валентных ионов донора, что может привести к беспорядочному распределению кулоновского потенциала, который воздействует на  $e_g$ -электроны со стороны  $Mn$ .

Существуют предположения, что имеют место быть другие механизмы за-

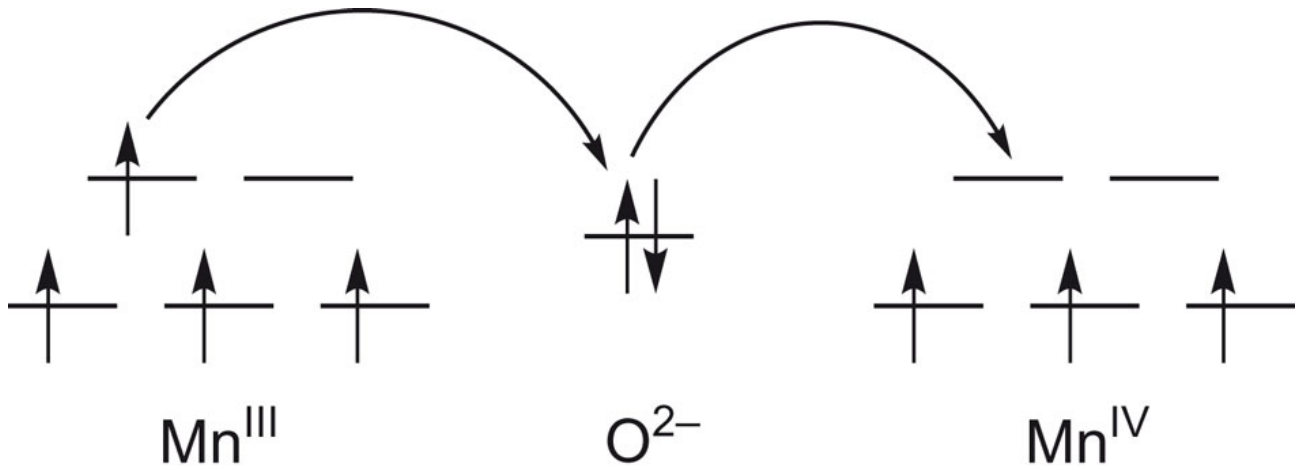


Рис. 1.5: Схема процесса двойного обмена.

рядового упорядочения из-за воздействия  $e_g$ -электронов с Ян-теллеровскими искажениями октаэдрического окружения беспорядочно расположенных ионов. Полосовые структуры в манганитах присутствуют в диэлектрической фазе, которые представляют собой чередующиеся цепочки ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Они состоят из одних и тех же ионов с последовательностью  $Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{3+}$ . Скорее всего, своим формированием они обязаны Ян-теллеровским искажениям окружений ионов  $Mn^{3+}$ , которые являются упругими взаимодействиями. Между ними находятся полосы из 3 цепочек, откуда можно сделать вывод, что имеют место силы отталкивания, которые не позволяют цепочкам сцепиться друг с другом [13, 47, 56, 77].

Не меньший интерес представляют различные виды зарядовых, спиновых и орбитальных сверхструктур, образованных янтеллеровскими ионами марганца в манганитах. Янтеллеровские ионы с различной валентностью ( $Mn^{3+}/Mn^{3+}$ ) и различной электронной конфигурацией индуцируют упругие деформации в кристалле, и электрон-решёточное взаимодействие посредством таких деформаций может приводить к возникновению различных сверхструктур. Исследователи уже наблюдали магнитное спиновое упорядочение в виде слоев из магнитных ионов  $Mn^{3+}$  и диэлектрических слоев ( $LaO$  или  $SrO$ ).

Диэлектрические и магнитные домены в размерах могут достигать до 103 Å. Альтернативным видом зарядового упорядочения является упорядочение в виде страйпов (полосовых структур), которые состоят из из цепочек

$Mn^{3+} - Mn^{3+} - Mn^{3+}$ , достигающих длины в 500 Å. До сих пор неизвестны механизмы и процессы образования солистых и полосовых структур в купратах, манганитах и хроматах. Происходит ли это из-за спинового, орбитального или зарядового упорядочения. В настоящее время известно лишь то, что не последнюю роль в этом процессе играет упругое взаимодействие, которое связано с общим взаимодействием между ионами Яна-Теллера. Также, в упорядочении нуждаются структуры, такие как полосовые и слоистые [13]. В магнитном упорядочении принимают участие все ионы кристалла.

Кроме зарядового и спинового, в манганитах можно наблюдать орбитальное упорядочение. Все эти три вида упорядочения связаны друг с другом. В кристалле орбитальные и спиновые своды тесно воздействуют друг на друга при отсутствии спин-орбитального взаимодействия в ионах, что проявляется в орбитальном упорядочении [56].

## 1.4 Применение манганитов перовскитов

Манганиты перовскиты на первом этапе исследования показали огромный потенциал для практического применения, чему способствовали их богатые физические и химические [80,82,83,85]. Чувствительность транспортных свойств к магнитному полю, резкий переход металл-диэлектрик при температуре Кюри, поляризуемость электрического поля материала и его последующее влияние на транспортные свойства, полуметалличность электронных зон и другое могут использоваться в различных устройствах.

Благодаря магнетосопротивлению эти вещества можно использовать в магнитных датчиках, магниторезистивных считывающих головках и магниторезистивной оперативной памяти. Магнитные датчики могут быть изготовлены из тонких пленок или монокристаллов манганитов перовскитов и могут быть использованы для определения величины магнитного поля в нескольких направлениях, выбирая правильную форму кристалла и коэффициент размагничивания. Однако хорошая чувствительность к магнитному полю может быть получена только в образцах манганитов с высокой плотностью межзёренных границ и в структурах с туннельным спиновым клапаном. Одно из

первых подобных работающих устройств состояло из двух слоёв ферромагнитного  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ , разделенных слоем  $SiTiO_3$ , сопротивление которого уменьшалось в два раза в поле меньше 200 Э [84]. Недостатком устройств, основанных на магнетосопротивлении межзёренных границ или на ферромагнитном туннельном переходе, является то, что высокая чувствительность к магнитному полю достигается только при температурах ниже 200 К [94].

В манганитах также наблюдается влияние электрического поля. Здесь верхний слой может быть парамагнитный, например STO [86], или сегнетоэлектрический, например PZT ( $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ ), а нижний слой представляет собой КМС материал, но изменения более сильные в случае с PZT, где изменения сопротивления канала составляют только 3% за 45 минут при комнатной температуре, что делает этот материал привлекательным для использования в энергонезависимых сегнетоэлектрических полевых устройствах [87, 91].

Большой температурный коэффициент сопротивления (ТКС, вычисляется как  $(1/R)(dR/dT)$ ) чуть ниже пика сопротивления делает эти КМС материалы интересными для использования в болометрических детекторах [95–98]. ТКС может достигать 15% на градус при 300 К [88], больше, чем в  $VO_2$ , который обычно используется в болометрах.

Поскольку свойства КМС материалов наиболее впечатляющие при пониженных температурах (ниже 100 К), при низких температурах комбинация тонких пленок высокотемпературных сверхпроводниковых купратов и КМС манганитов может привести к гибридным ВТСП-КМС структурам [89, 90]. Эти ВТСП-КМС структуры не только ведут к созданию потенциально новых устройств спиновой инжекции, но и могут позволить лучше понять некоторые важнейшие теоретические идеи.

Химическое использование включает в себя катализ, например, катализаторы для выхлопных систем автомобиля, датчики кислорода и твердые электролиты в топливных элементах. Каталитическая активность связана со смешанной валентностью  $Mn_{3+} - Mn_{4+}$  и возможностью образования кислородных вакансий в твердом теле [92, 93]. В последнее время манганиты перовскиты рассматриваются в качестве перспективных материалов при создании



магнитных холодильников, работающих при комнатных температурах, которые от традиционных парогазовых отличаются компактностью, высокой эффективностью, низким потреблением энергии и экологической безопасностью [98–100]. В этих материалах магнетокалорический эффект (МКЭ) достигает достаточно высоких значений. МКЭ проявляется в изменение температуры материала при изменении внешнего магнитного поля в адиабатических условиях [98].

На основании вышеизложенного целью настоящей работы является исследование влияния легирования железом на электропроводность и магнитные свойства манганита перовскитов  $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ . Для этого необходимо решить следующие задачи:

- 1 . Получить образцы для исследования.
- 2 . Провести исследование их качества, электропроводности и магнетосопротивления в диапазоне температур 10-300 К и магнитном поле 1 Тл.
- 3 . Провести исследование магнитных свойств.

## Глава 2

# Получение и методы исследования образцов LCMFO

### 2.1 Методы получения и характеристики образцов

Керамические образцы  $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  были получены с применением стандартной твердофазной реакции. Для синтеза использовались исходные материалы  $La_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  и  $SrCO_3$ . Порошок  $La_2O_3$  гигроскопичен и предварительно отжигался. Начальные смеси порошков были отжжены в воздухе при температуре  $1360^\circ\text{C}$  в течение 40 часов с промежуточным измельчением. Полученный таким образом порошок был отпрессован под давлением в таблетки, после чего таблетки были отожжены при температуре  $1300^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 22 часов.

