

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 61.46.Hk, 72.80.Ga, 75.47.Lx, 75.50.Tt, 75.60.Ej, 75.75.Cd, 81.07.Bc

Кристаллографічні, магнітні та магніторезистивні властивості кераміки $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Т. І. Полек, О. І. Товстолиткін, А. М. Погорілий, М. М. Кулик*,
Ю. Ю. Шлапа**, С. О. Солопан**, А. Г. Білоус**

*Институт магнетизму НАН України та МОН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36^б,
03680, МСП, Київ, Україна*

**Институт фізики НАН України,
просп. Науки, 46,
03028 Київ, Україна*

***Институт загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна, 32/34,
03142 Київ, Україна*

Досліджено кристаллографічні, магнітні та магніторезистивні властивості керамічних зразків гетерозаміщених лантан-стронційових манганітів, легуваних залізом. Зразки для дослідження було виготовлено шляхом спікання порошків, одержаних за золь-гель-методом. Показано, що зі збільшенням вмісту заліза об'єм елементарної комірки зменшується, що вказує на часткове ізовалентне заміщення Mn^{3+} на Fe^{3+} . Встановлено, що за кімнатної температури зразки $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ з $y \leq 0,04$ є феромагнітними, а зразки з $y > 0,04$ — парамагнітними. Досліджено характер зміни намагнетованості та температури Кюрі зі зміною y . Показано, що температура Кюрі зразків серії $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ майже лінійно змен-

Corresponding author: Yulia Yuriivna Shlapa
E-mail: yuliashlapa@ukr.net

*Institute of Magnetism of the N.A.S. of Ukraine and MES of Ukraine,
36-b Acad. Vernadsky Blvd., 03680 Kyiv, Ukraine*

**Institute of Physics of the N.A.S. of Ukraine, 46 Nauky Ave., 03028 Kyiv, Ukraine.*

***V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of
Ukraine, 32/34 Acad. Palladin Ave., 03142 Kyiv, Ukraine.*

Please cite this article as: T. I. Polek, O. I. Tovstolytkin, A. M. Pogorily, M. M. Kulyk, Yu. Yu. Shlapa, S. O. Solopan, and A. G. Bilous, Crystallographic, Magnetic, and Magnetoresistive Properties of $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Ceramics, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 38, No. 4: 477–490 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.04.0477.

шується зі збільшенням вмісту Fe. Одержані результати уможливають надійно прогнозувати магнітні параметри системи $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ в області невеликих значень y ($y = 0-0,1$), що є важливим для застосування цих матеріалів у медицині, зокрема в магнітних рідинах при створенні індукторів гіпертермії.

Ключові слова: манганіт, кристалічна структура, температура Кюрі, намагнетованість, магнітоопір.

Исследованы кристаллографические, магнитные и магниторезистивные свойства керамических образцов гетерозамещённых лантан-стронциевых манганитов, легированных железом. Образцы для исследования были изготовлены путём спекания порошков, полученных по золь-гель-методике. Показано, что с увеличением содержания железа объём элементарной ячейки уменьшается, что указывает на частичное изовалентное замещение Mn^{3+} на Fe^{3+} . Установлено, что при комнатной температуре образцы $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ с $y \leq 0,04$ являются ферромагнитными, а образцы с $y > 0,04$ — парамагнитными. Исследован характер изменения намагничённости и температуры Кюри с изменением y . Показано, что температура Кюри образцов серии $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ почти линейно уменьшается с увеличением содержания железа. Полученные результаты позволяют надёжно прогнозировать магнитные параметры системы $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ в области небольших значений y ($y = 0-0,1$), что является важным для применения данных материалов в медицине, в частности для использования в магнитных жидкостях при создании индукторов гипертермии.

Ключевые слова: манганит, кристаллическая структура, температура Кюри, намагничённость, магнитосопротивление.

Crystallographic, magnetic, and magnetoresistive properties of heterosubstituted lanthanum–strontium manganite ceramic samples doped with Fe are studied. The samples for investigation are fabricated by sintering of powders synthesized by sol–gel method. As shown, the lattice unit-cell volume decreases with the growing of Fe content that points on partially isovalent substitution of Mn^{3+} by Fe^{3+} . As established, the $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ samples with $y \leq 0.04$ are ferromagnetic, and the samples with $y > 0.04$ are paramagnetic at room temperature. The character of changes of both the magnetization and the Curie point with the change of y is investigated. As shown, the Curie temperature of the $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ samples almost linearly decreases with the increasing of the Fe content. Obtained results allow predicting reliably the magnetic parameters of $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ system in the range of small y values ($y = 0-0.1$) that is important for the application of these materials in medicine, particularly for using them in magnetic fluids as the inductors of hyperthermia.

Key words: manganite, crystalline structure, Curie temperature, magnetization, magnetoresistance.

