

На правах рукописи



ВАСИЛЬЕВ АЛЕКСАНДР ВИТАЛЬЕВИЧ

**МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА - СТРОНЦИЯ**

Специальность

02.00.21 – химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук
Казин Павел Евгеньевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Яценко Александр Васильевич

доктор технических наук
Михайлов Борис Петрович

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится 26 ноября 2010 года в 16 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета Д 501.002.05 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет наук о материалах, лабораторный корпус Б (д. 1, стр. 73), ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 26 октября 2010 г.

Учёный секретарь
Диссертационного Совета Д 501.002.05,
кандидат химических наук

 Е.А. Ерёмкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Манганиты лантана-стронция вблизи температуры Кюри способны сильно менять электрическое сопротивление в приложенном магнитном поле [1], это так называемый эффект колоссального магнетосопротивления (КМС), величина которого зависит от степени замещения La на Sr в частицах LSMO [2] и от размера частиц манганита [3]. Такие материалы являются перспективными для изготовления различных магниточувствительных датчиков. Величина общего эффекта магнетосопротивления вблизи температуры Кюри в первую очередь определяется КМС. Если между проводящими частицами манганита имеются диэлектрические прослойки толщиной в единицы нанометров [4], то такой материал в дополнение обладает туннельным магнетосопротивлением (ТМС). Значение ТМС можно увеличить за счет утолщения диэлектрических прослоек, но до определенного значения, при превышении которого невозможно протекание перколяционных токов.

Одним из вариантов получения подобных материалов может быть кристаллизация манганита в многокомпонентном оксидном стекле. В результате может образоваться стеклокерамический композит, в котором зерна манганита находятся в аморфной или кристаллической боратной матрице и разделены диэлектрическими прослойками матричных фаз. Попытки синтеза такой стеклокерамики, обладающей магниторезистивными свойствами, предпринимались ранее в работах [5-10]. Однако авторы получали композиты лишь сильно ограниченного числа составов, а свойства этих материалов систематически не исследовались. Авторы не пытались также дойти до порога перколяции путем увеличения количества непроводящих добавок.

Стеклокерамическая технология, в которой композит, содержащий кристаллическую магниторезистивную фазу манганита, получается путем термостатизации плотного аморфного материала – стекла, выступает альтернативой более дорогой тонкопленочной технологии, в которой магниторезистивный материал создается в виде пленки или гетерослоев на

подложке. Кроме того, в стеклокерамических материалах стеклообразующие и модифицирующие оксиды образуют диэлектрические прослойки между частицами LSMO, что приводит к увеличению туннельного эффекта магнетосопротивления и, как следствие, к получению материала с высокими значениями общего магнетосопротивления в широком интервале температур.

Присутствие ферромагнитного оксида марганца в стеклокерамическом композите совместно с манганитом может существенно изменять функциональные характеристики и привести к появлению гистерезиса магнетосопротивления. Такие композиты могут применяться в качестве материалов с эффектом «памяти» сопротивления.

В данной работе проведен синтез манганитсодержащих материалов путем кристаллизации оксидных стекол и их исследование с целью изучения влияния исходного состава оксидной шихты и условий термообработки на фазовый состав, микроструктуру, намагниченность и магнетосопротивление получаемого материала.

Цель работы: Методом кристаллизации оксидного стекла, путем варьирования составов и условий их термообработки, синтезировать композиты на основе манганитов с широким спектром магниторезистивных свойств. Определить взаимосвязи: состав, условия получения – микроструктура – магниторезистивные свойства.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- получить аморфизованные оксидные прекурсоры путем закалки расплавов в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-SiO}_2$, исследовать их склонность к стеклообразованию;
- изучить особенности кристаллизации стекол при их термической обработке и определить условия образования магнитных оксидов;
- синтезировать магниторезистивные образцы путем соответствующей термической обработки аморфизованных предшественников;

- изучить магниторезистивные свойства и микроструктуру полученных композитов, определить их взаимосвязь с составом исходного стекла и условиями термообработки;

В качестве объектов исследования выступают образцы стёкол и стеклокерамики в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-SiO}_2$.

Научная новизна работы заключается в следующих положениях, которые выносятся на защиту:

1. Показано, что с увеличением содержания оксида бора в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-B}_2\text{O}_3$ повышается склонность к стеклообразованию при закалке расплавов. В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-SiO}_2$ образцы имеют бóльшую температуру плавления и хуже аморфизуются при закалке, чем сходные по содержанию стеклообразующего оксида составы в боратной системе.
2. Показано, что в боратных стеклах с ростом температуры, в случае составов с соотношением $\text{La/Sr} < 1$, сначала кристаллизуется фаза бората стронция (SrB_2O_4), а в случае соотношения $\text{La/Sr} > 1$ - фаза бората лантана (LaBO_3),. Последней образуется фаза манганита лантана-стронция. Температура стеклования и температуры кристаллизации фаз уменьшаются с увеличением содержания оксида бора.
3. Обнаружено, что варьируя состав стекла и условия последующей термообработки, можно существенно изменять морфологию частиц манганита и характер их распределения в аморфно-боратной матрице. С повышением температуры отжига стекла размер частиц манганита в стеклокерамике увеличивается. С увеличением содержания стеклообразующих оксидов размер частиц манганита в стеклокерамике уменьшается.
4. Впервые получены и охарактеризованы стеклокерамические композиты на основе манганитов со значениями магнитосопротивления более 3.2 % в приложенном магнитном поле 80 кА/м (1000 Э), в интервале температур 4 – 290 К.

5. Впервые синтезированы манганитсодержащие материалы с эффектом памяти сопротивления. Гистерезис магнетосопротивления сохраняется в полях до 1600 кА/м (20000 Э), и достигает 1.6 % в полях 8 кА/м (100 Э).

Практическая ценность работы:

1. Синтезированные в работе композиты на основе манганита характеризуются высокими значениями магниторезистивного эффекта и могут быть использованы для создания различного рода сенсоров магнитного поля, например, металлодетекторов, компасов, датчиков линейных и угловых ускорений, болометров. Полученные материалы с магнетосопротивлением в широком температурном интервале позволяют существенно расширить область использования устройств, работающих в больших температурных диапазонах.
2. Материалы с эффектом «памяти» сопротивления, обладая значительным гистерезисом в малых магнитных полях, могут быть использованы в качестве функциональных элементов MRAM, при нанесении на поверхности (например, методом литографии) сеток считывающих и записывающих контактов.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в 2007 – 2010 годах. Автор лично провёл синтез большинства образцов, выполнил измерения магнитных и электрических характеристик, исследовал термокристаллизацию стекол, а также лично обработал и интерпретировал все полученные экспериментальные данные.

В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты ФНМ МГУ Елисеев А.А. и Визгалов В.А., у которых автор был руководителем курсовых и научных работ.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2008 – 2010), всероссийской школе-конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» (Воронеж, 2007), международной научной конференции

«Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2007), международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2008), международном Форуме по нанотехнологиям “Rusnanotech” (Москва, 2008, 2009), всероссийской конференции Нано-2008 (Екатеринбург, 2008), международной конференции HighMatTech (Киев, 2007), E-MRS Fall Meeting (Варшава, 2008), международной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (Ставрополь 2010), международной конференции “Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообзавании.” (Иваново 2010), школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск 2010).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 16 работах, в том числе в 2 статьях в российских научных журналах и 14 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях. Список основных работ приведён в конце автореферата.

Объём и структура работы. Диссертационная работа изложена на 107 страницах машинописного текста, иллюстрирована 80 рисунками и 13 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 110 ссылок. Работа состоит из введения, трёх глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов и списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы её цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость исследований.

2. В обзоре литературы подробно рассмотрены структура и магнитные свойства манганитов, основные модели колоссального магнитосопротивления. Особое внимание уделено зависимости туннельного магнитосопротивления от микроструктуры и химического состава материалов на основе манганитов. Также изложены основные методы получения материалов с превалирующими

вкладами как колоссального, так и туннельного магнитосопротивления. В отдельном разделе описаны достижения в области получения марганецсодержащей стеклокерамики.