Затем образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции. Определение индексов Миллера совместно с уточнением параметров элементарной ячейки было проведено по базе данных о кристаллической структуре.

Таблица 2.1: Параметры элементарной ячейки керамических образцов.

Состав	a(Å)	b(Å)	c(Å)
x=0.5	5.433	5.414	7.75
x=0.4	5.451	5.440	7.701
x=0.3	5.410	5.407	7.648
x=0.2	5.4134	5.416	7.636
x=0.1	5.426	5.419	7.647

## 2.2 Исследования электропроводности

Шестизондовый метод измерения удельного сопротивления полупроводников является самым распространённым. Этот метод не требует создания омических контактов к полупроводнику и позволяет измерять сопротивление объёмных образцов самой разнообразной формы и размеров, а также удельное сопротивление слоёв в полупроводниковых структурах. С точки зрения формы образца единственным условием применимости метода является наличие плоской поверхности, линейные размеры которой превосходят размеры системы зондов.

На двух концах плоской поверхности однородного изотропного образца расположены зонды, называемые токовыми контактами. Четыре металлические зонды имеют контакты с поверхностью в точках, которые расположены вдоль прямой линии, площадь соприкосновения зондов с образцом мала (точечные зонды), являются контактами напряжения. Инжекция носителей заряда в объём образца отсутствует, т.е. прохождение тока через полупроводник не меняет равновесную концентрацию носителей и электропроводности.

Установка для исследования зависимости проводимости от температуры состоит из следующих компонентов:

- 1 Криостат Janis CCS-350S (производитель Helix Technology Corporation) (в его состав входит гелиевый компрессор 8200 Compressor)
- 2 Термоконтроллера Model 331 фирмы LakeShore
- 3 Компьютер с ОС Microsoft® Windows® XP SP2 и установленным про-



Рис. 2.1: Криостат Janis CCS-350S.

граммным обеспечением Lab VIEW<sup>TM</sup>, позволяющим осуществлять автоматизированный сбор данных и их обработку

Криостат CCS-350S с замкнутым циклом (CCR) фирмы Janis дает возможность охлаждать образцы до температуры ниже 10 К, и используется для термостатирования образцов при получении температурных зависимостей  $R_H(T)$  и  $\sigma(T)$  в интервале температур от 8 К до 325К.

## 2.3 Исследования магнитных свойств

Исследование зависимости намагниченности от температуры керамических образцов проводились с помощью СКВИД магнетометра S600 в диапазоне температур  $T = 4 - 303$  К. Образцы охлаждались от 300К до 4 К в постоянном или нулевом поле. Зависимость термоостаточной намагниченности от температуры была измерена при охлаждении образцов до температуры 4 К после выключения поля напряжённостью 1Г и 5 Г.

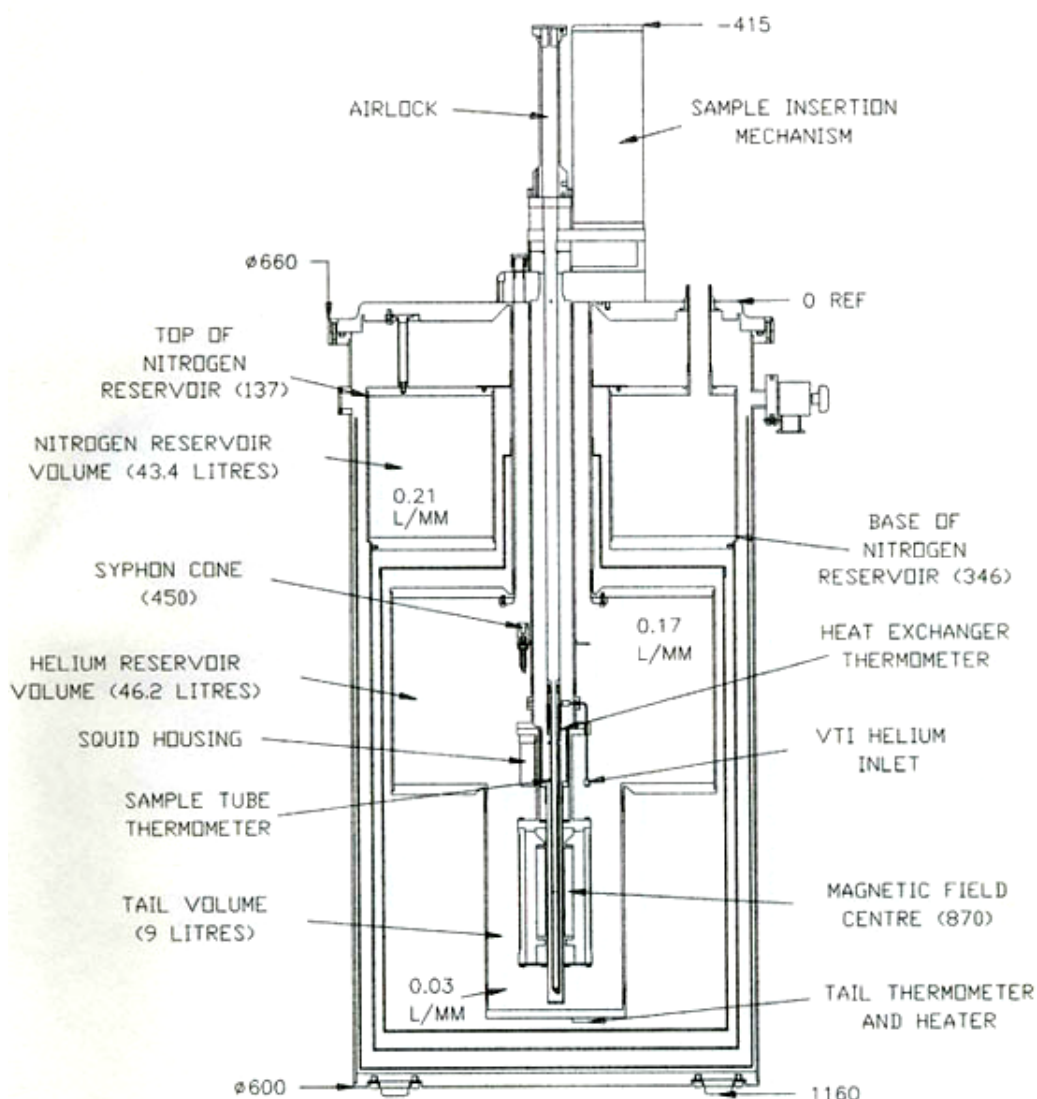


Рис. 2.2: Схема экспериментальной установки для DC-измерений.

Во время измерения на СКВИД-магнитометре образцы были установлены с тонкой лентой из тефлона на медной проволоке, чей магнитный момент не мог вносить свой вклад в результат измерений. С помощью подвижно-

го крепления можно было передвигать образец на расстояние 80 мм, что является достаточным для фиксации изменения магнитного потока. Схема экспериментальной установки для DC-измерений изображена на рис. 2.2.

Аналогом может послужить АС-магнитометр, который очень широко распространён для исследования магнитного отклика материалов. Такой метод очень популярен, потому что позволяет изучить температурные, полевые и частотные зависимости магнитных свойств с помощью единственного прибора без использования жидкого гелия и разрушения исследуемого образца.

Принцип работы такого магнитометра состоит в снятии показаний напряжённости индуцированного в катушке поля (рис. 2.3).

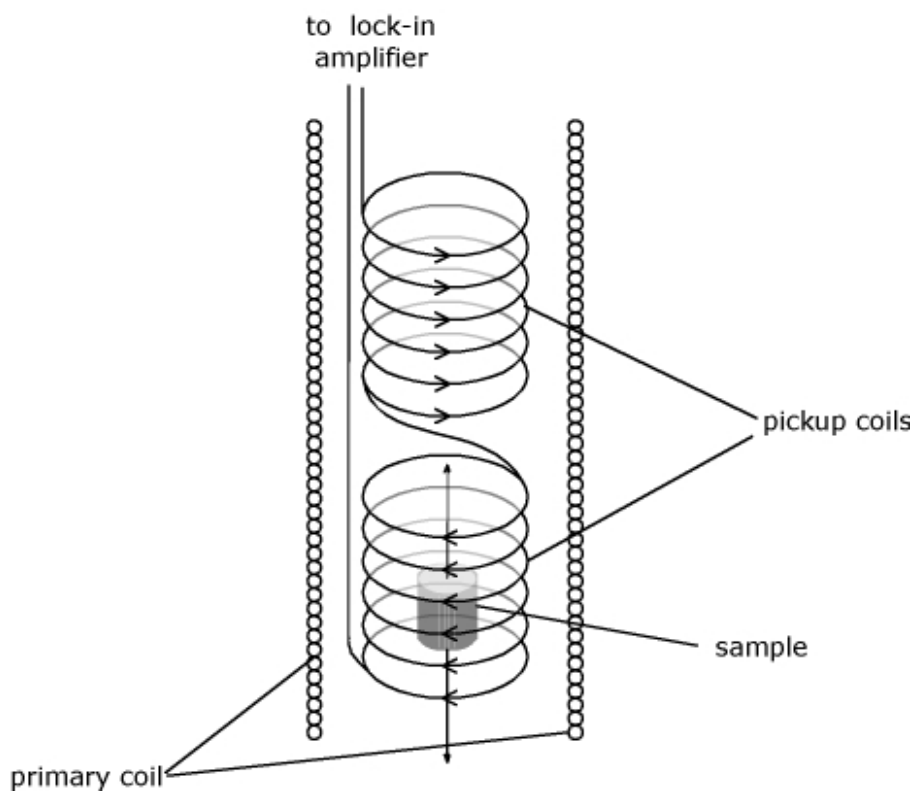


Рис. 2.3: Регистрирующая система АС-магнитометра.