(Отримано 15 грудня 2015 р.; остаточн. варіант — 17 лютого 2016 р.)

1. ВСТУП

Останнім часом феромагнітні наноматеріали набувають все ширшого практичного використання [1]. Структура, хімічні та фізичні властивості нанорозмірних об'єктів можуть значно змінюватися в порівнянні з об'ємними матеріалами [2]. Феромагнітні наноб'єкти є перспективними для застосування в медицині [3], зокрема, для магнітної гіпертермії — методу лікування онкологічних пухлин шляхом введення в них магнітних наночастинок і подальшого локального підвищення температури в області концентрації наночастинок до 42–45°C [4]. Джерелом нагрівання наночастинок є зовнішнє змінне магнітне поле з відповідними параметрами [5].

Відомо, що під дією змінного магнітного поля магнітні наночастинки розсіюють енергію в навколишнє середовище за рахунок релаксаційного механізму Брауна (обертання частинки як цілого) або процесів, пов'язаних з перемагнічуванням [3–5]. За умови фіксованих параметрів зовнішнього магнітного поля (частота і амплітуда), ефективність нагріву в обох випадках залежить від температури навколишнього середовища, а також магнітної анізотропії, розміру частинок, розкиду за величинами цих параметрів. У першому випадку ефективність нагріву також залежить від в'язкості рідини, в якій знаходяться наночастинки, а в другому — від магнітного моменту наночастинок. Нажаль, розроблення методів керування цими параметрами є непростю задачею, яка до цього часу не знайшла вирішення.

На сьогоднішній день як індуктори гіпертермії широко використовуються магнітні рідини на основі наночастинок магнетиту Fe_3O_4 [6]. У цьому випадку існує небезпека перегріву та руйнування здорових тканин, оскільки нагрівання феро- та ферімагнітних матеріалів відбувається у всьому діапазоні існування спонтанної намагнетованости (тобто до температури Кюрі T_C), а значення T_C для магнетиту є досить високим (585°C) [7]. Враховуючи складності, пов'язані з контролем температури всередині живих організмів, знаходження шляхів вирішення такої проблеми виходить на передній план у комплексі сучасних досліджень.

Проблему уникнення локального перегріву можна вирішити використанням феромагнітних наночастинок, в яких температура Кюрі буде знаходитись у діапазоні 42–45°C [8]. Саме тому останнім часом особлива увага приділяється манганітам складу $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. У цих матеріалах, на відміну від Fe_3O_4 , температура Кюрі залежить від хімічного складу, і її можна змінювати в межах 20–70°C за рахунок зміни співвідношення між La та Sr [9] або за рахунок заміщення Mn на інші елементи, наприклад, Fe [10].

Варто зазначити, що система взаємодій, яка визначає магнітні властивості заміщених манганітів $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$, включає електрон-

ні і ґратнищеві ступені вільності [11] і до цього часу досконало не вивчена. Так вихідна сполука LaMnO_3 кристалізується в кристалічній структурі деформованого перовськіту і виявляє антиферромагнітне впорядкування. При частковому заміщенні La на Sr магнітоактивний Mn знаходиться в двох різних ступенях окиснення — Mn^{3+} і Mn^{4+} . Ці катіони Mn займають еквівалентні положення в комірці, і відбувається постійний перехід електронів від катіонів Mn^{3+} до катіонів Mn^{4+} через $2p$ -орбітали аніонів O^{2-} . За рахунок такого подвійного обміну заміщений манганіт $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ набуває ферромагнітних властивостей [12], а магнітні параметри (температура Кюрі та спонтанна намагніченість) суттєво залежать від співвідношення між кількістю катіонів Mn^{3+} і Mn^{4+} . Враховуючи це, ефективного керування магнітними параметрами можна досягти шляхом заміщень як у підґратниці лантану, так і в підґратниці мангану.

Відомо, що метод та умови синтезу можуть суттєво впливати на магнітні параметри заміщених манганітів [13]. До цього часу зусилля дослідників головним чином були спрямовані на вивчення властивостей манганітів, синтезованих методом твердофазного синтезу, однак недоліком цього методу є те, що процес синтезу протікає з утворенням великої кількості проміжних фаз [14]. На відміну від твердофазного синтезу, золь-гель-метод ґрунтується на використанні однорідної суміші реагентів та дозволяє одержати однофазний продукт з малими розмірами зерен та їх вузьким розподілом за розміром.

У роботах [15] досліджено властивості лантан-стронційових манганітів, в яких манган частково заміщений залізом. Показано, що невеликі заміщення (до 10%) такого типу дозволяють контролювати температуру Кюрі в температурному діапазоні, що задовольняє вимогам, потрібним для застосування в магнітній гіпертермії. Враховуючи особливості золь-гель-методи, перспективним може бути її використання для синтезу зразків $(\text{La}, \text{Sr})\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ з метою надійного та передбачуваного керування їхніми магнітними параметрами.