3. Экспериментальная часть содержит описание методик синтеза и исследования обсуждаемых в работе образцов.

Выбор состава марганита (соотношение La/Sr = 2/1) обусловлен наибольшей температурой Кюри (до 380 К). Добавка оксида бора в качестве стеклообразующего оксида связана с более низкими температурами плавления в таких системах по сравнению с другими стеклообразующими оксидами (составы 1-11). Для меньшего отклонения состава марганита от номинального были получены образцы с соотношением La/Sr = 2/1 в образце в целом (составы 12-14). Для изучения склонности к стеклообразованию в не боратных системах было предложено расширить спектр стеклообразующих оксидов, включив в него оксид кремния (состав 15). Для изучения влияния присутствия второй ферромагнитной фазы на магнитосопротивление в композите были получены образцы с избытком марганца (составы 16-18). Номинальные составы образцов приведены в таблице 1.

Табл. 1. Соотношение оксидных компонентов в исследуемых составах.

Состав №	Соотношение компонентов	Альтернативное обозначение
1	3.5La ₂ O ₃ -33SrO-10MnO _x -10B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + Sr ₃ B ₂ O ₆ }
2	3.5La ₂ O ₃ -23SrO-10MnO _x -10B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + Sr ₂ B ₂ O ₅ }
3	7La ₂ O ₃ -8.2SrO-20MnO _x -2.2B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + 0.11SrB ₂ O ₄ }
4	7La ₂ O ₃ -12.4SrO-20MnO _x -6.4B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + 0.32SrB ₂ O ₄ }
5	7La ₂ O ₃ -17.2SrO-20MnO _x -11.2B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + 0.56SrB ₂ O ₄ }
6	7La ₂ O ₃ -26SrO-20MnO _x -20B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + SrB ₂ O ₄ }
7	7La ₂ O ₃ -28SrO-20MnO _x -22B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + 1.1SrB ₂ O ₄ }
8	7La ₂ O ₃ -30SrO-20MnO _x -24B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + 1.2SrB ₂ O ₄ }
9	7La ₂ O ₃ -32SrO-20MnO _x -26B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + 1.3SrB ₂ O ₄ }
10	7La ₂ O ₃ -37.8SrO-20MnO _x -31.8B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + 1.59SrB ₂ O ₄ }
11	7La ₂ O ₃ -45SrO-20MnO _x -39B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + 1.95SrB ₂ O ₄ }
12	10.5La ₂ O ₃ -10SrO-10MnO _x -28B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + 0.7(2LaBO ₃ +SrB ₂ O ₄)}
13	13.5La ₂ O ₃ -13SrO-10MnO _x -40B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + 1(2LaBO ₃ +SrB ₂ O ₄)}
14	23.5La ₂ O ₃ -23SrO-10MnO _x -80B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + 2(2LaBO ₃ +SrB ₂ O ₄)}
15	3.5La ₂ O ₃ -13SrO-10MnO _x -10SiO ₂	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + SrSiO ₃ }
16	3.5La ₂ O ₃ -3SrO-20MnO _x -20B ₂ O ₃	{La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + (MnO _x +2SrB ₂ O ₄)}
17	7La ₂ O ₃ -6SrO-30MnO _x -20B ₂ O ₃	{2La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + (MnO _x +2SrB ₂ O ₄)}
18	10.5La ₂ O ₃ -9SrO-40MnO _x -20B ₂ O ₃	{3La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ + (MnO _x +2SrB ₂ O ₄)}

Образцы стёкол получали по следующей схеме. Смеси исходных реагентов (La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 , H_3BO_3 и SiO_2) отжигали в алундовом тигле в муфельной печи при 700°C в течение 4 ч (для дегидратации борной кислоты и частичного разложения карбоната стронция). Спечённые продукты растирали в агатовой ступке. Далее в работе были использованы две методики получения стекла:

1. Для образцов с температурой плавления ниже 1400°C использовали высокотемпературную трубчатую печь. Для этого полученные порошки помещали в платиновый тигель и плавил при температурах $1200 - 1400^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Далее расплав закачивали между вращающимися стальными валами, при этом получались пластинки стекла толщиной $0.1 - 0.2$ мм и площадью поверхности несколько квадратных миллиметров. Таким способом были синтезированы стекла номинальных составов: **6-11** $\{\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 \cdot m \text{SrB}_2\text{O}_4$, где $m = 1; 1.1; 1.2; 1.3; 1.59; 1.95\}$ и **16-17** $\{k \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 \cdot (\text{MnO}_x + 2\text{SrB}_2\text{O}_4)$, где $k=1; 2\}$

2. Для образцов с более высокой температурой плавления (более 1400°C) использовали плазмотрон. Полученную после предварительного отжига смесь спрессовали в таблетки диаметром 1.2 см, толщиной 3-4 мм с усилием 2000 кг/см^2 . После этого таблетки предварительно спекали при температуре 700°C . Далее таблетки плавил с помощью плазменно-дуговой горелки «Алплаз – 2.2», удерживая её с помощью щипцов над вращающимися металлическими валками, при этом на таблетку направляли факел от плазмотрона таким образом, чтобы капля расплава удерживалась, не падая в течение 3 минут. После этого увеличивали интенсивность потока водяного пара путем перемещения сопла ближе к расплавленной капле, что приводило к ее отрыву от нерасплавленной части таблетки и падению во вращающиеся металлические валки. Таким образом получали тонкие пластинки толщиной 100-200 мкм. Этот способ был применен для составов: **1** $\{\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 + \text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6\}$, **2** $\{\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 + \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5\}$, **3-5** $\{\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta} \cdot m \text{SrB}_2\text{O}_4$, где $m = 0.11; 0.32;$

0.56}, **12-14** $\{La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta} \cdot n (2LaBO_3 + SrB_2O_4), \text{ где } n = 0.7; 1; 2\}$,
15 $\{La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta} + SrSiO_3\}$, **18** $\{k La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta} \cdot (MnO_x + 2SrB_2O_4), \text{ где } k=3\}$

Для получения стеклокерамики проводили термообработку аморфизованных образцов на воздухе в трубчатой печи фирмы «Carbolite», оснащённой прецизионным контроллером температуры. Образцы стекла нагревали 2 часа до температур 800-950 °С и выдерживали при этих температурах еще 2 часа. Предварительный нагрев производили следующим образом: в течение 1 часа образец нагревали до температуры, на 100 °С меньшей требуемой, и затем нагревали еще на 100 °С в течение 1 часа. Полученную стеклокерамику закаливали на воздух. Такую схему применяли для составов 1-15. Чтобы исключить кристаллизацию более высоких степеней окисления марганца, для образцов с избытком оксида марганца (составы 16-18) в процессе медленного нагрева был использован метод внесения аморфизованных прекурсоров в горячую печь. Таким образом температурный режим выглядит так: внесение стекла в предварительно разогретую до температуры 800 – 950°С печь, выдержка при этой температуре в течение 1 ч и закалка на воздух.

Применение других режимов термообработки оговаривается дополнительно.

Для исследования образцов были использованы следующие методы: рентгенофазовый анализ (дифрактометр Rigaku D/Max-2500), растровая электронная микроскопия (Leo Supra 50VP и ESEM фирмы “Philips”), рентгеноспектральный микроанализ (Oxford Instruments Energy+), дифференциальный термический анализ (PerkinElmer Pyris Diamond и NETZSCH STA Jupiter 449C), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (PerkinElmer Elan DRC II), статические магнитные измерения (весы Фарадея, СКВИД-магнитометр Cryogenic S700) и магнитные измерения в переменных полях (прибор для измерения комплексной магнитной восприимчивости с криогенной установкой APD Cryogenics), Измерение

электрического сопротивления выполняли на резистивной приставке к СКВИД-магнитометру Cryogenics S-700.

4. Обсуждение результатов. В данной главе представлены полученные экспериментальные данные и их обсуждение.

