

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
БЕЛАРУСИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ»

УДК 537.9: 537.622.6: 544.015: 544.022.31: 544.77

КАЛАНДА

Николай Александрович

**Характеристики кристаллической структуры, магнитные
и электрические свойства сверхпроводящего и магнитного
металлоксидных соединений и композитов на их основе
в зависимости от условий синтеза**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Минск 2023

Работа выполнена в Государственном научно-производственном объединении «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению».

Научный консультант **Демьянов Сергей Евгеньевич**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

Официальные оппоненты: **Грабчиков Сергей Степанович**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

Кукареко Владимир Аркадьевич, доктор физико-математических наук, профессор, начальник Центра структурных исследований и трибомеханических испытаний материалов и изделий машиностроения Государственного научного учреждения «Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси»

Лукашевич Михаил Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета Белорусского государственного университета

Оппонирующая организация Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Защита состоится «23» февраля 2023 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 01.06.01 при Государственном научно-производственном объединении «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» по адресу: 220072, г. Минск, ул. Петруся Бровки, д. 19, пом. 5, тел. +375 (17) 378-11-68 (ученый секретарь совета), e-mail: iftpanb@physics.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Автореферат разослан « 20 » января 2023 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
доктор физико-математических наук

Д. В. Карпинский

ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия ознаменовались открытием целого ряда сложных оксидных материалов с перовскитной структурой, которые интенсивно изучаются благодаря уникальным сверхпроводящим, магнитным и гальваномагнитным свойствам. Начало этому было положено открытием купратных систем, на основе которых были получены высокотемпературные сверхпроводники, температуру перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) которых удалось повысить за сравнительно небольшой промежуток времени от 28 К (легированный купрат лантана) до 93 К (иттрий – бариевый купрат – $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$).

Для практического применения материалов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в качестве сверхпроводящих магнитов, сверхмощных генераторов, механических (ротационных) аккумуляторов энергии, магнитных сепараторов руды и т. д. необходимо, чтобы они имели высокие значения плотности критического тока (не менее $J_c \sim 10^4 \text{ A/cm}^2$). Ввиду того что иттрий-бариевый купрат обладает анизотропией проводимости и малой длиной когерентности $\xi = (2 - 15) \times 10^{-10} \text{ м}$, дефекты, связанные с дислокациями и дефектами упаковки, существенным образом уменьшают величину J_c . Поэтому применение $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, как показали многочисленные исследования, возможно только для текстурированных объемных изделий и монокристаллов.

В настоящее время для получения монокристаллов и текстурированной керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ используются в основном расплавные методы синтеза. Однако их возможности ограничены высокими температурами синтеза (1220–1300 К), большой агрессивностью раствора-расплава, инконгруэнтным характером плавления соединений системы Y_2O_3 – BaO – CuO , низкой скоростью роста (менее 10 мкм/ч) кристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и недостатком кислорода в растворе-расплаве при кристаллизации. Поэтому поиск новых методов получения монокристаллов и текстурированной керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, обладающих необходимыми физико-химическими характеристиками, а также изучение механизма их кристаллизации является актуальной задачей.

Известно, что плотность носителей заряда $N(E_f)$ на уровне Ферми, определяемая плотностью состояний в $2D$ и $1D$ энергетических зонах, влияет на сверхпроводящие и электротранспортные свойства $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Повышение концентрации кислорода в позициях O_4 ведет к окислению части катионов меди до зарядового состояния $Cu:3d^8(Cu^{3+})$ и вызывает рост плотности электронных состояний в квадратных сетках кристаллографических плоскостей Cu_2O_2 , что улучшает сверхпроводящие свойства и увеличивает электропроводность σ_{ab} кристалла в базисной плоскости (xOy). Помимо увеличения концентрации

анионов необходим и рост их упорядочения вдоль медно–кислородных цепочек $O_4-Cu_1-O_4$, приводящий к перераспределению электронной плотности из квадратных сеток кристаллографических плоскостей Cu_2O_2 в цепочечные слои Cu_1O_x , что также увеличивает концентрацию свободных носителей заряда на уровне Ферми. Скорость процесса окисидирования купрата иттрия-бария существенно отличается для монокристаллов, плотных текстурированных и пористых изотропных образцов, в связи с чем изучение процесса взаимодействия кислорода с плотными текстурированными и монокристаллическими образцами, позволит найти пути оптимального насыщения и упорядочения кислорода в анионной подрешетке $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

К настоящему времени в ряде работ исследовано влияние отжигов монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при различных давлениях кислорода на электропроводность и перераспределение электронной плотности в них. Тем не менее нет результатов по влиянию комбинированных отжигов на электропроводность σ_{ab} и σ_c , что позволило бы скорректировать режимы термообработки для получения образцов с оптимальными сверхпроводящими характеристиками. Кроме того, и по настоящий момент не установлено влияние критической величины анизотропии электропроводности σ_c/σ_{ab} на изменение «межслойного» взаимодействия между плоскостями Cu_2O_2 и Cu_1O_x и T_c , а также не показано роли цепочечных слоев Cu_1O_x во вкладе в электронную плотность состояний на уровне Ферми, что позволило бы им быть сверхпроводящими за счет туннелирования куперовских пар из плоскостей Cu_2O_2 , формируя в них наведенную сверхпроводимость.