Метою даної роботи є синтез зразків $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0-0,1$) золь-гель-методом, дослідження їхніх кристалографічних, магнітних та магніторезистивних властивостей і з'ясування закономірностей зміни структурних та магнітних параметрів при зміні вмісту Fe.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Наночастинки манганіту, легованого залізом, синтезували золь-гель-методом. Як вихідні реагенти використовували водні розчини нітратів металів $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Необхідну кількість вихідних солей розчиняли в бідистильованій воді та дода-

вали лимонну кислоту й етиленгліколь, що виступають як гелеутворювачі. Одержану реакційну суміш нагрівали з перемішуванням. В ході реакції поліестерифікації утворювався полімерний гелю. Внаслідок піролізу цього гелю при 200°C утворився аморфний прекурсор $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, який піддавали подальшій термообробці: прекурсор нагрівали до 800°C та витримували при цій температурі протягом 2 год.

Одержані порошки наночастинок манганіту $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ пресували в таблетки (7×7 мм²) з додаванням 5% водного розчину полівінілового спирту та спікали в атмосфері повітря при температурі 1613 К впродовж 2 годин.

Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи одержаних порошоків було виконано на дифрактометрі DRON-4 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Кристалографічні параметри елементарної комірки однофазного продукту було обраховано за Рітвельдовим методом з використанням пакета програм FULL-PROF.

Магнітні, електричні та магніторезистивні вимірювання виконувалися для випадку паралельної орієнтації магнітного поля до площини пластини. Магнітні властивості досліджували з допомогою вібраційного магнітометра LDJ-9500 в діязоні полів ± 10 кЕ і температур (110–360) К. Температурні залежності електричного опору (R_0) вимірювали без прикладання магнітного поля в цьому ж діязоні температур. Вимірювання залежності значень магнітоопору від величини прикладеного магнітного поля виконувалися в полях до 15 кЕ при кімнатній температурі (295 К). Магнітоопір знаходили за формулою $MR = 100\% \times (R_H - R_0) / R_0$, де R_H — електричний опір при прикладанні магнітного поля величиною H .

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено дані рентгеноструктурного аналізу для керамічних зразків гетерозаміщених манганітів $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, де $y = 0-0,1$. З одержаних результатів видно, що всі зразки є однофазними та кристалізуються в структурі деформованого перовськіту з просторовою групою $R-3c$. З рентгенограм було розраховано параметри елементарної комірки (лінійні розміри $a = b$, c та об'єм V) за Рітвельдовим методом; результати з відповідними R -факторами відповідності (R_f та R_B) зведено в таблицю. Як видно з табл. 1, зі збільшенням вмісту заліза параметри та об'єм кристалічної ґратниці зменшуються. Якщо порівняти йонні радіуси Fe^{3+} (0,645 Å) і Mn^{3+} (0,65 Å), то такий характер зміни кристалографічних параметрів свідчить про те, що йони Fe^{3+} ізовалентно заміщують йони Mn^{3+} .

Варто зазначити, що, згідно з даними роботи [15], для полікристалічних зразків системи $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_3$, синтезованих твердо-

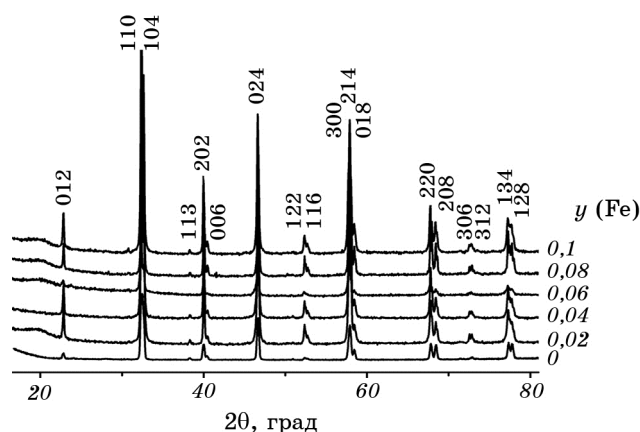


Рис. 1. Дані рентгеноструктурного аналізу для керамічних зразків $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ синтезованих золь-гель-методом; температура спікання 1613 К.

Fig. 1. Data of X-Ray structural analysis for $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramic samples synthesized by sol-gel method; sintering temperature is 1613 K.

фазним методом, також спостерігається монотонне зменшення структурних параметрів комірки зі збільшенням вмісту заліза. Однак числові значення дещо відрізняються. Це свідчить про те, що параметри елементарної комірки можуть змінюватись залежно від методу синтезу.

З рисунка 2 видно, що параметри елементарної комірки для зразків з $y = 0-0,1$ зменшуються лінійно, що, згідно з правилом Вегарда [16], вказує на утворення твердих розчинів заміщення в усьому концентраційному діапазоні, який досліджувався в цій роботі.