Поскольку ранее в литературе не было опубликовано систематических исследований склонности составов к стеклообразованию в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-B}_2\text{O}_3$, то на начальном этапе работы предстояло определить составы, пригодные для получения стёкол.

Для изучения склонности составов к стеклообразованию быстрой закалкой расплава во вращающиеся металлические валки были получены образцы 1-2 $\{\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta} \cdot \text{Sr}_n\text{B}_2\text{O}_{3+n}\}$, где $n = 2; 3$ и 3 – 11 $\{\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta} \cdot m \text{SrB}_2\text{O}_4\}$, где $m = 0.11; 0.32; 0.56; 1; 1.1; 1.2; 1.3; 1.59; 1.95$. Образцу 3 соответствует наиболее бедный оксидом бора состав, образец 11 наиболее богатый.

Рентгенофазовый анализ аморфизованных образцов показал, что составы 6-11 полностью рентгеноаморфны, а составы 1-5 наряду с основной аморфной фазой содержат примесь манганита лантана-стронция. По данным магнитометрии намагниченность насыщения образцов 4 и 5 составляет 3.5 и 1.9 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ соответственно, тогда как образцы 6-11 обладают только слабым парамагнетизмом. Появление кристаллической фазы, по-видимому, связано с малой долей стеклообразующих компонентов в составе образцов 1-5.

На микрофотографиях аморфизованных образцов 1-5 наблюдается фазовый контраст, а в образцах составов 6-11 фазового контраста не наблюдается.

Таким образом, склонность к стеклообразованию в ряду составов от 1 к 11 (с увеличением содержания оксида бора) увеличивается.

Путем закалки расплавов во вращающиеся металлические валки были получены аморфизованные образцы 12-14 номинальных составов $\{La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 + m(2LaBO_3 + SrB_2O_4)\}$, где $m = 0.7; 1; 2\}$ соответственно.

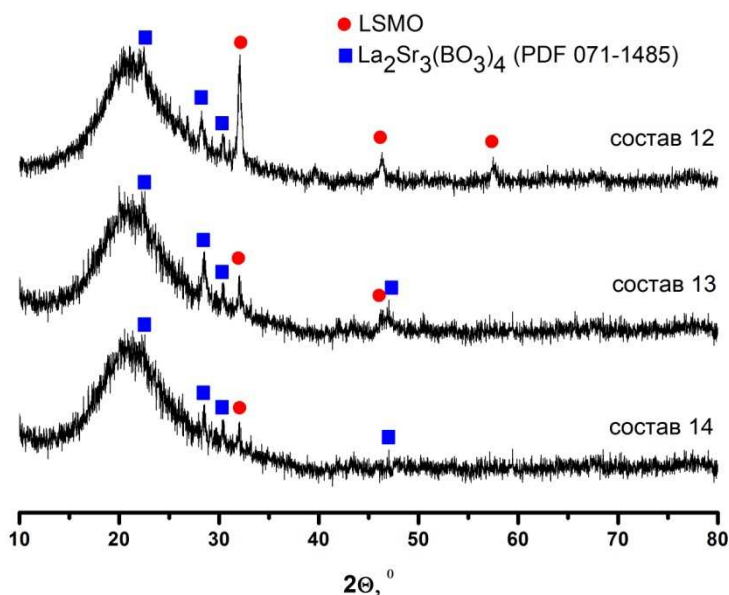


Рис. 1. РФА аморфизованных образцов 12-14.

По данным РФА меньшее количество кристаллических фаз содержали образцы составов 13, 14. В образце с 12 содержится всего 16.1 % B_2O_3 и значительно большее количество тугоплавких оксидов, по этой причине выбранным в данной работе методом закалки расплава получить полностью аморфный прекурсор не представляется возможным.

С ростом содержания стеклообразующего оксида степень кристалличности аморфизованных образцов уменьшается и для образца 14 содержание кристаллических фаз становится незначительным. На рентгенограммах аморфизованных образцов 12-14 видно аморфное гало в районе 20° , а также содержится примесь фаз перовскита и $La_2Sr_3(BO_3)_4$ (PDF 071-111485).

Аморфизованные образцы обладают слабым ферромагнетизмом, содержание манганита лантана стронция в них убывает с улучшением качества стекла, т.е. с увеличением содержания бора.

Сравнивая серии составов 1-11 и 12-18 можно сделать вывод, что лучше стеклуются составы 6-11 и 14.

Для подробного описания изменений морфологии частиц манганита и стеклокерамики в целом, происходящих при различных условиях термоструктуризации, проще всего представить такую эволюцию для фиксированного состава исходной шихты. Предлагаемый для обсуждения

состав 8 $\{La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 \cdot 1.2 SrB_2O_4\}$ содержит около 50 вес. % манганита лантана – стронция. Содержания стеклообразующих компонентов в составе стекла достаточно для получения аморфного образца при закалке расплава.

По данным РФА, полученное стекло было рентгеноаморфным, с широким гало в районе 30° . Образцы стекла парамагнитны: характеризуются обратной линейной зависимостью намагниченности от приложенного магнитного поля, что свидетельствует об отсутствии ферромагнитных фаз.

Магнитная восприимчивость стекла составляла $\chi_T = 9.17 \cdot 10^{-6}$, что даёт значение эффективного магнитного момента $2.27 \mu_B$ на один атом марганца (с учетом диамагнитных вкладов ионов). Это значение существенно ниже, чем у Mn^{4+} ($\sim 3 \mu_B$) или Mn^{3+} ($\sim 4 \mu_B$), что может говорить о существовании антиферромагнитных взаимодействий Mn-O-Mn или, в меньшей степени, Mn-O-B-O-Mn в стекле.

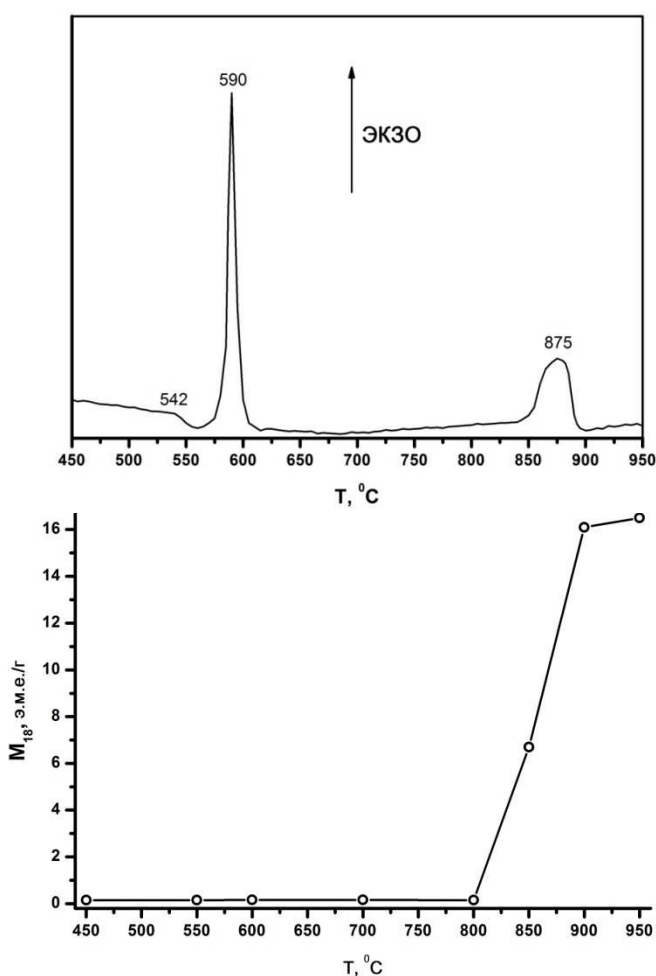


Рис. 2. Данные ДТА для образца стекла состава 8 (верхний рисунок) и магнитные свойства стеклокерамики, полученной при нагревании со скоростью $10^\circ C/мин$ (нижний рисунок)

На кривой ДТА образца состава 8, полученной при нагреве со скоростью $10^\circ C/мин$, присутствует характерный излом при температуре $542^\circ C$, соответствующий температуре стеклования (T_g). Это означает, что в этой стеклокерамике присутствует значительное количество остаточной стеклообразной фазы. Ниже T_g термических эффектов и изменения массы не наблюдается. Выше $542^\circ C$ присутствуют 2 экзотермических пика при температурах 590 и $875^\circ C$.

По данным магнитометрии до $800^\circ C$ образцы состава 8 остаются парамагнитными. Формирование

магнитной фазы начинается только при 850°C и заканчивается к 890°C. На отрезке 840-900°C происходит резкий скачек намагниченности, соответствующий кристаллизации фазы манганита. Выше 900°C намагниченность насыщения образцов растёт незначительно, что говорит о образовании большей части возможного количества манганита лантана - стронция уже при 900°C. Повышение намагниченности при повышении температуры отжига с 900 до 950°C может быть связано, например, с высокой стабильностью остаточного стекла, которое может содержать значительное количество лантана, стронция и марганца.

Стекло и образцы, полученные отжигом при 450 (до T_g) и 550°C (выше T_g , но ниже температуры расстекловывания), являются рентгеноаморфными с широким гало около 30°. Для температур отжига начиная с 600°C на рентгенограммах помимо аморфного гало присутствуют рефлексы фазы SrB_2O_4 (PDF 84-42175). Таким образом, пик на кривой ДТА при 590°C соответствует кристаллизации бората стронция. В интервале температур отжига 600-800°C не происходит образования новых кристаллических фаз. При температуре 850°C на рентгенограмме появляются следы фазы перовскита, а при 900°C кристаллизация заканчивается, о чем говорит выход намагниченности насыщения на плато на рисунке 2. Химический анализ порошка манганита, полученного отмытием стеклокерамики в 10% уксусной кислоте, показал, что соотношение La:Sr:Mn составляет 0.61:0.39:1. Незначительное увеличение степени замещения лантана на стронций может быть связано с увеличенным содержанием стронция в стекле по сравнению со стехиометрическим (La/Sr=2/1). Начиная с 850°C в стеклокерамике можно различить неоднородности фазового контраста микрофотографий на уровне нескольких сотен нанометров (рис 3.). Светлые области соответствуют магнитной фазе, а тёмные – боратной матрице.

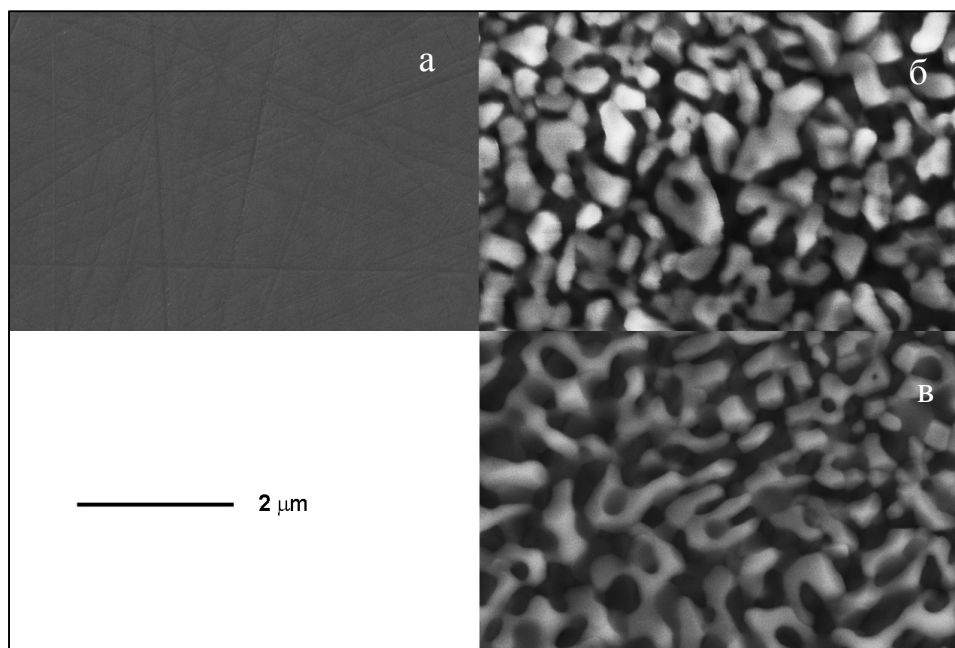


Рис. 3. Микрофотографии (РЭМ) образцов исходного стекла состава 8 (а) и стеклокерамики, полученной отжигом при 900 (б) и 950 (в). Светлые частицы – манганит лантана-стронция, тёмные области – боратной матрица.

При температуре отжига 900°C средний размер частиц манганита составил 520 ± 110 нм. При увеличении температуры отжига стекла до 950°C происходит увеличение размера частиц манганита до 720 ± 90 нм.

Возможность перколяционного протекания электрического тока через границы между проводящими частицами определяется характером их взаимодействия. Таким образом, стоит учитывать соотношение площадей занимаемых манганитом и непроводящей электрический ток матрицей на полированном срезе при изучении микрофотографий. В стеклокерамике, полученной при 900°C, площадь, занимаемая манганитом (светлые области), составляет 50 %, а при 950°C 56 %. Это, очевидно, связано с ростом кристаллитов манганита за счет дополнительного формирования последнего из аморфной матрицы, поскольку при повышении температуры отжига с 900 до 950°C происходит некоторое увеличение намагниченности стеклокерамики. Также размер частиц может увеличиваться из-за срастания их между собой.

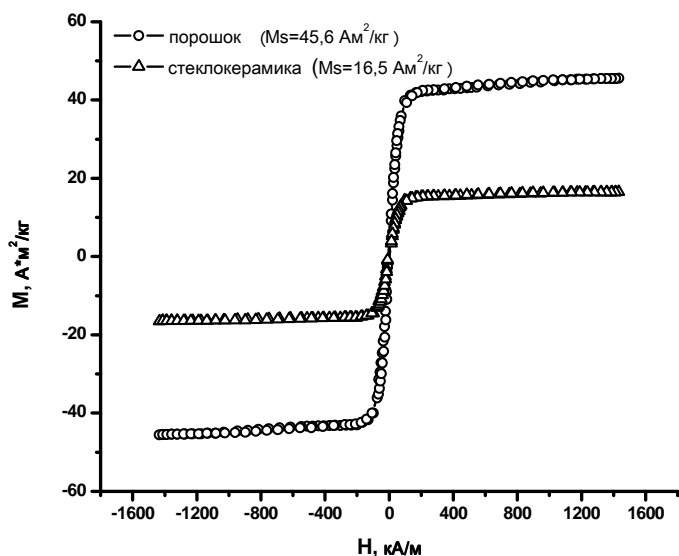


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности для порошка манганита, полученного отмыванием в 10% уксусной кислоте стеклокерамики состава 8, и для исходной стеклокерамики того же состава, полученной отжигом при 950°C.

Как видно из рисунка 4 намагниченность насыщения порошка манганита составляет 45.6 $A \cdot m^2/kg$, это несколько ниже литературных данных для керамики состава $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (60 $A \cdot m^2/kg$). Такое отличие связано с различием химического состава манганита, входящего в состав стеклокерамики и описанного в статьях [1, 11]. В последнем случае это $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$, а в

случае стеклокерамики, полученной в настоящей работе, состав фазы манганита можно записать как $La_{0,61}Sr_{0,39}MnO_3$ (исходя из соотношения La/Sr приведенного выше), температура Кюри составляла 366 К. Выход фазы LSMO от теоретического составляет 67.7%. Остальной марганец, по всей видимости, содержит аморфная фаза стеклокерамики.

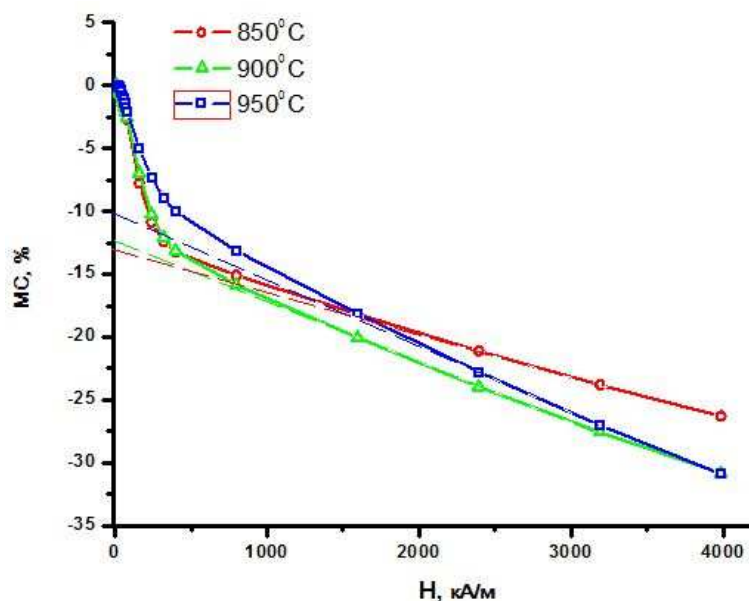


Рис. 5. Полевые зависимости магнитосопротивления стеклокерамики состава 8 в серии отжигов от 850 до 950°C при 77 К. На врезке низкополевая область.

Наибольшим магнитосопротивлением в поле 4000 кА/м обладает образец стеклокерамики, полученный отжигом при 950°C (30.9 %), а минимальный эффект характерен для образца, полученного при 850°C, и составляет 26.3 % соответственно. В полях до 800 кА/м основной вклад в величину магнитосопротивления вносит спин-зависимое туннелирование

по границам раздела частиц манганита. Наибольшим туннельным эффектом характеризуется стеклокерамика, полученная отжигом при 850°C (13.1 %), а композиты, полученные при 900 и 950°C, характеризуются меньшими эффектами – 12.2 и 10.1 %, соответственно. Эти результаты вполне закономерны, поскольку с ростом температуры отжига размер частиц увеличивается, и при 850°C получаются самые маленькие частицы манганита, таким образом общее количество границ раздела между проводящими частицами оказывается больше, чем в случае более крупных частиц, получаемыми при 900 и 950°C.

Таким же образом на величину низкополевого эффекта оказывает характер взаимодействия соседних частиц манганита между собой, и в случае низкой температуры получения, видимо, частицы в стеклокерамике имеют «плохой» контакт и разделены непроводящей прослойкой. Эти два параметра увеличивают величину туннельного эффекта, но при 850°C выход фазы манганита составляет всего 27.5 % считая по намагниченности (против 67.7 % в случае отжига при 950°C), что с одной стороны приводит к увеличению общего сопротивления композита и как следствие приводит к понижению ТМС, а с другой стороны приводит к уменьшению высокополевого вклада в композите (меньше манганита – меньше собственный эффект магнитосопротивления), о чем можно судить по углу наклона прямой в магнитных полях более 1500 кА/м (см. рис. 5.).

С увеличением содержания манганит образующих элементов в исходной шихте (в ряду стеклокерамики составов 3-11, образец 3 наиболее богат манганит образующими элементами) происходит увеличение намагниченности стеклокерамик полученных отжигами при 900°C (табл. 2.).

Состав №	$M_s, A \cdot m^2 / кг$	Выход LSMO, %
3	50,0	96
4	45.3	94
5	36.3	83
6	23.5	70
7	20.1	62
8	16.1	51
9	10.8	38
10	5.1	18

Табл. 2 Зависимости намагниченности и выхода манганита от состава стеклокерамики полученной при 900°C.

Методом растровой электронной микроскопии показано, что при увеличении температуры отжига происходит увеличение среднего размера частиц манганита во всех составах. Так для состава 6 средний размер возрастает с 1.2 мкм (при 800 °С) до 5.7 мкм (при 900 °С) (рис. 6.).

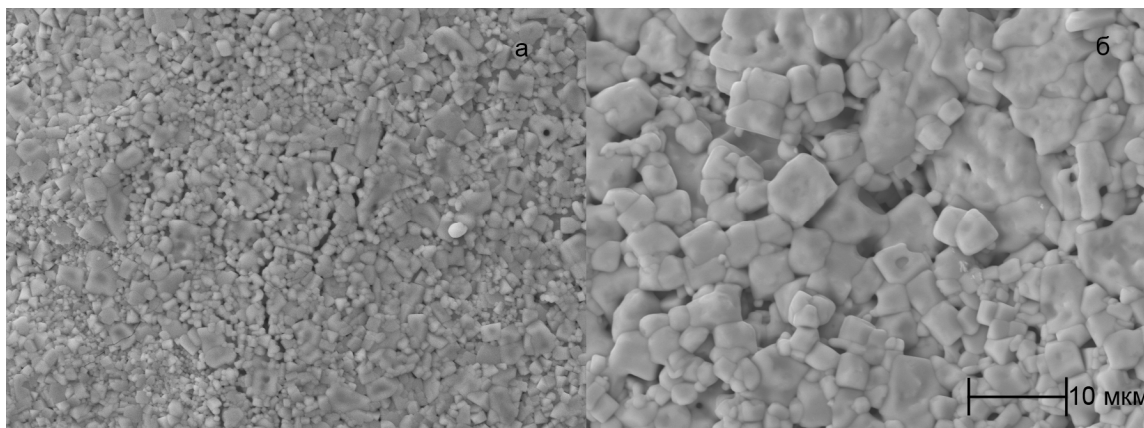


Рис. 6. Микрофотографии стеклокерамик состава 3, полученных отжигом при 800°С (а), 900°С (б).

Табл. 3. Магнитосопротивление стеклокерамик измеренное при 290 К (магнитное поле 80 кА/м, образцы получены отжигом при 900 °С) и 77 К (магнитном поле 160 кА/м, образцы получены отжигом при 800 °С).

Состав, №	3	4	5	6	7	8	9	10
МС _{290 К} , %	7.42	6.18	5.33	0.93	0.61	0.52	0.48	-*
МС _{77 К} , %	1.59	1.98	5.67	8.14	8.87	11.75	15.93	-*

* Образцы не проводят электрический ток.

Таким образом, очевидна зависимость между КМС и ТМС в ряду составов от 3 к 9. При увеличении содержания LSMO происходит снижение ТМС и увеличение КМС (табл. 3). Видимо, это связано с тем, что в образцах, богатых манганитом, частицы LSMO практически не разделены диэлектрическими прослойками и имеют хорошие контакты между собой. Что приводит к снижению туннельного эффекта в таких композитах, тогда как эффект колоссального магнетосопротивления возрастает, так как общая электропроводность определяется в большей мере электропроводностью зерен манганита.

Для уменьшения отклонения соотношения La/Sr от номинального (2/1) были синтезированы образцы номинальных составов $\{La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3 + n(2LaBO_3+SrB_2O_4)\}$, где $n = 0.7; 1; 2$.

Как было показано ранее, лучше аморфизуется состав с $n = 2$, на его кривой ДТА, полученной при нагреве со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, присутствует характерный