Установка представляет собой регистрируемую и основную катушки. Первая включает в себя два аксиально-симметричных счётчика, а вторая располагается концентрически относительно первой. Электрический ток, проходя по основной катушке, создает переменное внешнее магнитное поле. В средней катушке напряжённость поля равна нулю при отсутствии образца, следовательно, в катушка существует баланс, который нарушается, как только в одной из катушек появляется образец. Тогда в одной из катушек появляется

дополнительное э/м поле, которое пропорционально вторичной намагниченности образца.

Э/м поле измеряется в усилителе замкнутого типа, который использует частоту переменного тока в качестве отсчетной точки.

После снятия измерений можно рассчитать комплексную восприимчивость ( $\chi' + i'\chi''$ ), действительная часть  $\chi'$  которой является частью, находящейся в фазе с внешним полем, а мнимая часть – вне фазы, связана с энергией, которую образец поглощает из внешнего магнитного поля.

Значение АС-измерений состоит, в первую очередь, в возможности измерения дополнительных физических свойств материала, а не в том, их применение превосходит возможности ДС-магнитометров.

## Глава 3

# Механизмы

# электропроводности

### 3.1 Прыжковая проводимость в перовскитах

В работах Вервея и Де Бура [102, 103] впервые было уделено особое внимание на то, что зонная теория кристаллов не может быть применима к кристаллическим материалам, у которых d-зона не заполнена и которые тем не менее не обладают металлическими свойствами. Дискуссия была продолжена Моттом [105], который рассмотрел электрические свойства цепочки одноэлектронных атомов. При этом он показал, что когда при нулевой температуре изменяется атомный объем, происходит резкий переход из неметаллической фазы, в которой отсутствуют свободные носители, в металлическую с высокой плотностью последних [101, 104].

Прыжковой проводимостью характеризуется крайне небольшими значениями подвижности и резкой, экспоненциальной зависимостью от концентрации примесей и температуры. Ее механизм состоит в туннельных перескоках электронов из одного примесного состояния в другое, сопровождаемых излучением или поглощением фононов. В настоящее время достоверно известно, что прыжковая электропроводность является общим свойством систем с локализованными электронными состояниями.

В области ПП удельная электропроводность имеет вид



$$\sigma = \sigma_3 \exp\left(-\frac{\epsilon_3}{T}\right) \quad (3.1)$$

Индекс «3» используют для характеристик ПП слабо легированных полупроводников. Необходимым условием ПП является наличие свободных мест на донорах. При низких температурах оно может быть обеспечено только компенсацией полупроводника, т. е. присутствием некоторой концентрации неосновных примесей. Механизм движения электронов проводимости в кристаллах с неметаллической связью в общем случае достаточно сложен, но в предельных случаях можно пользоваться двумя приближенными моделями.

Первая модель применима к кристаллам с достаточно широкой зоной проводимости, особенно к кристаллам с ковалентной связью. В этом случае электрон описывается как квазисвободная частица, отличающаяся от свободного электрона в вакууме некоторой эффективной массой, отличной от массы свободного электрона как фундаментальной физической постоянной. При малых концентрациях электронов в зоне проводимости их поведение аналогично поведению идеального газа. Отличие состоит в том, что квазисвободные электроны движутся по атомным орбиталям. Последние образуют своеобразную трехмерную сетку «туннелей», пронизывающих всю кристаллическую решетку, причем движение квазисвободных электронов по «туннелям» является безактивационным и, следовательно, не требует затрат энергии. Такой механизм переноса иногда называют туннельным. В неметаллических кристаллах с широкой зоной, так же как в металлах, подвижность электронов проводимости уменьшается с температурой вследствие рассеяния на тепловых флуктуациях, существующих при колебаниях атомов кристаллической решетки (фононах).

Вторая модель применима в основном к кристаллам с ионной или сильно ковалентной связью, которые характеризуются узкой зоной проводимости, в пределе даже превращающейся в тонкий уровень, аналогичный уровням энергии в изолированном атоме. Такая ситуация возможна в тех случаях, когда электронные оболочки соседних атомов не перекрываются. Вследствие слабого перекрывания электронных оболочек электроны проводимости локализованы на определенных ионах или атомах, несмотря на то, что эквива-

лентные уровни соседних ионов свободны. Природа такой автолокализации электронов проводимости заключается в поляризации избыточным зарядом электрона окружающей среды, в результате которой ионы несколько смещаются из своих равновесных положений. В этом случае избыточный электрон вместе с окружающим его полем поляризации называется поляроном. С учетом того, что этот электрон поляризует узкую область кристаллической решетки, сравнимую с параметром элементарной ячейки (постоянной решетки), такие поляроны получили название - поляроны малого радиуса или, как их часто называют, малые поляроны. При перескоке локализованного электрона из одного узла в другой ему приходится преодолевать силы связи с полем поляризации, т. е. затрачивать некоторую энергию активации, в результате чего его подвижность экспоненциально растет с температурой. Такой механизм движения электронов обычно называют прыжковым. При прыжковом механизме электрон проводимости основное время локализован на одном ионе (или небольшой группе ионов), обеспечивая ему отрицательный эффективный заряд.

Независимо от типа проводимости и ее микроскопической природы общее выражение для удельной электропроводности дается соотношением

$$\sigma = |z_i| e c_i u_i, \quad (3.2)$$

где  $e$ ,  $z_i$ ,  $c_i$ ,  $u_i$  - абсолютный заряд электрона, формальный заряд, концентрация и подвижность  $i$ -го носителя заряда или, другими словами,  $i$ -го заряженного дефекта. Следует отметить, что величина подвижности, входящая в выражение (3.2), определяется микроскопическим механизмом переноса заряда в данном кристаллическом соединении. Подвижность электронного дефекта,двигающегося по свободному или туннельному механизму (такой электронный носитель в специальной литературе получил название большого полярона – по контрасту с малым поляроном, слабо зависит от температуры по выражению

$$u_i = b \cdot T^p, \quad (3.3)$$

где  $b$  – некоторая константа, а показатель степени  $p$  меняется в интервале  $-0.5 \leq p \leq 0.5$ .

Подвижность электронного дефекта,двигающегося по прыжковому механизму посредством переноса малого полярона, сильно зависит от температуры по экспоненциальному закону

$$u_i = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (3.4)$$

где  $A$  – некоторая константа, а  $U$  – энергия активации перескока электрона с одного атомного узла на соседний атомный узел.

Сравнение формул (3.2) и (3.3) показывает, что в первом приближении выявить механизм переноса электронного дефекта можно, сравнив зависимости  $\ln(\sigma) = f(\ln(T))$  и  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ . Если удовлетворительная линеаризация наблюдается для первой из перечисленных зависимостей с соответствующим угловым коэффициентом, а для второй – нет, то, скорее всего, электронный дефект двигается по квазисвободному (туннельному) механизму. Если ситуация выглядит с точностью до наоборот, то механизм переноса, скорее всего, прыжковый. Однако не исключена такая ситуация, когда обе зависимости имеют приемлемый линейный характер. В этом случае возможен смешанный механизм переноса, когда, например, электроны переносятся по прыжковому механизму, а дырки – по квазисвободному механизму [101, 104].

В 1960 г. Миллер и Абрахамс показали, что теория прыжковой проводимости сводится к вычислению эффективной электропроводности случайной сетки сопротивлений. Между каждой парой примесей ( $i, j$ ) включено сопротивление

$$R_{ij} = R_{ij}^{(0)} \exp(\zeta_{ij}), \quad \zeta_{ij} = \frac{2r_{ij}}{a} + \frac{\epsilon_{ij}}{kT}, \quad (3.5)$$

где  $R_{ij}^{(0)}$  – предэкспоненциальный множитель,  $r_{ij}$  – расстояние между примесями  $i$  и  $j$ ,  $\epsilon_{ij}$  – энергия фонона, требуемого для осуществления электронного перехода,  $a$  – радиус примесного состояния. Первый член в показателе экспоненты описывает туннелирование, а второй – активацию.

Наибольший интерес представляет температурная зависимость электро-

проводности. Если типичные значения активационного члена в формуле (3.5) малы по сравнению с туннельным членом (но не по сравнению с единицей), то температурная зависимость может быть изучена в рамках теории возмущений, позволяющей находить поправки к порогу протекания за счет малых вариаций условия связности. В этом случае при понижении температуры активационный член приводит к тому, что электрон прыгает не на ближайшую примесь, а на более удаленную, но с участием фонона с меньшей энергией. В этом режиме длина прыжка монотонно возрастает с понижением температуры, а энергии примесных состояний, принимающих участие в переносе заряда, прижимаются к уровню Ферми. Мотт показал, что при достаточно низких температурах

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{Mott}}{T}\right) \quad (3.6)$$

Вывод закона Мотта основан на предположении о том, что плотность состояния  $g_0$  на уровне Ферми отлична от нуля.

Эфрос и Шкловский показали, что благодаря электрон-электронному взаимодействию плотность состояний на уровне Ферми обращается в нуль по универсальному закону

$$g(\epsilon) = \frac{3}{\pi} \frac{\kappa^3 \epsilon^2}{e^6}, \quad (3.7)$$

где  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость. Вид плотности состояний в окрестности уровня Ферми не зависит от характера взаимодействия на малых расстояниях и от затравочной плотности состояний  $g_0$ . Это явление было названо «кулоновской щелью» в плотности состояний. Оно тщательным образом изучалось с помощью моделирования на ЭВМ как в России, так и за рубежом. Квадратичный характер зависимости плотности состояний от энергии приводит к тому, что вместо закона Мотта выполняется закон Шкловского-Эфроса.

Следует отметить, тем не менее, что в реальности различить эти два механизма совсем не такая простая задача и споры в научной литературе о механизме проводимости соединений с перовскитовой структурой продолжа-

ются десятилетиями [43].

## 3.2 Результаты исследования

При легировании железом происходит замещение ионов  $Mn^{3+}$  на ионы  $Fe^{3+}$ . При этом нарушается механизм двойного обмена, приведенный на слайде. Как известно из литературы, наличие эффекта КМС обусловлено механизмом двойного обмена. Таким образом, эффект КМС при малых концентрациях железа еще присутствует.

## 3.3 Методы расчетов

С целью определения механизма проводимости образцов в области температур близких к гелиевым был проведен анализ температурной зависимости удельного сопротивления [106]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right), \quad (3.8)$$

где  $\rho_0$  - предэкспоненциальный множитель,  $E_A$  - энергия активации,  $k$  - постоянная Больцмана.

Прыжковую проводимость можно описать в соответствии с универсальным законом [107]:

$$\rho(T) = DT^m \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^p, \quad (3.9)$$

где  $D$  - константа и  $T_0$  - характеристическая температура, которые зависят от механизма прыжковой проводимости:  $p = 1$  - соответствует прыжковой проводимости по ближайшим соседям (ППБС),  $p = 1/4$  - прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (ПППДП) типа Мотта, и  $p = 1/2$  - ПППДП типа Шкловского-Эфроса (ШЭ).

Механизм прыжковой проводимости в этом случае характеризуется значением параметра  $p$  в уравнении 3.9. С другой стороны, не менее важной является температурная зависимость множителя, стоящего в начале уравне-

ния и заданная степенной зависимостью от  $m$ . Поэтому необходимо независимое одновременное определение обоих параметров  $m$  и  $p$ . Если учесть, что локальную энергию активации можно записать в виде

$$E_a \equiv \frac{d \ln(\rho)}{d(kT)^{-1}}, \quad (3.10)$$

тогда уравнение 3.9 можно переписать в виде

$$\ln \left[ \frac{E_a}{(kT) + m} \right] = \ln p + p \ln(T_0 p) + \ln \frac{1}{T} \quad (3.11)$$

Видно, что для определённого режима прыжковой проводимости левая часть уравнения 3.11 является линейной функцией от  $\ln(1/T)$  при заданном значении  $m$ , и значение параметра  $p$  можно определить по наклону графика  $\ln[E_a/(kT) + m]$  от  $\ln(1/T)$ .

## 3.4 Результаты

Как видно из рисунков точка магнитного фазового перехода, совмещенного с переходом металл-диэлектрик смещается в область низких температур, а величина сопротивления возрастает. При дальнейшем увеличении концентрации железа сопротивление растет настолько, что не позволяет нам наблюдать точку перехода металл-диэлектрик в области низких температур (не хватает разрешения приборов). Для более точного анализа характера поведения магнитосопротивления необходимо провести детальное исследование магнитных свойств исследованных образцов LCMFO.

# Глава 4

## Магнитные свойства

### 4.1 Гистерезис

Вещества, взаимодействующие с магнитным полем, называют магнетиками. Магнитные свойства веществ существенно зависят от величины и ориентации магнитных моментов атомов и молекул. Магнитный момент плоского контура с током  $I$  площадью  $S$  определяется по формуле

$$\vec{p}_m = I S \vec{n}, \quad (4.1)$$

где  $\vec{n}$  - нормаль к контуру, направление которой связано с направлением тока в контуре правилом правого винта.

В магнитном поле с индукцией  $\vec{B}$  на такой контур действует момент сил:

$$\vec{M} = [\vec{p}_m \vec{B}] \quad (4.2)$$

который стремится повернуть контур так, чтобы направления векторов  $\vec{p}_m$  и  $\vec{B}$  совпали. Электрон, движущийся вокруг ядра, подобен круговому току, который можно рассчитать следующим образом:

$$I = \frac{e}{T} = ev, \quad (4.3)$$

где  $e$  - заряд электрона,  $T$  и  $v$  - период и частота обращения электрона вокруг ядра. Магнитный момент, создаваемый таким круговым током, равен

$$p_m = evS = ev\pi r^2, \quad (4.4)$$

где  $r$  - радиус круговой орбиты электрона. Так как скорость движения электрона  $v = 2\pi r\nu$ , то 4.4 можно записать в виде

$$p_m = \frac{evr}{2}. \quad (4.5)$$

Движущийся по орбите электрон обладает механическим моментом импульса  $\vec{L} = [\vec{r}m\vec{v}]$ , модуль, которого в нашем случае равен  $L = mvr$ .

Направления векторов  $\vec{p}_m$  и  $\vec{L}$  противоположны (рис. 1), что обусловлено отрицательным знаком заряда электрона. Помимо орбитальных магнитного  $\vec{p}_m$  и механического  $\vec{L}$  моментов, электрон обладает собственным механическим моментом  $\vec{L}_S$  (спином) и спиновым моментом  $\vec{p}_{mS}$ , которые также антиколлинеарны. Результирующий магнитный момент атома складывается из орбитального  $\vec{p}_m$  и спинового  $\vec{p}_{mS}$  моментов всех электронов.

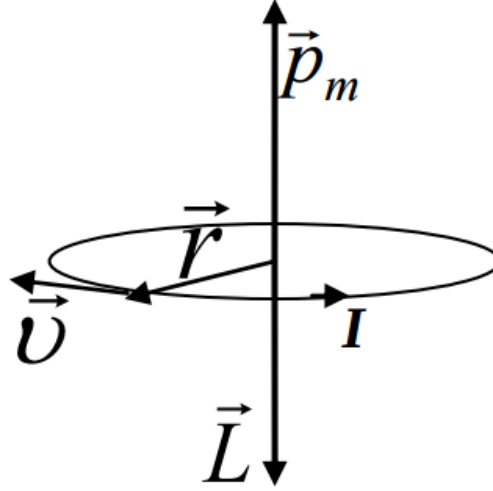


Рис. 4.1: Направления векторов  $\vec{p}_m$  и  $\vec{L}$ .

Внешнее магнитное поле индуцирует в атомах и молекулах магнитный момент, направленный против внешнего поля. Например, если электрон атома обладает моментом  $\vec{p}_m$ , на него, в соответствии с уравнением 4.2, будет действовать вращательный момент  $\vec{M}$ . Поскольку электрон обладает механическим моментом  $\vec{L}$ , под действием вращательного момента его орбита, подобно механическому волчку, будет совершать прецессию с угловой скоростью  $w'$  вокруг направления магнитного поля  $\vec{B}$  (рис. 4.2). На рис.4.2  $I, \vec{v}, \vec{p}_m$



и  $\vec{L}$ - те же, что и на рис.4.1, описывают результат движения электрона по орбите. Прецессия приводит к тому, что конец вектора  $\vec{p}_m$  движется против часовой стрелки (если смотреть сверху). Соответственно, возникает дополнительное движение электрона, создающее эффективный круговой ток  $I_{prec}$ . Магнитное поле этого тока направлено против внешнего поля  $\vec{B}$ . Кроме того, магнитный момент кругового тока  $I_{prec}$  будет направлен также против внешнего поля. На рис.4.2 он обозначен  $\vec{p}'_m$ . Такой магнитный момент называют индуцированным. В этом заключается сущность явления диамагнетизма. Следует заметить, что  $p'_m \ll p_m$ .