ТАБЛИЦЯ 1. Кристалографічні параметри керамічних зразків системи $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0-0,1$).

TABLE 1. Crystallographic parameters of $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0-0.1$) ceramic samples.

y	0,00	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
a , Å	5,5253(2)	5,55253(1)	5,5248(1)	5,5236(2)	5,5224(1)	5,5222(2)
c , Å	13,383(6)	13,373(1)	13,367(3)	13,363(4)	13,362(4)	13,360(2)
V , Å ³	353,83(2)	353,57(2)	353,34(1)	353,08(8)	352,91(1)	352,82(8)
R_B , %	5,6	3,8	4,2	2,70	5,37	4,57
R_f , %	6,9	4,9	5,4	4,92	9,73	8,76

R_B — Бреггів фактор, R_f — фактор відповідності форми.

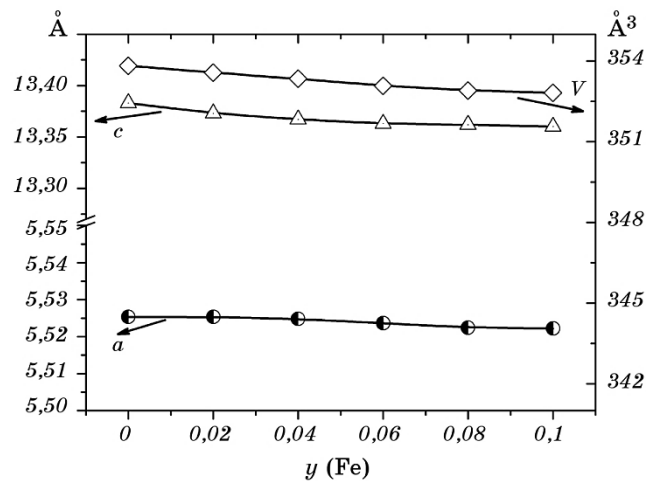


Рис. 2. Залежності кристалографічних параметрів зразків твердих розчинів системи $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0-0,1$) від вмісту заліза: $a = b$, c — лінійні параметри, Å; V — об'єм елементарної комірки, Å³.

Fig. 2. Dependences of crystallographic parameters of $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0-0,1$) solid solution samples on Fe content: $a = b$, c — linear parameters, Å; V — volume of the elementary unit cell, Å³.

На рисунку 3, *a*, *б* зображені залежності намагнетованості M , нормованої на масу, від магнітного поля H для всіх 6 зразків при $T = 120$ та 295 К. В області низьких температур (120 К) всі зразки є феромагнітними з коерцитивною силою біля 500 Е. При збільшенні y від нуля до 0,10 намагніченість насичення спадає з $\cong 88$ до $\cong 67$ емо/г.

Поведінка зразків в області кімнатної температури (295 К) суттєво відрізняється від низькотемпературної. Зразки з $y = 0, 0,02$ і $0,04$ виявляють тенденцію до насичення в сильних полях, як це властиво феромагнетикам. Зі збільшенням y від нуля до 0,04 коерцитивна сила зменшується з $\cong 34$ до $\cong 8$ Е (див. вставку до рис. 3, *б*). Шляхом лінійної екстраполяції залежностей $M(H)$ з області сильних полів до $H = 0$ були одержані значення спонтанної намагнетованості, які при 295 К складають $\cong 46, 34,5$ і $15,2$ емо/г для зразків з $y = 0, 0,02$ і $0,04$ відповідно.

Залежності $M(H)$ для $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ з $y = 0,06, 0,08, 0,1$ є практично лінійними, що характерно для парамагнітного стану. Коерцитивна сила в цих зразках є нехтовно малою.

На рисунку 4 показано концентраційну залежність нормованої на масу намагнетованості, одержану з вимірів при кімнатній температурі в полі $H = 9,5$ кЕ. На цьому ж рисунку показано концентраційні ділянки, в межах яких зразки є феромагнітними (ФМ)

($y \leq 0,04$) чи парамагнітними (РМ) ($y > 0,04$) при кімнатній температурі.

Вимірювання, аналогічні до показаних на рисунку 3, були виконані для всієї серії зразків при різних температурах в інтервалі 120–360 К. Ґрунтуючись на одержаних даних, було побудовано температурні залежності спонтанної намагнетованості, зображені на

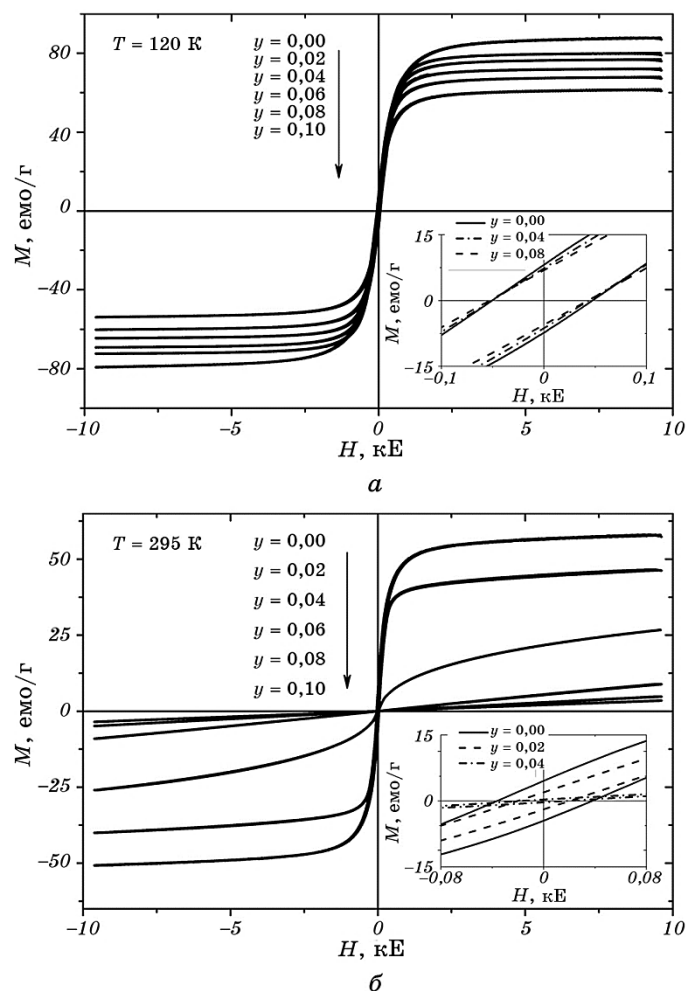


Рис. 3. Залежності намагнетованості, нормованої на масу, від величини магнітного поля для зразків $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ при 120 К (а) та 295 К (б). На вставках у збільшеному вигляді показано ці ж залежності в області слабких магнітних полів.

Fig. 3. Dependences of magnetization normalized by mass on magnetic field for the samples of $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ at 120 K (a) and 295 K (b). The same scaled-up dependences for weak magnetic fields are shown in inserts.

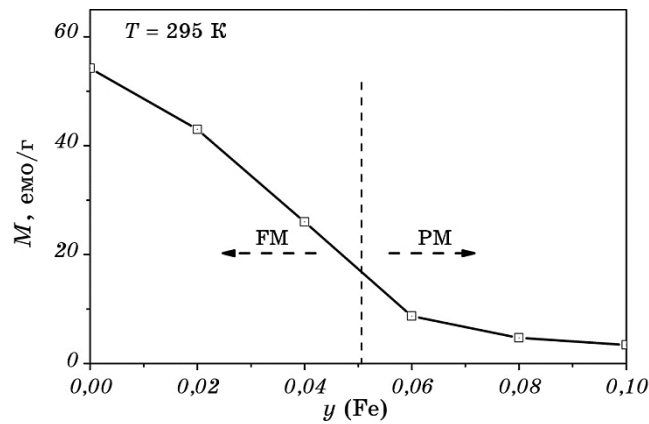


Рис. 4. Концентраційна залежність нормованої на масу намагнетованості, одержана з вимірів при кімнатній температурі в полі $H = 9,5$ кЕ.

Fig. 4. Concentration dependence of magnetization normalized by mass, which is obtained using the data of measurements at room temperature under the field with $H = 9.5$ kOe.

рис. 5.

Температуру Кюрі для кожного зразка визначали як температуру, при якій апроксимована з низькотемпературної області намагніченість стає нульовою. Концентраційну залежність T_C показано на рис. 6. Як видно з рисунка, при заміщенні мангану залізом температура фазового переходу зменшується практично лінійно з

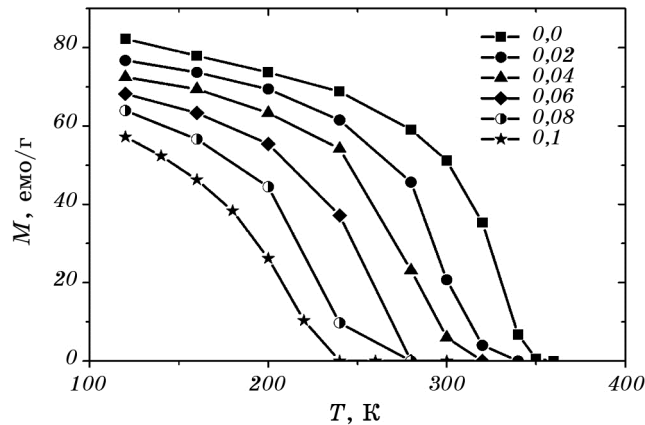


Рис. 5. Температурні залежності спонтанної намагнетованості для зразків $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