Особый интерес среди материалов с особыми магнитными и магниторезистивными свойствами представляют магнитные полуметаллы с упорядоченной структурой двойного перовскита с общей формулой $A_2BB'O_6$, где A – двухвалентный щелочноземельный катион (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+}), B' и B'' – катионы переходных металлов (Fe , Mo , Mn , Ru , Cr , Ni). Они привлекают внимание исследователей ввиду того, что имеют высокие значения температуры Кюри (400–600 К), большие величины отрицательного магнитосопротивления при низких температурах (~40 %) и практически 100 %-ю спиновую поляризацию электронов проводимости.

Наиболее перспективным является соединение $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита, которое выше температуры Кюри (T_c) находится в парамагнитном состоянии с кубической структурой ($Fm\bar{3}m$, $Z = 2$), а при $T < T_c$ в нем возникает магнитное упорядочение в тетрагональной структуре ($I4/m$, $Z = 2$). Данный материал обладает уникальными и важными для практического применения магнитными и магнитотранспортными характеристиками. Использование ферромолибдата стронция подразумевает получение

однофазного, наноразмерного порошка со сверхструктурным упорядочением катионов железа и молибдена, что весьма проблематично. Это обусловлено наличием малоконтролируемых процессов дефектообразования в структуре $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, возникающих по причине низкой кинетики фазообразования, слабой подвижностью катионов железа и молибдена. Поэтому важной проблемой в области спиновой электроники остается совершенствование технологии получения качественных структурно совершенных образцов с воспроизводимыми магнитными и электротранспортными свойствами.

Одними из наиболее важных характеристик для применений $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в качестве сенсоров и функциональных элементов нанoeлектроники являются особенности электронного транспорта, в связи с чем актуальной становится задача выявления механизмов переноса заряда в широком интервале температур и магнитных полей. Несмотря на интенсивные исследования магниторезистивных свойств ферромолибдата стронция, практически отсутствует систематическое изучение влияния искусственно созданных межзеренных диэлектрических прослоек на магнитотранспортные свойства $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, хотя эти исследования актуальны и необходимы для их использования в микроэлектронной промышленности.

Большое значение имеет разработка и создание «слабых связей» в высокотемпературных сверхпроводящих матрицах с магнитными включениями. Изменяя объемное соотношение компонентов в гранулированных композитах сверхпроводник – магнетик, можно в широких пределах варьировать эффективную протяженность слабой связи, что является привлекательным в плане технологического использования. Из-за наличия магнитных ингредиентов, локализованных на межзеренных границах, электросопротивление в композитах чувствительно к влиянию внешних магнитных полей и особенно ниже температуры начала сверхпроводящего перехода. В связи с вышеизложенным актуальность настоящего исследования обусловлена рядом факторов. Во-первых, это простота технологического исполнения; во-вторых, данные объекты интересны как материалы, обладающие сетью слабых связей джозефсоновского типа; в-третьих, варьируя концентрацией и составом магнитных включений композитного материала появляется возможность управлять как протяженностью слабой связи, так и его электрофизическими характеристиками; в-четвертых, исходя из того, что в сильно коррелированных электронных системах имеет место аномальные магнитные, электропроводящие и магниторезистивные свойства, то для создания устройств, например; датчиков магнитного поля и т. д., необходимо выявить причины, влияющие на величину этих свойств; в-пятых, изучение композитов позволит установить механизм возникновения отрицательного и положительного магниторезистивного эффекта

и его гистерезис.

Диссертационная работа посвящена исследованиям характеристик кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и композитов на их основе, синтезированных в виде нанопорошков, плотной керамики или монокристаллов с учетом степени дефицита кислорода.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами

Работа выполнена на базе ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению». Основные этапы диссертационной работы выполнялись в рамках следующих научных программ и исследовательских проектов: программа ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры», задание КМС – 1.16 «Разработка физико – химических основ создания датчиков магнитного поля на основе комплексного анализа электропроводности, магнитосопротивления и магнитных свойств гранулированных композиционных материалов» (№ ГР 20143227 от 22.02.2011 г.); программа ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Функциональные материалы», задание ФМ – 3.02 «Создание композиционных наноструктур $\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ и изучение их магнитотранспортных характеристик в зависимости от концентрации ферромолибдата стронция в регулярных диэлектрических матрицах» (№ ГР 20143227 от 25.12.2014 г.); программа ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание МАТТЕХ – 1.02 «Синтез металлоксидных соединений на основе системы Sr-Fe-Mo-O для изделий микроэлектроники» (№ ГР20160305 от 09.03.2016 г.); программа ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения» задание ФКС – 1.1.1 «Взаимосвязь магниторезистивных, магнитных и термодинамических характеристик со структурой ферромолибдата стронция, допированного барием и лантаном» (№ ГР20210542 от 07.04.2021 г.); проект БРФФИ «Наука (НАНБ – вузы) – 2012», задание № Ф12ОБ – 047 «Влияние анионной и катионной нестехиометрии на магнитные, магнитотранспортные и термодинамические свойства твердых

растворов перовскитов» (№ ГР 20122936 от 10.09.2012 г.); проект «БРФФИ–НИФК–2012», задание № Ф12КОР – 004 «Изучение динамики магнитных доменов в тонкоплёночных материалах с магнитокалориметрическим эффектом» (№ ГР 201223571 от 26.12.2012 г.); проект БРФФИ «Наука МС–2015» (утвержден решением Научного совета Фонда от 28 апреля 2015 г., протокол №1), задание № Ф15МС – 016 «Электроперенос и процессы рассеяния электронов проводимости в гранулированных композиционных металлоксидных соединениях «сверхпроводник – ферромагнетик» (№ ГР 20151344 от 06.08.2015 г.); проект БРФФИ «БРФФИ–НИФК–2016» задание № Ф16КОР – 002 «Создание и изучение гальваномагнитных свойств пленочных гранулированных наноструктур с диэлектрическими оболочками на основе металлооксидного соединения с высокой степенью спиновой поляризации» (№ ГР20164563 от 19.12.2016 г.); международный проект по обмену научными кадрами 7-й рамочной программы Евросоюза «FP7–PEOPLE–2010–IRSES» по заданию «Упорядоченные многофункциональные наноматериалы, полученные различными электрохимическими методами с использованием неводных электролитов» (PIRSSES–GA–2011–295273–NANEL) (грантовое соглашение № 295273); международные проекты по обмену научными кадрами программы Евросоюза «Marie Skłodowska-Curie Research and Innovation Staff Exchange» («Горизонт – 2020»), по заданиям: «Новые спинтронные материалы на основе многослойных металлоксидных пленок для магнитных сенсоров и базовых элементов МРАМ (SPINMULTIFILM)» (грантовое соглашение № 778308) и «Разработка и создание новых многофункциональных покрытий на основе технологии плазменного электролитического осаждения (FUNCOAT)» (грантовое соглашение № 823942); международный проект по обмену научными кадрами программы Евросоюза «Erasmus Mundus External Cooperation Window (Lot 6) European Community Mobility Programme» в Университете им. Гумбольдта, г. Берлин, ФРГ (2009 г.); проект по программе Германской службы академических обменов DAAD (ФРГ) по теме «Влияние нульмерных дефектов на эволюцию развития высокотемпературных магнитных фаз в двойных перовскитах $Sr_2FeMoO_{6\pm\delta}$ » (2009 г.); проект программы по международному обмену научными кадрами фонда фундаментальных исследований ФРГ (DFG) № SE 2714/2–1 «Создание гранулированных наноструктур на основе соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с высокой степенью спиновой поляризации с диэлектрическими оболочками и исследования их гальваномагнитных свойств для спинтроники и биомедицины» (2017 г.).

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2015–2020 годы, утвержденным Указом Президента Республики Беларусь № 166 от 22 апреля 2015 г., а именно

пункту 3 «Промышленные и строительные технологии и производство: новые многофункциональные материалы, специальные материалы с заданными свойствами; технологии электронного приборостроения, микроэлектроника, радиоэлектроника, СВЧ–электроника, электротехника», а также приоритетным направлениям научной, научно–технической и инновационной деятельности на 2021–2025 годы, утвержденным Указом Президента Республики Беларусь № 156 от 7.05.2020 г., а именно пункту 1 «Цифровые информационно–коммуникационные и междисциплинарные технологии и основанные на них производства».

Цель и задачи исследования

Цель диссертационной работы заключается в установлении закономерностей изменения параметров кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств сверхпроводящего ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) и ферримагнитного ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$) металлоксидных соединений, а также композитов на их основе в зависимости от условий синтеза, механизмов кристаллизации, процессов сорбции-десорбции кислорода, температуры, давления и магнитного поля.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Установить закономерности фазовых превращений в процессе кристаллизации купрата иттрия-бария и ферромолибдата стронция при различных методах синтеза.

2. