**Реферат**

циклу робіт

**«Матеріали з колосальним магнітоопором: трансформація магнітного стану під дією хімічних заміщень і розмірних факторів»**

**Актуальність теми дослідження.** Інтерес до складних магнітних оксидів зі структурою перовскіту зумовлений наявністю в одному типі сполук розмаїття властивостей, притаманних металам і діелектрикам, іонним і ковалентним кристалам, пара- і феромагнетикам, матеріалам з орбітальним та зарядовим впорядкуваннями. Завдяки цьому такі матеріали є перспективними для використання в багатофункціональних наноструктурах спінтроніки та інформаційних систем.

Особливе місце серед оксидних магнетиків займають марганцеві перовскіти, в яких рідкісноземельний елемент заміщується лужноземельним. Вихідна сполука LaMnO3 є антиферомагнітним діелектриком, але при заміщенні La на A = Са, Sr або Ba отриманий матеріал стає не лише феромагнетиком, але й змінює характер провідності: нижче температури магнітного впорядкування він проявляє провідність металічного типу. Втім, головним ефектом для даного класу матеріалів є ефект колосального магнітоопору (КМО), завдяки якому вони і отримали свою назву (КМО-манганіти). Суть даного ефекту проявляється у виключно сильному впливі магнітного поля на електричний опір матеріалу.

Ключ до розуміння, а часто і керування цим та подібними ефектами криється у процесах, які відбуваються у ланцюзі іонів Mn3+–O2-–Mn4+. З одного боку, цей ланцюг бере безпосередню участь у формуванні електричних властивостей, а з іншого – саме через іони марганцю різної валентності реалізується механізм подвійного обміну, що визначає магнітні властивості. У свою чергу, процеси у ланцюзі Mn3+–O2-–Mn4+ лежать у основі цілої низки незвичайних властивостей, характерних для даного типу матеріалів: наявність переходу метал-діелектрик і феромагнетик-парамагнетик, температури яких співпадають; високий ступінь спінової поляризації носіїв заряду; винятково сильний вплив магнітного поля на електричні властивості.

Керувати співвідношенням між кількістю різновалентних іонів марганцю Mn3+/Mn4+, а, значить, і впливати на електричні та магнітні властивості можна шляхом легування вихідної сполуки La3+Mn3+O32- дво- або одновалентними іонами (А2+ або А1+). Із-за необхідності збереження електронейтральності іони марганцю змінюють свій зарядовий стан, а отже, змінюється і співвідношення між кількістю іонів Mn3+ і Mn4+.

 На даний час найбільш дослідженими є сполуки, у яких заміщуються елементи в підґратці лантану і зовсім мало робіт, спрямованих на дослідження заміщень в підґратці марганцю. Відносно першого типу заміщень, цікавим об’єктом є La1-*x*Bi*x*MnO3, який при певних концентраціях вісмуту проявляє не лише властивості, притаманні магнітовпорядкованим матеріалам, але й характерні для сегнетоелектриків. Хоча властивості заміщених вісмутом манганітів досліджували в низці робіт, до цього часу залишаються невиясненими питання щодо особливостей переходу в магнітовпорядкований стан і природи низькотепературного стану.

Серед цілого ряду екзотичних фізичних властивостей характерних манганітам, особливе місце займає магнітне фазове розшарування, що полягає у співіснуванні декількох магнітних фаз в одному матеріалі. Наприклад, в околі критичної температури фазового переходу металічний феромагнетик – діелектричний парамагнетик, де, окрім іншого, спостерігаються пік магнітоопору, характерним для заміщених манганітів є співіснування парамагнітної і феромагнітної фаз в досить широкому температурному інтервалі (інколи більше 100 К). Однією з причин співіснування магнітних фаз у манганітах виступає структурне розшарування між фазами з одноковою електронною густиною станів, що має перколяційних характер і викликане фазовими переходами першого роду мартенситного типу. Саме такого роду магнітне фазове розшарування спостерігається у лантан-барієвих манганітах. Проте у вивчені магнітної структури цих матеріалів виникає ряд питань, які досі не висвітлені в літературі через складність фізики цих матеріалів. Одним з таких питань постає пояснення особливостей трансформації магнітної підсистеми під час структурного переходу першого роду мартенситного типу, характерного для лантан-барієвих манганітів.