Fig. 5. Temperature dependences of spontaneous magnetization for the samples of $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

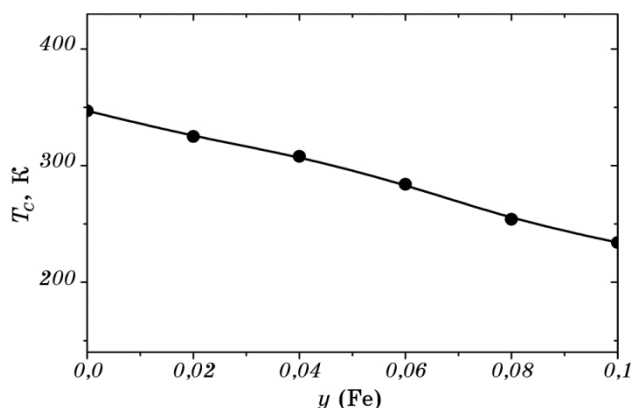


Рис. 6. Залежність температури Кюрі від вмісту Fe в зразках $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

Fig. 6. Dependence of Curie temperature on iron content in samples of $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

$\cong 347$ К для зразка з $y = 0$ до температури $\cong 234$ К для зразка з $y = 0,1$.

У роботі [17] висловлюється думка, що високі значення електричної провідності та магнітоопору, характерні для заміщених манганітів, можуть призводити до додаткових високочастотних енергетичних втрат, що вказує на необхідність дослідження електричних та магніторезистивних параметрів синтезованих матеріалів.

Також електричні та магніторезистивні вимірювання надають додаткову інформацію про магнітний стан та особливості фазових переходів, оскільки електрична провідність заміщених манганітів суттєво залежить від магнітного стану [18].

На рисунку 7 зображено температурні залежності відносного електричного опору (R_0/R_{max}) для зразків, що досліджуються. Як видно з рисунка, всі зразки виявляють характерний для манганітів хід температурної залежності, що характеризується наявністю піка електроопору [19]. Слід зазначити, що в дрібно- та нанокристалічних зразках заміщених манганітів температура максимуму електроопору не завжди є близькою до температури Кюрі, як це спостерігається в монокристалах [20]: внесок від міжкристалічних та міжзернових меж часто призводить до непрогнозованого характеру залежностей $R(T)$. Однак той факт, що температура піка електричного опору знижується зі збільшенням вмісту заліза, свідчить про послаблення феромагнітних взаємодій при збільшенні y від 0 до 0,1.

На вставці до рис. 7 наведено концентраційну залежність питомого електричного опору ρ_0 при 295 К. Зі збільшенням y від нуля до 0,1 значення ρ_0 збільшується приблизно на порядок величини (з $\cong 5$ до 80 Ом·см). Оцінки, зроблені в роботі [5], показують, що для нано-

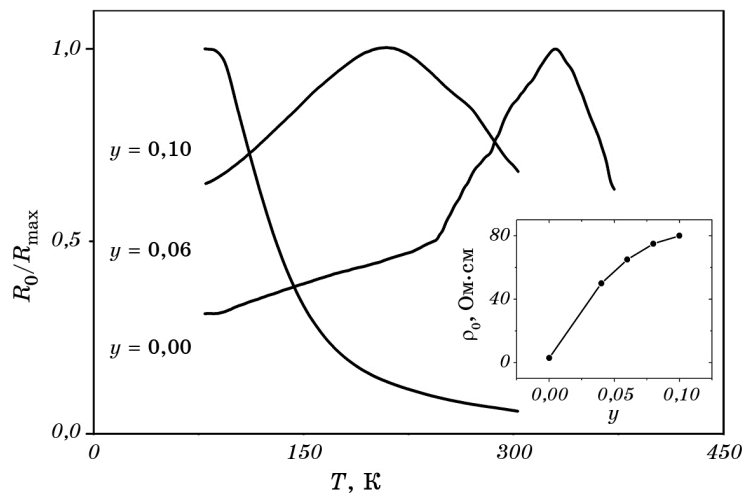


Рис. 7. Температурні залежності нормованого електричного опору (R_0/R_{\max}) для зразків $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. На вставці показано концентраційну залежність питомого електричного опору при 295 К.

Fig. 7. Temperature dependences of normalized electrical resistance (R_0/R_{\max}) for samples of $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Concentration dependence of electrical resistivity at 295 K is shown in insert.

частинок з діаметром у декілька десятків нанометрів (наночастинки саме з такими розмірами є перспективними для використання в гіпертермії) і зазначеними величинами питомого електричного опору додаткові втрати, спричинені збудженням вихрових струмів, будуть нехтовно малими.