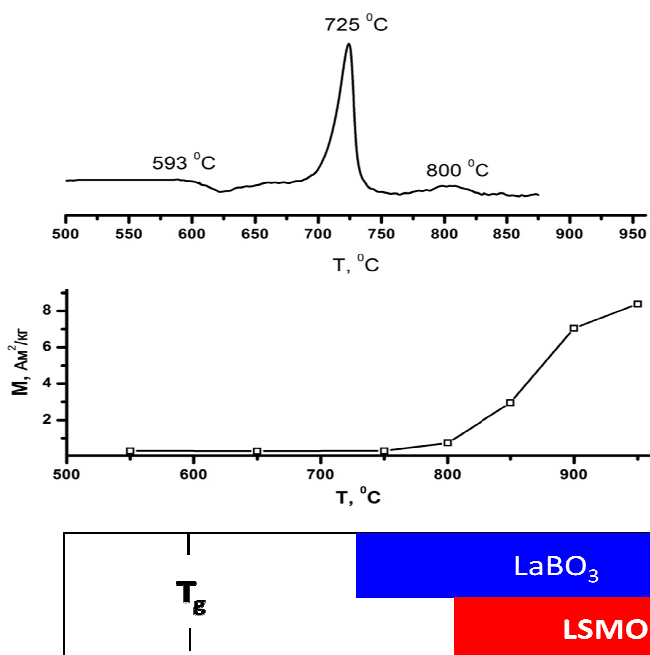


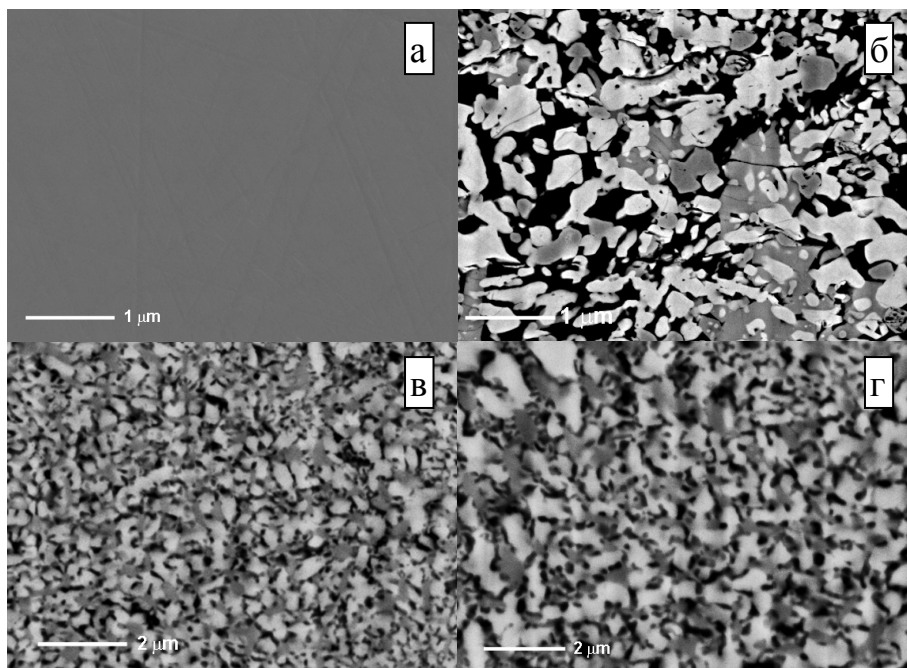
Рис. 7. Данные ДТА (сверху), намагниченности (посередине) и фазовый состав в зависимости от температуры.

изломом при температуре 593°C , соответствующий температуре стеклования, что означает, что в стеклокерамике присутствует значительное количество остаточной стеклообразной фазы. Термических эффектов и изменения массы ниже температуры стеклования не наблюдается. Выше 593°C присутствуют 2 экзотермических пика при температурах 725°C и 800°C .

Кристаллизация фазы манганита начинается при 800°C , что соответствует второму экзотермическому пику. Фаза LaBO_3 появляется на рентгенограммах при 750°C , это говорит о том, что экзотермический пик при температуре 725°C соответствует кристаллизации бората лантана.

Фаза бората стронция не кристаллизуется из стёкол приведенных составов, хотя в серии предварительных отжигов манганита с боратом стронция или боратом лантана (по отдельности) бораты кристаллизовались.

На микрофотографиях, приведенных на рисунке 8, светлым областям соответствует LSMO, серые – борату лантана (LaBO_3), темные - аморфной матрице. По данным химического анализа порошков манганита, отмытых 10% уксусной кислотой от стеклокерамики, полученной отжигом при 800°C , состав LSMO можно записать в виде $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$, $T_c = 362.8 \text{ K}$, что соответствует литературным данным [11]. По всей видимости, состав манганита по сравнению с номинальным обогащен стронцием из-за разницы в коэффициентах диффузии La и Sr в аморфной матрице. В случае лантана он,



очевидно, меньше и при 800 °C и 2 часах отжига равновесная фаза манганита не успевает образоваться. Однако уже при 900 °C состав манганита близок к номинальному $\text{La}_{0.62}\text{Sr}_{0.38}\text{MnO}_3$ ($T_c = 364.9 \text{ K}$). Изменение

Рис. 8. Микрофотографии образцов состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta} + 2(2\text{LaVO}_3 + \text{SrB}_2\text{O}_4)$: аморфизованного (а), полученных отжигами при 800 (б), 900 (в), 950 (г).

соотношения La/Sr в образцах, полученных при 800 и 900 °C,

приводит к повышению температуры Кюри последнего. С ростом температуры отжига происходит увеличение размера частиц манганита (рис. 8)

При низких температурах в приложенном магнитном поле 80 кА/м (1000 Э) основной вклад в величину магниторезистивного эффекта вносит туннельный эффект. По мере увеличения температуры величина его становится меньше, однако если величина собственного эффекта достаточно высока, то будет наблюдаться переход от ТМС к КМС с сохранением высоких значений магнитосопротивления. Подобные композиты можно применять в сенсорах магнитного поля работающих в широком температурном интервале.

Образец состава 14, полученный отжигом при 950 °C обладает магнитосопротивлением более 3.2 % в поле 80 кА/м (1000 Э) при температурах от 5 К вплоть до комнатной. В литературе не описано материалов со схожими характеристиками.

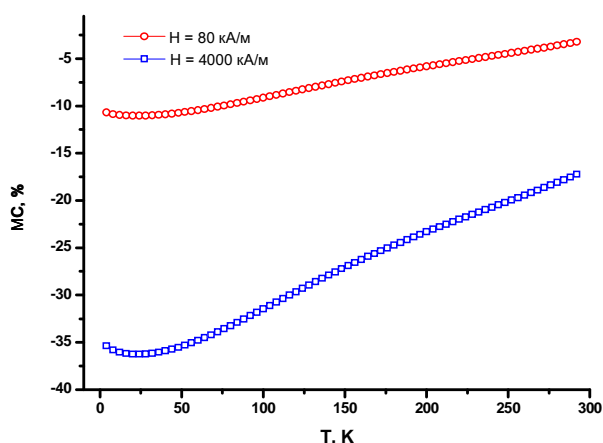


Рис 9. Магнитосопротивление стеклокерамики

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta} + 2(2\text{LaVO}_3 + \text{SrB}_2\text{O}_4)$ 950 °C.

Известно, что оксид марганца Mn_3O_4 ферримагнитен при температуре ниже 41 К. В литературе не описано манганитов с соотношением $(La+Sr)/Mn$ много меньше единицы. Одновременное присутствие ферримагнитной фазы оксида марганца, как источника приложенного магнитного поля при отсутствии внешнего магнитного поля, может вызвать гистерезис в электропроводных свойствах композита на основе манганита.

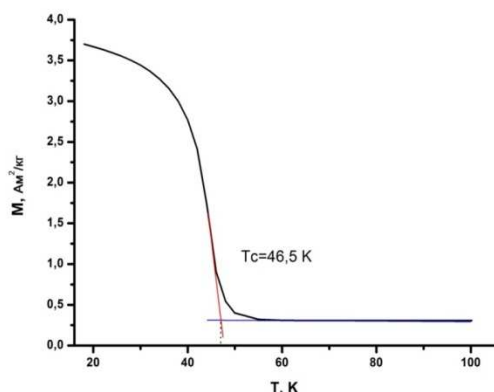


Рис. 10 Температурная зависимость намагниченности стеклокерамики состава 18, 900°C ($H = 8$ кА/м).

Для изучения характера влияния ферримагнитной фазы на электропроводные свойства манганита были получены образцы номинальных составов $\{k La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 \cdot (MnO_x + 2SrB_2O_4)\}$ где $k = 1; 2; 3$.

По данным РФА в образцах номинального состава 18, полученных отжигом при 900°C и 950°C, присутствует фаза Mn_3O_4 , что также

подтверждено ферромагнитным переходом на температурных зависимостях намагниченности (рис. 10).