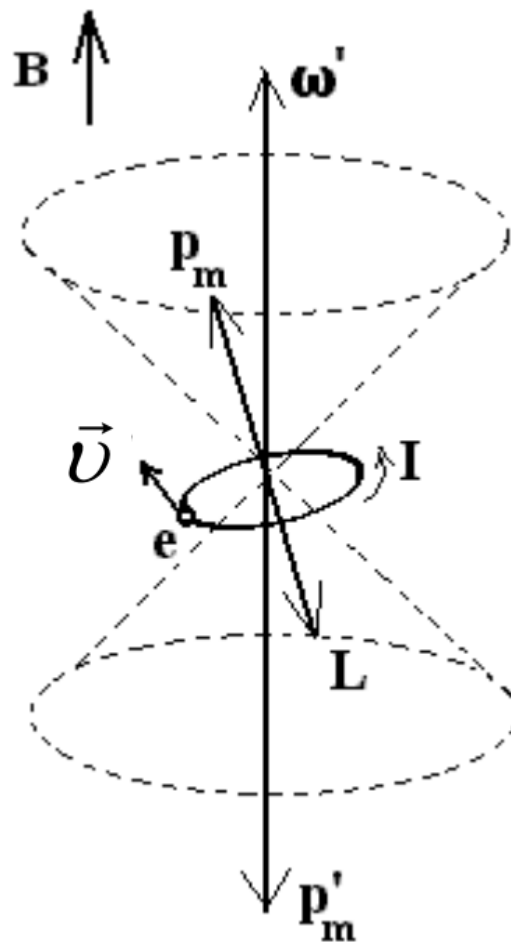


Рис. 4.2: Прецессия с угловой скоростью  $w'$  вокруг направления магнитного поля  $\vec{B}$ .

Если результирующий магнитный момент электронов в атоме равен нулю (векторная сумма орбитальных и спиновых магнитных моментов), то в магнитном поле суммарный магнитный момент вещества будет определяться только индуцированным моментом и такие вещества называют диамагнети-

ками.

Если атомы и молекулы вещества обладают постоянным магнитным моментом, то магнитное поле  $\vec{B}$  не только индуцирует в каждом атоме момент  $\vec{p}'_m$ , но и оказывает ориентирующее действие на магнитные моменты  $\vec{p}_m$  атомов, стремясь сориентировать их вдоль направления магнитного поля. Поскольку  $p'_m \ll p_m$ , результирующий магнитный момент атома во внешнем поле оказывается направленным вдоль индукции  $\vec{B}$  магнитного поля. Такие вещества называются парамагнетиками.

Итак, в диамагнетиках внешнее магнитное поле ослабляется, а в парамагнетиках усиливается.

Намагниченность магнетика количественно характеризуется вектором  $\vec{J}$  - намагниченностью. Эта величина определяется как суммарный магнитный момент единицы объема вещества:

$$\vec{J} = \frac{\sum \vec{p}_{mi}}{V}. \quad (4.6)$$

Для описания магнитного поля кроме намагниченности и индукции используют вектор напряженности магнитного поля  $\vec{H}$ , такой, что

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{J}). \quad (4.7)$$

Согласно 4.7, результирующая индукция магнитного поля в магнетиках складывается из индукции  $\mu_0\vec{H}$  внешнего (намагничивающего) магнитного поля и индукции  $\mu_0\vec{J}$  поля, создаваемого его атомами и молекулами. Единицы измерения  $H$  и  $J$  - [А/м],  $B$  - [Тл]. Выражение 4.7 часто записывают в виде

$$\vec{B} = \mu_0\mu\vec{H}, \quad (4.8)$$

где  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м - магнитная постоянная,  $\mu$  - магнитная проницаемость. Для диа- и парамагнетиков значения  $\mu$ , соответственно, меньше и больше единицы.

Магнитная проницаемость диамагнетиков и парамагнетиков мало отличается от магнитной проницаемости вакуума (для вакуума  $\mu=1$ ) и не зависит от напряженности внешнего магнитного поля. В этом смысле диамагнетики и

парамагнетики являются слабомагнитными веществами. Однако существует особый класс магнетиков, для которых  $\mu$  существенно превышает единицу. Эти вещества называются ферромагнетиками.

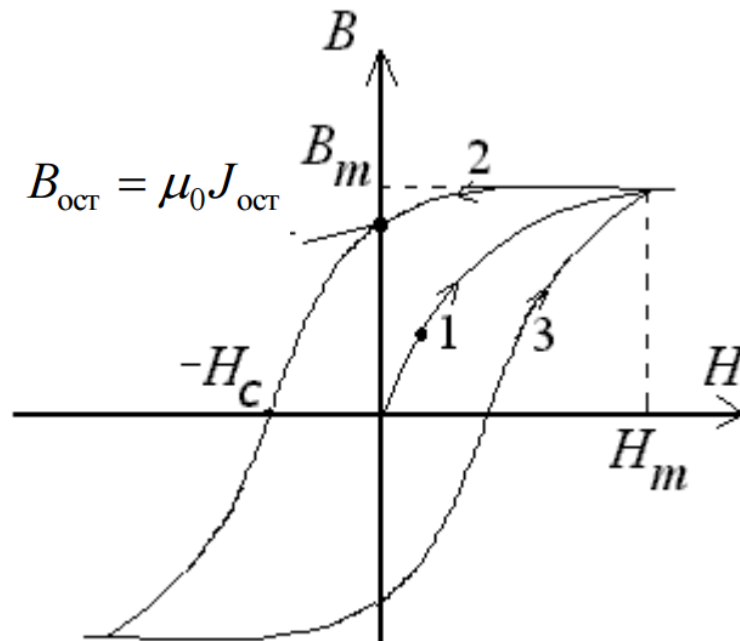


Рис. 3

Рис. 4.3: Типичная петля гистерезиса.

К ферромагнетикам относятся железо, никель, кобальт, некоторые сплавы (пермаллой,  $\mu=20000$ ). Кроме большой величины  $\mu$ , отличие ферромагнетиков заключается в том, что даже в отсутствие внешнего магнитного поля они могут обладать ненулевой намагниченностью, создавая вокруг себя магнитное поле. Примером могут служить постоянные магниты. Другие характерные свойства ферромагнетиков состоят в следующем. Графики зависимости  $B(H)$  и  $J(H)$  не являются линейными (см. ветвь 1 кривой на рис.4.3). Следовательно, магнитная проницаемость оказывается зависящей от напряженности поля. Если напряженность поля менять циклически, например, по синусоидальному закону, то зависимость  $B(H)$  изображается кривой, называемой петлей гистерезиса (рис. 4.3). При первоначальном включении магнитного поля величина  $B$  растет в соответствии с ветвью 1 кривой. Уменьшение  $B$  происходит по ветви 2. При обращении напряженности  $H$  в нуль вещество сохраняет значение намагниченности  $J_o$ , называемое остаточной намагниченностью. Как видно из 4.7, при  $H = 0$  выполнено равенство  $B_o = \mu_0 J_o$ , где  $B_o$

– значение индукции в точке пересечения ветви 2 и оси  $B$ .

Только под действием противоположно направленного поля напряженности  $H_c$  индукция  $B$  оказывается равной нулю. Это значение напряженности называется коэрцитивной силой. При дальнейшем изменении  $H$  получается ветвь 3 и т. д. Смысл слова гистерезис (в переводе - запаздывание) состоит в том, что в точке  $B_0$  напряженность уже нулевая, снижение  $B$  до нуля происходит с запаздыванием, когда  $H$  достигнет величины  $H_c$  обратного знака. Если максимальное значение напряженности  $H_s$  таково, что намагниченность достигает насыщения, то получается петля, называемая предельной (максимальной) петлей гистерезиса. Состояние насыщения проявляется в том, что при  $H_m > H_s$  кривые 2 и 3 переходят в одну прямую линию. Петля гистерезиса обладает центральной симметрией относительно начала координат. Площадь петли гистерезиса пропорциональна энергии, которую потребляет ферромагнетик при каждом цикле перемагничивания. Плотность энергии определяется формулой

$$w = \frac{dW}{dV} = \int H dB. \quad (4.9)$$

С молекулярной точки зрения причина особых свойств ферромагнетиков объясняется следующим образом. В ферромагнетиках ответственными за их магнитные свойства являются собственные (спиновые) магнитные моменты электронов. Атомы ферромагнетика объединяются в группы размером около 1 мкм, называемые доменами. В пределах домена магнитные моменты атомов параллельны друг другу, а намагниченности разных доменов отличаются по направлению. Схематически группа доменов показана на рис. 4.4, стрелками обозначены направления их магнитных моментов. Так как в смежных доменах эти направления различны, то в целом намагниченность образца магнетика нулевая.

Образование доменов обусловлено тем, что в таком состоянии суммарная энергия атомов образца минимальна, и это состояние, следовательно, является наиболее энергетически выгодным. Под влиянием внешнего поля происходит смещение доменных стенок, растут те домены, намагниченность которых направлена вдоль  $\vec{H}$ . Происходит также поворот направления намаг-

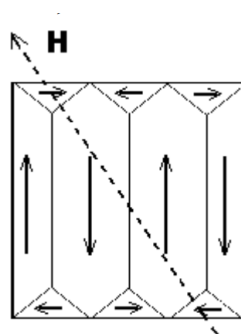


Рис. 4.4: Группа доменов.

намагниченности доменов в сторону внешнего поля. При уменьшении поля имеет место обратный процесс. Гистерезис (запаздывание) происходит потому, что перестройка структуры доменов сопровождается потерей энергии и требуется обратная сила ( $H_c$ ), чтобы вернуть домены в исходное состояние.

## 4.2 Экспериментальные результаты

Исследование полевой зависимости намагниченности  $M(H)$  проводилось в температурном диапазоне от 4 К до 300 К.

На рисунке представлены полевые зависимости намагниченности образца  $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$  при различных значениях температуры.

Из рисунков видно, что графики полевой зависимости намагниченности образца  $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$  представляют собой петли гистерезиса, характерные для ферромагнетиков.

## 4.3 Результаты исследования магнитных свойств

Широкое практическое применение манганитов обуславливает необходимость учитывать тепловые потери исследуемых образцов на перемагничивание. Согласно работам [108, 109], перемагничивание материала связано с потерями электрической энергии, которая превращается в тепло, вызывающее нагревание магнитных материалов. Кроме того, необратимые магнитотепловые явления сопутствуют необратимым процессам намагничивания – смещению доменных границ и необратимому вращению вектора  $I_s$  в ферро- и ферри-

магнетиках. Тепловые потери на гистерезис можно определить по площади петли гистерезиса, равной работе  $W$  перемагничивания за цикл изменения поля:

$$W = V \oint H dM, \quad (4.10)$$

где  $V$  – объём магнетика [109].

Вычисление интеграла по замкнутому контуру, представленного в уравнении 4.10, производилось численно, с использованием метода прямоугольников.

Рассмотрим подробнее зависимость тепловых потерь от температуры при  $x=0.1, 0.3, 0.5$  (рис. 3) и от концентрации железа при  $T=4\text{ К}, 100\text{ К}, 300\text{ К}$ .

Из рисунка видно, что наибольшей интенсивности необратимое выделение тепла достигает при  $x=0.3$ . С увеличением содержания железа тепловые потери уменьшаются. Кроме того, для образца  $x=3$  необходимо отметить наличие в зависимости  $W(T)$  максимума при температуре  $T \sim 35\text{ К}$ .

# Заключение

В рамках выполнения магистерской диссертации нами были получены образцы манганитов перовскитов  $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  методом стандартной твердофазной реакции.

Проведено исследование электропроводности и магнесопротивления в диапазоне температур 10 - 300 К и в магнитном поле 1 Тл. Установлено, что эффект КМС при малых концентрациях железа еще присутствует. Как видно из рисунков точка магнитного фазового перехода, совмещенного с переходом металл-диэлектрик смещается в область низких температур, а величина сопротивления возрастает. При дальнейшем увеличении концентрации железа сопротивление растет настолько, что не позволяет нам наблюдать точку перехода металл-диэлектрик в области низких температур. Для более точного анализа характера поведения магнитосопротивления необходимо провести детальное исследование магнитных свойств исследованных образцов LCMFO.

Проведено исследование намагниченности в температурном диапазоне от 4 К до 300 К. Установлено, что графики полевой зависимости намагниченности представляют собой петли гистерезиса, характерные для ферромагнетиков. Наибольшей интенсивности необратимое выделение тепла достигает при  $x = 0.3$ . С увеличением содержания железа тепловые потери уменьшаются.

Таким образом, цели и задачи настоящей диссертационной работы можно считать выполненными.

# Литература

1. Бонч-Бруевич, В. Л. Библиография. Электронные свойства полупроводников / В. Л.Бонч-Бруевич // УФН. - 1980. - Т. 130. - № 3. - С. 521 - 522.
2. Цветков Д.С. Термодинамика разупорядочения электро- и массоперенос в перовскитоподобных оксидах  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x=0; 0.2$ ): автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.04/ Цветков Дмитрий Сергеевич.- Екатеринбург, 2010. - 23 с.
3. A.J. Miller, B.I. Shraiman, R. Mueller. Phys. Rev. B 54, 5389 (1996).
4. Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides / Eds C.N.R. Rao, B. Raveau. World Scientific, Singapore (1998).
5. J.P. Goodenough. Phys. Rev. 100, 564 (1955).
6. C.H. Chen, S.-W. Cheong, H.Y. Hwang. J. Appl. Phys. 81, 1326 (1997).
7. R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, J. Salminen, M.A. Shakhov, V.S. Stamov, P.A. Petrenko, V.S. Zakhvalinskii. J. Phys. Chem. Solid. 64, 1573 (2003).
8. S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong. Nature 392, 473 (1998).
9. B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu. J. Solid State Chem. 130, 162 (1997).
10. T. Sudyoadsuk, R. Suryanarayanan, P. Winotai, L.E. Wenger. J. Magn. Magn. Mater. 278, 96 (2004).



11. Александров, К.С. Иерархия перовскитоподобных кристаллов (Обзор) / К.С. Александров, Б.В. Безносиков // ФТТ. – 1997. – Т. 39. – № 5. – С. 785 – 808.
12. Гаврилова, Л.Я. Фазовые равновесия и кристаллическая структура сложных оксидов в системе La–Sr–Co–Ni–O / Л.Я. Гаврилова, Т.В. Аксенова, Л.А. Банных, Я.В. Тесленко, В.А. Черепанов // Журнал структурной химии. – 2003. – Т. 44. – № 2. – С. 282 – 285.
13. Локтев, В.М. Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов / Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. // Физика низких температур. – 2000. – Т. 26. – № 3. – С. 231 – 261.
14. Рябухин, А.Г. Перовскиты (типа 2–4) / А.Г. Рябухин // Известия Челябинского научного центра. – 2002. Вып. 2 (15). – С. 28 – 31.
15. Хохулин А.В. Исследование механизмов электропроводности и магнитных свойств перовскитов манганитов  $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO_3$  и  $LaMnO_{3+\delta}$ : дис.канд. физ.- мат. наук: 01.04.07 / Хохулин Алексей Владимирович. – Белгород, 2008. – 113 с.
16. Гавико, В.С. Рентгеновские исследования структуры перовскитных манганитов системы  $(La, Sr)MnO_3$  / В.С. Гавико, А.В. Королёв, В.Е. Архипов, Н.Г. Бебенин, Я.М. Муковский // ФТТ. – 2005. – Т. 47. – № 7. – С. 1255 – 1260.
17. Dagotto, E. Colossal Magnetoresistant Materials: the Key Role of Phase Separation / E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo // Physics Reports. – 2001. – V. 344. – P. 1-153.
18. Остроушко, А.А. Физико-химические основы получения твердофазных материалов электронной техники [Электронный ресурс] / А.А.Остроушко, Ю.В.Могильников. – Екатеринбург, 1999 -. – Режим доступа: <http://virlib.eunnet.net/metod-materials/wm7/index.htm>
19. Horowitz, H.S. Calcium Manganese Oxide,  $Ca_2Mn_3O_8$  / H.S. Horowitz, J.M. Longo // Mat. Res. Bull. – 1978. – V. 13. – P. 1359-1361.

20. Slobodin, B.V. Phase relationships in MO – LaMnO<sub>3</sub>-manganese oxides systems where M = Ca, Ba / B.V.Slobodin, L.L.Surat, E.V.Vladimirova // J. Alloys Comp. – 2002. – V. 335. – № 1-2. – P. 115 – 119.
21. Cherepanov, V.A. Phase Equilibria in the La-Sr-Mn-O system / V.A.Cherepanov, L. Yu. Barkhatova, V. I. Voronin // J. Solid State Chem. – 1997. – V. 134. – P. 38-44.
22. Померанцева Е.А. Синтез, структура и свойства манганитов кальция и бария в области составов, обогащённых оксидом марганца (IV): дипломная работа / Е.А. Померанцева. – М., 2003.
23. Шичкова, Т.А. Золь-гель метод получения мелкодисперсных порошков ферромагнитного твердого раствора манганита лантана, легированного свинцом / Т.А. Шичкова, Г.Г. Эмелло // Труды БГТУ. Сер.III. Хим. и технол. неорган. в-в. – Минск, 2003. – Вып. XI. – С. 17-26.
24. De Leon-Guevara, A.M. Controlled reduction and oxidation of  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$  single crystals / A.M. De Leon-Guevara, P.Berthet, J.Berthon, F.Millot, A.Revcolevschi // J. Alloys Comp. – 1997. – V. 163. – P. 262 – 263.
25. Velazquez, M. Crystal growth and characterization of the CMR compound  $La_{1.2}(Sr, Ca)_{1.8}Mn_2O_7$  / M.Velazquez, C.Haut, B.Hennion, A.Revcolevschi // J. Crystal Growth. – 2000. – V. 220. – P. 480 – 487.
26. Feng, Q.I. Hydrothermal soft chemical synthesis of  $NH^{4+}$  form of hollandite-type manganese oxide / Q.I. Feng, T. Horiuchi, T. Vitsusio, K. Yanagisawa, N. Yamasaki // J. Mater. Sci. Lett. – 1999. – V. 18. – P. 1375-1378.
27. Suryanarayanan, R. Colossal Magnetoresistance and re-entrant charge ordering in single crystalline two layer Mn perovskite  $LaSr_2Mn_2O_7$  / R.Suryanarayanan, G.Dhalenne, A.Revcolevschi, W.Prellier, J.-P.Renard, C.Dupas, W.Caliebe, T.Chatterji // Solid State Commun. – 2000. – V. 113. – P. 267 – 271.