На рисунку 8 наведено результати магніторезистивних вимірювань, виконаних за кімнатної температури (295 К). Бачимо, що зразки з $y = 0-0,04$ мають характерний для феромагнетика профіль кривої $MR(H)$ [11]. Абсолютна величина MR досягає 5,5% в полі біля 15 кЕ. Магнітоопір зразків з $y > 0,04$ значно менший, а залежності $MR(H)$ виявляють від'ємну кривину, що характерно для манганітів у парамагнітному стані [19].

Механізм формування від'ємного магнітоопору в заміщених перовськітових манганітах є наступним. У цих матеріалах реалізується унікальна ситуація: електрони $3d$ -оболонки мангану беруть участь як в обмінних процесах, що формують магнітне впорядкування (в, так званому, подвійному обміні [19]), так і в процесі перенесення заряду. До того ж ймовірність перенесення заряду залежить від кута між магнітними моментами сусідніх йонів, а отже, від магнітного стану матеріалу (феромагнетик, парамагнетик).

При зміні температури перехід від парамагнітного до феромагнітного стану виявляється суміщеним з переходом від ізолювального

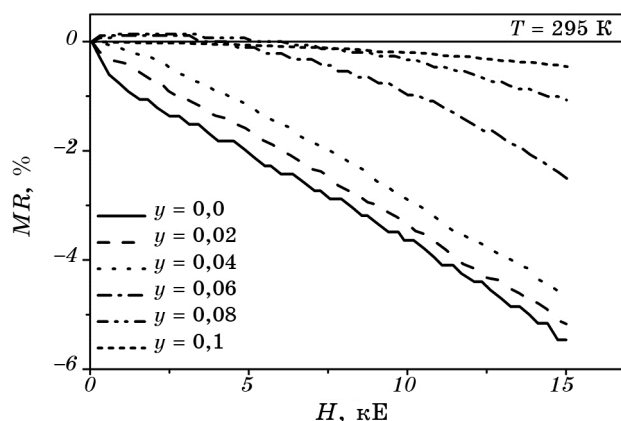


Рис. 8. Залежність магнітоопору MR від магнітного поля H за температури 295 К.

Fig. 8. Dependence of magnetoresistance MR on magnetic field H at the temperature of 295 K.

чи слабопровідного стану до металічного. Зовнішнє магнітне поле збільшує ступінь кореляції між магнітними моментами сусідніх йонів, що, в свою чергу, збільшує ймовірність перенесення заряду між цими йонами, а отже, призводить до появи значного від'ємного магнітоопору [11, 19].

Слід зазначити, що одержані при 295 К величини магнітоопору в зразках $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ не є настільки значними, щоб призво-

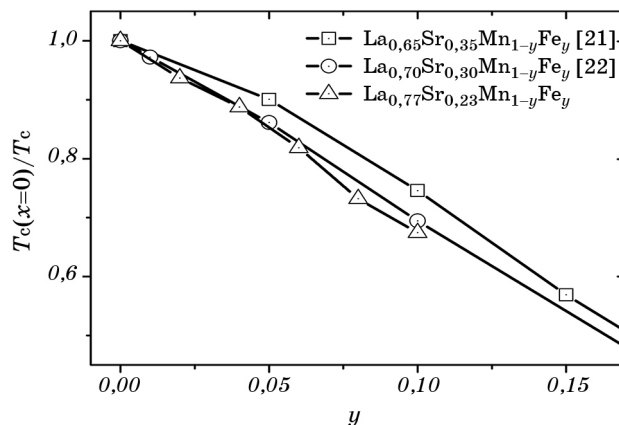


Рис. 9. Залежності нормованої температури Кюрі, обчислені за результатами дослідження різних систем $(\text{La}, \text{Sr})\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

Fig. 9. Dependences of normalized Curie temperature, calculated with use the results of studies of different systems $(\text{La}, \text{Sr})\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

дити до додаткових високочастотних енергетичних втрат у наночастинках з діаметром у декілька десятків нанометрів [5].

На рисунку 9 показано залежності відносної температури Кюрі, побудовані на основі результатів дослідження цієї системи та даних з літератури, одержаних на зразках, виготовлених методом твердофазного синтезу. Бачимо, що характер залежностей є досить близьким.

Слід однак зазначити, що золь-гель-метода дозволяє одержати однофазний продукт з малими розмірами зерен та їх вузьким розподілом за розмірами, а також характеризується кращою відтворюваністю параметрів синтезованих матеріалів, порівняно з твердофазним синтезом. Це надає йому додаткові переваги.