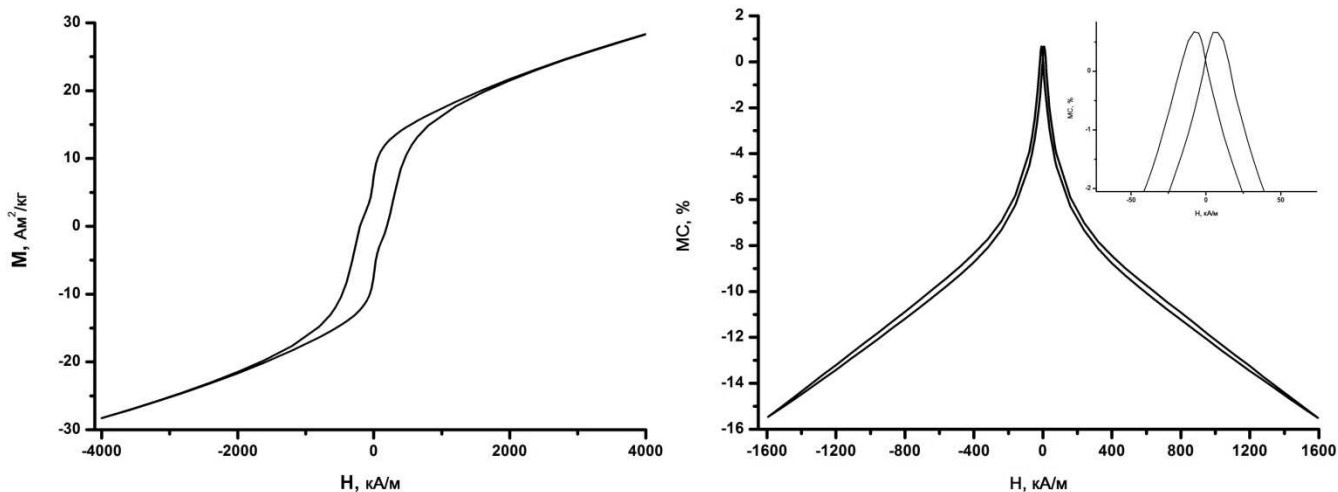


Рис. 11. Петля гистерезиса (слева) и полевая зависимость магнитосопротивления (справа) при 10 К для стеклокерамики номинального состава $\{3La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta} \cdot (MnO_x + 2SrB_2O_4)\}$ 900°C.

Низкополевой гистерезис на полевой зависимости магнитосопротивления связан с гистерезисными потерями на перемагничивание как манганита, так и Mn_3O_4 , за счет чего его величина значительно выше, чем в чистом манганите. В высокополевой области также наблюдается гистерезис. Учитывая то, что на полевой зависимости намагниченности (рис. 11) наблюдается необратимость вплоть до 160 кА/м (2000 Э), можно сделать вывод, что причина необратимости

магнитосопротивления в полях до 160 кА/м (2000 Э) связана с гистерезисными потерями на перемагничивание Mn_3O_4 .

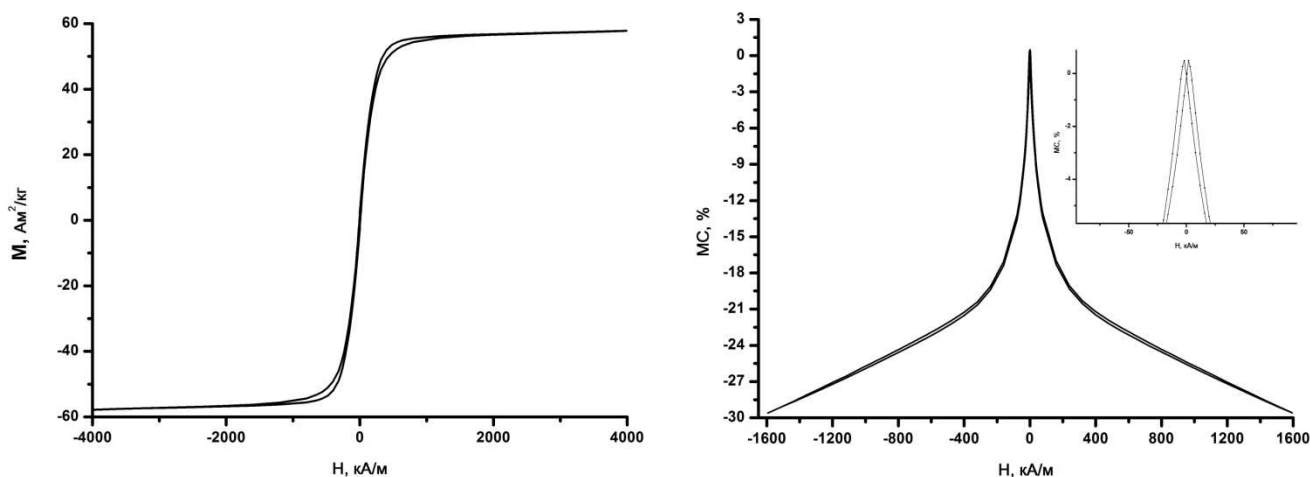


Рис. 12. Петля гистерезиса (слева) и полевая зависимость магнитосопротивления (справа) при 10 К для стеклокерамики состава $18 \{3La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta} \cdot (MnO_x + 2SrB_2O_4)\}$ 950°C.

При более высокой температуре синтеза стеклокерамики (например, при 950°C) выход оксида марганца (Mn_3O_4) от теоретического становится значительно ниже, что сказывается на форме петель магнитного гистерезиса и приводит к уменьшению величины гистерезиса магнитосопротивления (рис 12).

На врезках правых рисунков 11 и 12 представлены низкополевые области магнитосопротивления. Видно что максимум низкополевого гистерезиса стеклокерамики, полученной отжигом при 900°C, соответствует полю 8 кА/м (100 Э), а полученной при 950°C, - полю 2 кА/м (25 Э). Это связано с уменьшением коэрцитивной силы манганита за счет увеличения размера его частиц (рис. 13).

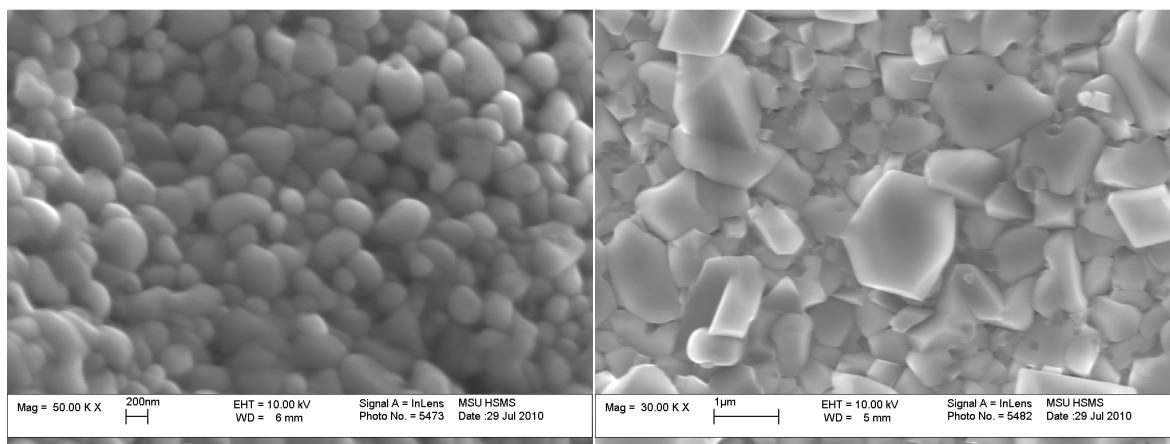


Рис. 13. Микрофотографии сколов стеклокерамики состава $18 \{3La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 \cdot (MnO_x + 2SrB_2O_4)\}$ 900°C (слева) и 950°C (справа).