28. Prellier, W. Colossal magnetoresistance in  $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$  single crystals / W. Prellier, R. Suryanarayanan, G. Dhahlenne, J. Berthon, J.-P. Renard, C. Dupas, A. Revcolevschi // Physica B. – 1999. – V. 259-261. – P. 833 – 834.
29. Tamada, O. A new barium-manganese (III) oxide  $BaMn_3O_5(OH)$ : preparation and structure determination / O. Tamada, H. Paulus, H. Fuess, N. Yamamoto, S. Muranaka // J. Solid State Chem. – 1994. – V. 108. – P. 112-117.
30. Лодиз, Р. Рост монокристаллов / Р.Лодиз, Р.Паркер. – Пер. с англ. под ред. А.А.Чернова. – М.: «Мир», 1974. – 541 с.
31. McCarroll, W.H. Electrical and magnetic properties of strontium substituted lanthanum manganate perovskite crystals prepared using fused salt electrolysis / W.H. McCarroll, K.V. Ramanujachary, I.D. Fawcett, M. Greenblatt // J. Solid State Chem. – 1999. – V. 145. – P. 88 – 96.
32. McCarroll, W.H. Synthesis and Properties of Lanthanum Sodium Manganate Perovskite Crystals/ W.H. McCarroll, I.D. Fawcett, M. Greenblatt, K.V. Ramanujachary // J. Solid State Chem. – 1999. – V. 146. – P. 88–95.
33. Клабуков А.А. Физические свойства плёнок манганитов, полученных экстракционно-пиролитическим методом: дис. канд. физ.- мат. наук: 01.04.11 / Клабуков Андрей Александрович. – Красноярск, 2011. – 122.
34. Зуев, А.Ю. Дефекты и свойства перспективных оксидных материалов: учеб. пособие / А.Ю. Зуев. – Екатеринбург, 2008.
35. Панков Е.С. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру манганита  $Pr_{0.1}Sr_{0.9}MnO_3$ : выпускная квалификационная работа дипломированного специалиста / Е.С. Панков. – Тула-Дубна, 2007.
36. Лешуков, А.П. Введение в нанотехнологии [Электронный ресурс] / А.П. Лешуков, А.И. Домаков. – Режим доступа: faculties.volga-uni.ru, свободный.

37. Янчевский, О.З. Синтез и свойства манганитов  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ / О.З. Янчевский, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус и др. // ФТТ. – 2006. – Т. 48. – № 4. – С. 667 – 673.
38. Хомченко, В.А. Структурные и магнитные фазовые переходы в легированных манганитах [Электронный ресурс]/ В.А. Хомченко, И.О. Троянчук, Г. Шимчак. – Режим доступа: <http://ifttp.bas-net.by/files/ftt2005/1-43.pdf>, свободный.
39. Павловский М.С. Теоретическое исследование динамика решётки и структурных фазовых переходов в манганитах со структурой перовскита и в феррите висмута: автореф. дис. канд. физ.- мат. наук: 01.04.07 / Павловский М. С. – Красноярск, 2009.
40. Поплавко, Ю.М. Основы физики магнитных явлений в кристалле: учеб. пособие / Ю.М. Поплавко. – Киев: НТУУ «КПИ», 2004. – 227 с.
41. Пат. 2386174 С2 Рос. Федерация: МПК G 07 D 7/06. Способ защиты от подделок и контроля подлинности ценных изделий: /Базыленко В.А., Бацев С.В., Давлетшин И.З., Уласевич М.С.; заявитель и патентообладатель Базыленко В.А., Бацев С.В., Давлетшин И.З., Уласевич М.С. - № 2006146848/09; заявл. 28.12.2006; опубл. 10.07.2008.
42. Виноградов А.Н. Магнитооптические свойства материалов с колоссальным и гигантским магнетосопротивлением: автореф. дис. канд. физ.- мат. наук: 01.04.11 / Виноградов А.Н. – М., 2005.
43. Криворучко, В.Н. Поляронная проводимость тонких плёнок в области магнитного перехода/ Криворучко В.Н., Харцев С.И. //Физика низких температур. – 1998. – Т. 24. – № 11. – С. 1070 – 1076.
44. Романова О.Б. Исследование магнетосопротивления в сульфидах марганца: автореф. дис.канд. физ.- мат. наук: 01.04.11 / Романова Оксана Борисовна. – Красноярск, 2003.

45. Дунаевский, С.М. Колоссальное магнитосопротивление системы  $Sr_{1-x}Sr_xMnO_3$ / С.М. Дунаевский, А.Л. Малышев, В.В. Попов, В.А. Трунов //ФТТ. – 1997. – Т. 39. – №10
46. Лошкарева, Н.Н. Кроссовер от поляронной к зонной проводимости в манганитах  $Ca_{1-x}La_xMnO_3$  ( $0 < x < 0.05$ ) в парамагнитной области [Электронный ресурс]/ Н.Н. Лошкарева, Е.В. Мостовщикова, Н.И. Солин, С.В. Наумов, Н.В. Костромитина, А.М. Бурханов// Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – Режим доступа: <http://www.ptosnm.ru/files/Moduls/catalog/items/2008-5-3.pdf>, свободный.
47. Uehara, M. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites/ M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong// Nature. – 1999. – V. 399. – P. 560 – 563.
48. Богданова, Х.Г. Акустоэлектронные преобразователи и датчики на основе структурных и фазовых переходов в оксидах металлов [Электронный ресурс]/ Х.Г. Богданова, А.Р. Булатов, А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, А.В. Капралов, С.А. Мигачев, М.Ф. Садыков. – Режим доступа: <http://www.fep-ttisfedu.ru/books/conferenc/pem2002/part1>, свободный.
49. Петраковский, Г.А. Спектр магнитного резонанса двухфазного состояния в монокристаллах манганита лантана  $La_{0.7}Pb_{0.2}MnO_3$ / Г.А. Петраковский, Н.В. Волков, В.Н. Васильев, К.А. Саблина // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 71. – №4. – С. 210–214.
50. Fath, F. Spatially Inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites / F. Fath, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts and J.A. Mydosh//Science. – 1999. – V. 285. – P. 1540 – 1542.
51. Hennion, M. Liquidlike Spatial Distribution of Magnetic Droplets Revealed by Neutron Scattering in  $La_{1-x}Ca - xMnO_3$  / M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 81. – P. 1957–1960.

52. Изюмов, Ю.А. Модель Хаббарда в режиме сильных корреляций / Ю.А. Изюмов // УФН. – 1995. – Т. 165. – № 4. – С. 403 – 427.
53. Medarde, M. High-pressure neutron-diffraction study of the metallization process in  $PrNiO_3$  / M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre et al. // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – P. 9248–9258.
54. Криворучко, В.Н. Кроссовер поляронной проводимости и неоднородное состояние манганитов лантана в области магнитного фазового перехода/ В.Н. Криворучко // ФТТ. – 2001. – Т 43. – № 4.
55. Шипицын, Е.В. Магнитные и электрические фазовые переходы в модели Хаббарда / Е.В. Шипицын // ФТТ. – 2001. – Т. 43. – № 9. – С. 1680.
56. Изюмов, Ю.А. Материалы с сильными электронными корреляциями / Изюмов Ю.А., Э.З. Курмаев // УФН. – 2008. – Т. 178. – №1. – С. 25 – 60.
57. 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.
58. Moritomo, Y. Pressure effect on the double-exchange ferromagnet  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0.15 \leq x \leq 0.5$ ) / Y. Moritomo, A. Asamitsu and Y. Tokura // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51. – P. 16491–16494.
59. Труханов, С.В. Магнитные свойства анион-дефицитного манганита  $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.8}$  в условиях гидростатического давления/ С. В. Труханов, И.О.Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н.Васильев, А.Майгнан, Г. Шимчак// Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 83. – № 1. – С. 36 – 40.
60. Троянчук, И.О. Фазовые превращения и магнеторезистивный эффект в перовскитах  $LnBaM_2O_{5+\gamma}$  (Ln=лантаноид, M = Mn, Co) [Электронный ресурс]/ И.О. Троянчук, С.В. Труханов, Д.Д. Халявин. – Режим доступа: <http://www.physics.by/e107-files/mono/book-pdf/st-5.pdf>, свободный.
61. Киселёв И.А. Магниторезонансные исследования псевдокубических манганитов, обладающих колоссальным магнетосопротивлением: дис. канд.

физ.- мат. наук: 01.04.07 / Киселёв Игорь Анатольевич. – Гатчина, 2009.  
– 186 с.