Серед заміщень, які спричинюють дефіцит (*N*Mn < 1) або надлишок (*N*Mn > 1) іонів марганцю, варто відмітити манганіти, леговані оловом, а також сполуки з надстехіометричним вмістом марганцю (La,Sr)Mn1+*y*O3±δ (*y* > 0). Але на шляху до розуміння поведінки цих систем постає низка проблем, серед яких слід виділити проблеми, пов’язані з труднощами синтезу зразків, а також спричинені неоднозначністю інтерпретації експериментальних результатів. Так, до цього часу залишається незрозумілим, в яку з підґраток (La чи Mn) входить олово при заміщеннях і в якому іонізаційному стані воно знаходиться в сполуках даного типу.

Крім фундаментального інтересу, заміщені манганіти представляють велике практичне значення як перспективні матеріали для елементів наноелектроніки та спінтроніки, в першу чергу із-за великих значень магнітоопору та високого ступеня спінової поляризації. Для використання у реальних пристроях манганіти повинні мати високі значення температури феромагнітного впорядкування *TC*. Також вони мають задовольняти низці додаткових вимог, пов’язаних з необхідністю їх вирощування на підкладинках, які мають іншу кристалічну структуру, що призводить до виникнення механічних напружень матеріалу плівки і, як наслідок, до зміни її фізичних властивостей. З такої точки зору цікавими є манганіти з надстехіометричним вмістом марганцю La0,6Sr0,2Mn1,2O3. З одного боку для них є характерними відносно високі значення температури Кюрі, з іншого – сильно дефектна структура, викликана надлишком марганцю у структурі манганіту, може призводити до цікавих ефектів.

Таким чином, на даний час залишається ціла низка прогалин у розумінні поведінки манганітів з різними видами хімічних заміщень, а також тонкоплівкових манганітів, вирощених на різних підкладинках. Як відомо, матеріали при переході до низькорозмірного стану (десятки нанометрів) можуть кардинально змінювати свої властивості. Тому актуальною є задача з’ясування закономірностей зміни магнітних та електричних параметрів сполук на основі манганіту лантану під впливом хімічних заміщень та при переході їх до нанорозмірів.

**Мета дослідження.** Метою роботи є з’ясування закономірностей трансформації магнітного стану на основі манганіту лантану під впливом хімічних заміщень (зокрема, заміщень вісмутом, барієм та оловом) та розмірних факторів (в наночастинках та тонких плівках).

Для досягнення мети були сформульовані та вирішені наступні завдання:

* дослідження залежності електричних, магніторезистивних та резонансних властивостей системи La1-*x*Bi*x*MnO3+δ від вмісту вісмуту;
* вивчення особливостей трансформації магнітного стану лантан-барієвих манганітів поблизу фазового переходу мартенситного типу;
* вивчення магнітних та електричних властивостей заміщених оловом манганітів лантану-стронцію;
* дослідження впливу індукованих підкладинкою напружень на електричні, магніторезистивні та магнітні властивості тонкоплівкових зразків з надстехіометричним вмістом марганцю.

*Об’єкт дослідження* – об’ємні та тонкоплівкові зразки заміщених манганітів лантану.

*Предмет дослідження* – вплив хімічних заміщень та розмірних факторів на електричні і магнітні властивості манганітів лантану.

*Методи дослідження.* Відповідно до мети і наукових завдань, основні результати роботи були отримані шляхом вимірювання електричних та магніторезистивних властивостей об’ємних та тонкоплівкових зразків на основі LaMnO3. Структурну досконалість зразків, а також параметри кристалічної структури визначали з допомогою рентгеноструктурного аналізу. Особливості змішаного магнітного стану зразків системи (La,Bi)MnO3+δ, (La,Ba)MnO3, а також магнітних властивостей тонких плівок La0,6Sr0,2Mn1,2O3 вивчали з застосуванням методу магнітного резонансу на приладі ELEXSYS E500 (Bruker BioSpin GmbH, Germany). Для дослідження магнітних властивостей системи (La,Sr)(Mn,Sn)O3 проводили вимірювання на вібраційному магнітометрі, об’ємних лантан-барієвих манганітів за допомогою SQUID-магнітометрії.

**Наукова новизна.** Результати описані в циклі робіт розширюють уявлення про природу різного виду заміщень у манганітах та їх вплив на широкий спектр властивостей, дають нову інформацію про особливості манганітів у низькорозмірних системах і при переході від об’ємного до тонкопівкового стану. Сукупність отриманих результатів створює фундамент для глибшого розуміння і прогнозування поведінки манганітових матеріалів.

У роботі вперше отримані наступні результати:

 Визначено межі області існування змішаних магнітних станів системи
La1-*x*Bi*x*MnO3+δ у залежності від концентрації вісмуту. Показано, що температурний діапазон співіснування двох фаз, розрахований в одиницях *Т*С, розширюється з ростом *х*. Встановлено, що причиною вищезгаданих ефектів є збільшення об’єму елементарної комірки і підсилення локальних деформацій кристалічної ґратки з ростом вмісту вісмуту.

На основі ЕСР досліджень кераміки La2/3Ba1/3MnO3 поблизу мартенситного переходу (*T* ≈ 200 K) було виявлене магнітне фазове розшарування та підтверджена його причина. Зроблено висновок, що виявлений ПМ сигнал належить парамагнітним областям між зернами, а два сигнали від феромагнітних фаз відповідають структурним фазам *R3c* та *Imma*, відносна частка яких змінюється при мартенситному переході, що показано в розробленій авторами кількісній моделі.

Вивчено залежність фізичних властивостей від особливостей золь-гель синтезу твердих розчинів на прикладі лантан-стронцієвих і лантан-барієвих заміщених манганітів. На основі цих результатів даним методом було синтезовано зразки легованих оловом манганітів лантану-стронцію. Результати дослідження показали, що при легуванні іони Sn знаходяться в іонізаційному стані 4+ і заміщують іони Mn4+, а не іони La3+, як було зазначено в низці попередніх робіт. Встановлено межі області гомогенності для даного типу заміщення. Зроблено висновок, що легування оловом призводить до зменшення кількості іонів, які беруть участь у обмінних взаємодіях, а також до підсилення магнітної неоднорідності.

З’ясовано характерні риси еволюції електричних, магніторезистивних і магнітних властивостей плівок манганіту з надстехіометричним вмістом марганцю La0,6Sr0,2Mn1,2O3 в широкому інтервалі товщин від 500 до 12 нм. Знайдено критичне значення товщини напруженого шару на основі як електричних, так і магнітних даних.

**Практичне значення.** Отримані результати можуть бути використані для прогнозування магнітних і електричних властивостей заміщених манганітів, а також для розробки нових керованих магнітним полем матеріалів. Одержані в роботі нові результати розширюють існуючі уявлення про природу процесів, що виникають під дією різного ступеня і типу заміщень, а також індукованих підкладинкою механічних напружень. Дослідження системи (La,Bi)MnO3+δ дозволили побудувати уточнену магнітну фазову діаграму. Результати дослідження впливу типу підкладинки на електричні та магнітні властивості можуть бути використані при розробці приладів наноелектроніки та спінтроніки, елементна база яких потребує використання ультратонких плівок. У цілому, експериментальні дані дають необхідний додатковий матеріал для вирішення задачі створення нових матеріалів із заздалегідь заданими фізичними параметрами.

В цикл робіт входить 16 публікацій. З них 7 – у реферованих журналах, зокрема 6 – у міжнародних журналах, що містяться в базі SCOPUS. 9 робіт – тези всеукраїнських і міжнародних конференцій.

Автори циклу робіт:

м.н.с. ІМаг НАНУ та МОНУ , к. ф.-м. н. Т.І. Полек

м.н.с. ІМаг НАНУ та МОНУ Д.М. Поліщук