ВЫВОДЫ

1. Закалкой оксидных расплавов получены образцы стекол в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-SiO}_2$. Выявлено, что кристаллизация манганита из стекол, полученных в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-SiO}_2$ происходит в основном в интервале температур 800-900°C.
2. Установлено, что изменением состава стекла и условий последующей термообработки можно существенно влиять на морфологию частиц. Повышение температуры отжига стеклокерамики, а также уменьшение содержания стеклообразующих оксидов приводит к увеличению размера частиц манганита в стеклокерамике (диапазон размеров получаемых частиц от 200 нм до 10 мкм). Варьируя оба этих фактора, был получен ряд композитов с магнитосопротивлением до 15.6 % в приложенном магнитном поле 160 кА/м (2000 Э) при 77 К, и материалы с магниточувствительностью до 0.49 %/кА/м (0,039 %/Э) при комнатной температуре.
3. Найдены составы и определены условия их термообработки, для которых соотношение вкладов ТМС и КМС приводят к малой температурной зависимости магнитосопротивления. Получены образцы стеклокерамики со значительными величинами магниторезистивного эффекта в широком температурном интервале. Магнитосопротивление составляло более 3.2 % в поле 80 кА/м (1000 Э) в интервале температур от 5 до 290 К.
4. Кристаллизацией аморфизованных образцов, содержащих в своем составе избыток марганца, впервые синтезированы композиты с необратимостью магнитосопротивления в магнитных полях до 1600 кА/м (20000 Э). Разница в магнитосопротивлении при приложении и снятии магнитного поля составляла до 1.6 % в полях 8 кА/м (100 Э).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Зайцев Д.Д., **Васильев А.В.**, Кушнир С.Е., Казин П.Е., Петров Н.А., Третьяков Ю.Д., Янзен М. Получение магниторезистивного композита на основе (La, Sr)MnO_{3-x} из боратного стекла // Доклады Академии наук 2007. Vol. 412. No. 4. pp. 498–499.
2. Кушнир С.Е., **Васильев А.В.**, Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Синтез магниторезистивных стеклокерамических композитов в системе SrO-MnO_x-SiO₂-La₂O₃ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. No. 1. pp. 38-41.
3. **Васильев А.В.**, Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Получение магниторезистивных композитов на основе (La, Sr)MnO_{3-x} // Тезисы докладов. VII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск. 2007. p. 250.
4. **Васильев А.В.**, Зайцев Д.Д., Кушнир С.Е., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Получение магниторезистивных композитов на основе (La,Sr)MnO_{3-x} из боратных стекол // Тезисы докладов. Международная конференция HighMatTech 2007. Киев. 2007. p. 438
5. Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., **Васильев А.В.**, Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Получение магнитоактивных материалов методом кристаллизации стекол // Тезисы докладов. Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении. Воронеж. 2007. p. 222.
6. **Васильев А.В.** Синтез и свойства магниторезистивной стеклокерамики содержащей манганит лантана-стронция // Тезисы докладов. XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2008», Секция «Фундаментальное материаловедение». Москва. 2008. (http://www.lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2008/24.pdf)
7. **Васильев А.В.** Синтез и свойства магниторезистивных стеклокерамических композитов содержащих манганит лантана-стронция // Тезисы докладов. Химия твердого тела и функциональные материалы – 2008. Екатеринбург. 2008. p. 52
8. **Васильев А.В.** Магнеторезистивные стеклокерамические композиты, содержащие манганит лантана-стронция // 1 международная конференция «Функциональные материалы и высокочистые вещества». Суздаль. 2008.
9. **Vasiliev A.V.**, Zaitsev D.D., Kazin P.E. Synthesis and properties of a (La,Sr)MnO_{3-x} - based magnetoresistive composites from borate glasses // 2008 E-MRS Fall Meeting. Warsaw. 2008. pp. 220-221

10. **Васильев А.В.**, Кушнир С.Е. Магнеторезистивные наноматериалы на основе манганита лантана-стронция // Тезисы докладов. «Rusnanotech» Международный форум по нанотехнологиям. Москва. 2008.
(http://rusnanotech08.rusnanoforum.ru/sadm_files/disk/Docs/3/46/014.pdf)
11. **Васильев А.В.** Формирование магнеторезистивных материалов на основе манганита лантана-стронция в процессе термической обработки аморфного материала // Тезисы докладов. XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2009.
(http://www.lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2009/26.pdf)
12. **Васильев А.В.**, Елисеев А.А., Казин П.Е. Магнеточувствительные стеклокерамические материалы на основе нанокристаллических манганитов // Тезисы докладов. «Rusnanotech» Международный форум по нанотехнологиям. Москва. 2009.
(http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/rus/young/01/Vasil_ev_A.V.pdf)
13. Елисеев А.А., **Васильев А.В.** Изучение вкладов эффектов магнетосопротивления в стеклокерамике на основе манганита лантана-стронция // Тезисы докладов. XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2010. (http://www.lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/26.doc)
14. **Васильев А.В.**, Казин П. Е. Формирование магнеторезистивных материалов на основе манганита лантана–стронция в процессе термической обработки аморфного материала // Тезисы докладов. Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы». Новосибирск. 2010. р. 71.
15. **Васильев А.В.**, Казин П.Е. Изучение вкладов эффектов магнетосопротивления в стеклокерамике на основе манганита лантана-стронция // Тезисы докладов. X юбилейная международная научная конференция "Химия твёрдого тела: наноматериалы, нанотехнологии». Ставрополь. 2010. р. 15.
16. **Васильев А.В.** Варьирование вкладов эффектов магнетосопротивления как путь создания магнитных сенсоров с широким интервалом рабочих температур // Тезисы докладов. VI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании». Иваново. 2010. pp. 167-168.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбенко О.Ю., Босак А.А. Магнетосопротивление манганитов в слабых магнитных полях и его применение // *Сенсор*. 2002. V.2. P.28–44.
2. McCarroll W.H., Ramanujachary K.V., Ian D.F., Greenblatt M. Electrical and Magnetic Properties of Strontium Substituted Lanthanum Manganate Perovskite Crystals Prepared Using Fused Salt Electrolysis // *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. V.145. P.88-96.
3. Kameli P., Salamati H., Aezami A. Influence of grain size on magnetic and transport properties of polycrystalline $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ manganites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V.450. P.7–11.
4. Sirena M., Granada M., Steren L.B., Guimpel J. Metal/insulator manganite multilayers // *Physica B*. 2002. V.320. P.172-174.
5. Gupta S., Ranjit R., Mitra C., Raychaudhuri P., Pinto R. Enhanced room-temperature magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -glass composites // *Applied Physics Letters*. 2001. V.78. P.362-364.
6. Müller R., Schüppel W., Eick T. LaSr-manganate powders by crystallization of a borate glass // *JMMM*. 2000. V.217. P.155.
7. Muller R., Eick T., Steinmetz H., Steinbei E. LaSr-manganate powders and bulk material by crystallization of a glass // *Journal of the European Ceramic Society*. 2001. V.21. P.1941–1944.
8. Das D., Chowdhury P., Das R.N., Srivastava C.M., Nigam A.K., Bahadur D. Solution sol-gel processing and investigation of percolation threshold in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3:\text{xSiO}_2$ nanocomposite // *JMMM*. 2002. V.238. P.178-184.
9. Staneva A., Gattef E., Dimitriev Y., Mikhov M., Geshev J. Magnetic materials containing LaSr manganite phase // *Solid State Sciences*. 2004. V.6. P.47-51.
10. Nayak B.B., Vitta S., Bahadur D., Nigam A.K. Structure and properties of La-Ca-Mn-O composites prepared by the glass-ceramic method // *Materials Science and Engineering B*. 2004. V.113. P.50-55.
11. Tokura Y., Tomioka Y. Colossal magnetoresistive manganites // *JMMM*. 1999. V.200. P.1-23.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю профессору Казину П.Е., коллективу лаборатории неорганического материаловедения под руководством академика Третьякова Ю.Д., Трусову Л.А. за исследования на растровом электронном микроскопе, Филипповой Т.В. за проведение экспериментов по рентгеновской дифракции, Кушнину С.Е. за обучение работе на термоанализаторе, студентам Факультета наук о материалах Елисееву А.А. и Визгалову В.А. за помощь в работе. Автор особо благодарен своему наставнику Зайцеву Д.Д., а также всем родным и близким.