62. Захвалинский, В.С. Магнитные свойства и электропроводность  $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$  ( $y=0, 0.05$ ) [Электронный ресурс] / В.С. Захвалинский, Р. Лаихо, Т.С. Орлова, А.В. Хохулин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – Режим доступа: <http://www.ptosnm.ru/-files/Moduls/catalog/items/T-catalog-items-F-download-I-336-v1.pdf>, свободный.
63. Matsumoto, G. Study of  $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ . Magnetic structure of  $LaMnO_3$  / G. Matsumoto // J. Phys. Soc. Jpn. –1970. – V. 29. – P. 606 – 615.
64. Jonker, G. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / G. H. Jonker, J. H. Van Santen // Physica. – 1950. – V. 16. – P. 337 – 349.
65. Курбатова, И.В. Изменение магнитной доменной структуры манганитов лантана при допировании [Текст]: дипломная работа / И.В. Курбатова. – Черноголовка, 2007.
66. Нагаев, Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнетосопротивлением / Э. Л. Нагаев // УФН. – 1996. – Т. 166. – № 8. – С. 833 – 858.
67. Тапилин, В.М. Зонная структура манганитов лантана / В.М. Тапилин // Вестник НСУ. – 2007. – Т. 2. – № 1. – С. 56 – 60.
68. Петраковский Г.А. Спиновые стёкла / Г.А. Петраковский // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – №9. – С. 83 – 89.
69. Боков, В.А. Физика магнетиков: учеб. пособие для вузов / В.А. Боков. – СПб.: Невский диалект, БХВ-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2002. – 272 с.
70. Бескровный, А.И. Исследование кристаллической и магнитной структуры анион-дефицитного лантан-стронциевого манганита методом порошковой

- дифракции нейтронов/ А.И. Бескровный, С.В. Труханов, С.Г. Земскова, Д.М. Левин, С.Г. Василовский // Известия ТулГУ. Серия Физика. – 2006. – № 6. – С. 112-120.
71. Ефимов, Н.Н. Спинтроника – новое направление в электронике: курсовая работа / Н.Н. Ефимов. – Воронеж, 2005.
72. Goodenough, J.V. Relationship between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing  $Mn^{3+}$  / J.V. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnot, N. Menuk // Phys. Rev. – 1961. – V. 124. – P. 373 – 384.
73. Anderson, P.W. Considerations on Double Exchange / P.W. Anderson, H. Hasegawa // Phys. Rev. – 1955. – V. 100. – P. 675 – 681.
74. Zener, C. Interaction between d-shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / C. Zener // Phys. Rev. – 1951. – V. 82. – P. 403 – 405.
75. Moritomo, Y. Pressure effects on charge-ordering transitions in Perovskite manganites / Y. Moritomo et al. // Physical Review B. – 1997. – V. 55. – P. 549-556.
76. Труханов, С.В. Влияние температуры отжига на упорядоченное состояние манганитов [Электронный ресурс]/ С.В. Труханов, И.О. Троянчук, Г. Шимчак. – Режим доступа: <http://ifftp.bas-net.by/files/ftt2005/1-105.pdf>, свободный.
77. Loudon, J.C. Charge-ordered ferromagnetic phase in  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  / J.C. Loudon, N.D. Mathur, P.A. Midgley // Nature. – 2002. – V. 420. – P. 797-800.
78. Жданов, Г.С. Нейтронография магнитных материалов/ Г.С. Жданов, Р.П. Озеров//УФН. – 1962. – Т. LXXVI. – № 2. – С. 239 – 282.



79. Изюмов, Ю.А. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов / Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрыбин // УФН. – 2001. – Т. 172. – № 2. – С. 121 – 148.
80. Dorr K. Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – V. 39. – P. 125–150
81. Рахманов, А.Л. Исследования магнитоактивных материалов (материалы с колоссальным магнетосопротивлением, сверхпроводники II рода) [Электронный ресурс] / А.Л. Рахманов, К.И. Кугель. – Режим доступа: <http://www.itae.ru/03th-rakh.htm>, свободный.
82. Suzuki, Y. Anisotropy of magnetoresistance in (110)  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  thin films / Y. Suzuki and H.Y. Hwang // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85. – P. 797 - 799
83. Shenoy, V.B. Coulomb Interactions and Nanoscale Electronic Inhomogeneities in Manganites / V.B. Shenoy, T. Gupta, H.R. Krishnamurthy and T.V. Ramakrishnan // Physical Review Letters. – 2007. - V. 98. – P. 201 - 204
84. Sun, J.Z. Observation of large low-field magnetoresistance in trilayer perpendicular transport devices made using doped manganate perovskites / J.Z. Sun, W.J. Gallagher, P.R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R.A. Altman, A. Gupta, Yu Lu, G.Q. Gong, and Gang Xiao // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 69. – P. 266- 268
85. Wu, Y. Magnetotransport and magnetic domain structure in compressively strained colossal magnetoresistance films / Y. Wu, Y. Suzuki, U. Rüdiger, J. Yu, A.D. Kent, T.K. Nath and C.B. Eom // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 75. – P. 295-297
86. Ogale, S.B. Unusual Electric Field Effects in  $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  / S.B. Ogale, V. Talyansky, C.H. Chen, R. Ramesh, R.L. Greene and T. Venkatesan // Physical Review Letters. – 1996. - V. 77. - P. 1159-1162
87. Es-Souni, M.  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ -heterostructure effects on the dielectric properties of  $PbTiO_3$ -based thin films / M. Es-Souni, E. Girdauskaite, S.

- Iakovlev, C.-H. Solterbeck and V. Zaporojtchenko // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 96. – P. 691-696
88. Berkowitz, A.E. Anomalous properties of magnetic nanoparticles / A.E. Berkowitz, R.H. Kodama, S.A. Makhoul, F.T. Parker, F.E. Spada, E.J. McNiff Jr., S. Foner // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. - V. 196. - P. 591-594
89. Fu, C.-C. Spin-polarized quasiparticle transport in cuprate superconductors / C.-C. Fu, Z. Huang and N.-C. Yeh // Physical Review B. - 2002. - V. 65. P. 516-529
90. Chen, Z.Y. Spin-polarized transport across a  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/YBa_2Cu_3O_{7-x}$  interface: Role of Andreev bound states / Z.Y. Chen, A. Biswas, I. Zutic, T. Wu, S. B. Ogale, R.L. Greene and T. Venkatesan // Physical Review B. – 2001. - V. 63. – P. 508-511
91. Mathews, S. Ferroelectric Field Effect Transistor Based on Epitaxial Perovskite Heterostructures / S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan and J. Benedetto // Science. – 1997. - V. 276. - P. 238-240
92. McEvoy, A.J. Materials for high-temperature oxygen reduction in solid oxide fuel cells // Journal of Materials Science. – 2001. – V. 36. – P. 1087 – 1091
93. Mori, M. Application of  $La_{0.6}AE_{0.4}MnO_3$  (AE=Ca and Sr) to electric current collectors in high-temperature solid oxide fuel cells / M. Mori, N.M.Sammes, E. Suda, Y. Takeda // Solid State Ionics. – 2003. - V. 164. - P. 1-15
94. Siwach, P.K. Low field magnetotransport in manganites / P.K. Siwach, H.K. Singh and O.N. Srivastava // J. Phys.: Condens. Matter. – V. 20. – 2008. – P. 201-242
95. Choudhary, R.J. Evaluation of manganite films on silicon for uncooled bolometric applications / R.J. Choudhary, S. Ogale Anjali, S.R. Shinde, S. Hullavarad, S.B. Ogale, T. Venkatesan, R.N. Bathe, S.I. Patil and Ravi Kumar // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – P. 846-848

96. Rajeswari, M. Low frequency optical response in epitaxial thin films of  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  exhibiting colossal magnetoresistance / M. Rajeswari, C.H. Chen, A. Goyal, C. Kwon, M.C. Robson, R. Ramesh, T. Venkatesan and S. Lakeou // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 68. – P. 555-557
97. Lisauskas, A. Tailoring the colossal magnetoresistivity:  $La_{0.7}(Pb_{0.63}Sr_{0.37})_{0.3}MnO_3$  thin-film uncooled bolometer / Alvydas Lisauskas, S.I. Khartsev and Alex Grishin // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 756-758
98. Tishin, A.M. The Magnetocaloric Effect and its Applications / A.M. Tishin and Y.I. Spichkin // Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing. – 2003
99. Захвалинский, В.С. Статический магнитный рефрижератор / В.С. Захвалинский и А.В. Маширов // Патент на полезную модель №99126. – 2010
100. Pecharsky, V.K. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1999. – V. 200. – P. 44-56
101. Mott, N. F. *Metal-Insulator Transitions*/ N.F. Mott. – London: Taylor and Francis, 1990.
102. Verwey E. J., de Boer J. H., *Reel. Trav. Chim. Pays—Bas. Belg.*, 55, 531 (1936).
103. De Boer J. H., Verwey E. J. W., *Proc. Phys. Soc*, 49, 59 (1937). Полупроводники с частично и полностью заполненными зонами.
104. Mott, N. F. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials* / N.F. Mott and E.A. Davies. – Oxford: Clarendon, 1979
105. Мотт, Н. Основы электронной теории металлов, и особенно переходных металлов/ Н. Мотт // *Proc. Phys. Soc*, A62, 416 (1949).
106. Шкловский, Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников /Б.И. Шкловский и А.Л. Эфрос // Монография. – М.: Наука. – 1979.

107. Laiho R., Lisunov K.G., Lähderanta E., Petrenko P.A., Salminen J., Shakhov M.A., Safontchik M.O., Stamov V.S., Shubnikov M.V., Zakhvalinskii V.S. Variable-range hopping conductivity in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ : evidence of a complex gap in density of states near the Fermi level // J. Phys.: Condens. Matter. 14, 8043 (2002).
108. Китаев В.Е., Шляпинтох Л.С. Электротехника с основами промышленной электроники. Учебник для проф.-техн. учебных заведений М., Высшая школа. — 1973. — 360 с.
109. Белов К.П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990. — 96 с.