4. ВИСНОВКИ

За методою золь-гель-синтезу було одержано серію гетерозаміщених лантан-стронційових манганітів, легованих залізом, і виготовлено керамічні зразки шляхом спікання одержаних порошків при 1613 К. Було виконано повнопрофільний рентгеноструктурний аналіз та низку магнітних та магніторезистивних вимірювань. Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що всі зразки є структурно однофазними і кристалізуються в кристалічній структурі перовськіту з просторовою групою $R-3c$. За Рітвельдовим методом було розраховано кристалографічні параметри і встановлено, що зі збільшенням вмісту заліза об'єм елементарної комірки зменшується, що вказує на часткове ізовалентне заміщення Mn^{3+} на Fe^{3+} .

Внаслідок дослідження магнітних та магніторезистивних властивостей зразків серії $La_{0,77}Sr_{0,23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ ($y = 0-0,1$) було встановлено, що за кімнатної температури зразки з $y \leq 0,04$ є феромагнітними, а зразки з $y > 0,04$ — парамагнітними. Досліджено характер зміни намагнетованості та температури Кюрі зі зміною y . Показано, що температура Кюрі зразків серії $La_{0,77}Sr_{0,23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ майже лінійно зменшується зі збільшенням вмісту заліза.

Одержані результати дозволяють надійно прогнозувати магнітні параметри системи $La_{0,77}Sr_{0,23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ в області невеликих значень y ($y = 0-0,1$), що є важливим для застосування цих матеріалів у медицині, зокрема, в магнітних рідинах при створенні індукторів гіпертермії.

Роботу підтримано за рахунок проекту 7-15 цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва» та проектом науково-дослідних робіт молодих учених НАН України на 2015 р. (постанова Президії НАН України від 17.06.2015 № 168).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, and S. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, **38**: 2532 (2009).
2. A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, and T. Kobayashi, *J. Biosci. Bioeng.*, **100**: 1 (2005).
3. G. Reiss and A. Hütten, *Nature Materials*, **4**, No. 10: 725 (2005).
4. S. Solopan, A. Belous, A. Yelenich, L. Bubnovskaya, A. Kovelskaya, A. Podoltsev, I. Kondratenko, and S. Osinsky, *Exp. Oncol.*, **33**: 131 (2011).
5. V. M. Kalita, A. I. Tovstolytkin, S. M. Ryabchenko, O. V. Yelenich, S. O. Solopan, and A. G. Belous, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**: 18087 (2015).
6. A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fachling, and R. Felix, *J. Magn. Magn. Mater.*, **201**: 413 (1999).
7. V. N. Nikiforov, Yu. A. Koksharov, S. N. Polyakov, A. P. Malakho, A. V. Volkov, M. A. Moskvina, G. B. Khomutov, and V. Yu. Irkhin, *J. Alloy Compd.*, **569**: 58 (2013).
8. A. A. Kuznetsov, O. A. Shlyakhtin, N. A. Brusentsov, and O. A. Kuznetsov, *Eur. Cells Mater.*, **3**: 75 (2002).
9. C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**: 403 (1951).
10. S. L. Young, Y. C. Chen, H. Z. Chen, L. Horng, and J. F. Hsueh, *J. Appl. Phys.*, **91**, No. 10: 8915 (2002).
11. K. Dörr, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**: 125 (2006).
12. C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **30**: 120S (1959).
13. S. O. Solopan, O. I. V'yunov, A. G. Belous, T. I. Polek, and A. I. Tovstolytkin, *Solid State Sci.*, **14**, No. 4: 501 (2012).
14. A. G. Belous, O. I. Vyunov, E. V. Pashkova, O. Z. Yanchevskii, A. I. Tovstolytkin, and A. N. Pogorily, *Inorg. Mater.*, **39**, No. 2: 161 (2003).
15. O. Z. Yanchevskii, A. I. Tovstolytkin, O. I. V'yunov, and A. G. Belous, *Low Temp. Phys.*, **32**, No. 2: 134 (2006).
16. A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev.*, **43**: 3161 (1991).
17. A. K. Pradhan, R. Bah, R. B. Konda, R. Mundle, H. Mustafa, O. Bamiduro, and R. R. Rakhimov, *J. Appl. Phys.*, **103**, No. 7: 07F704 (2008).
18. A. I. Tovstolytkin, A. N. Pogorilyi, E. V. Shypil, and D. I. Podyalovski, *Phys. Met. Metallogr.*, **91**, Suppl. 1: 214 (2001).
19. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.*, **344**, Iss. 1–3: 1 (2001).
20. A. I. Tovstolytkin, A. N. Pogorily, S. V. Cherepov, G. V. Bondarkova, and V. I. Silantiev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **22**, No. 11: 23 (2000).
21. J. Hua, C. Jia, H. Qina, J. Chena, Y. Haob, and Y. Lib, *J. Magn. Magn. Mater.*, **241**: 271 (2002).
22. J. M. Barandiaran, J. M. Greneche, T. Hernandez, F. Plazaola, and T. Rojo, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, No. 47: 12563 (2002).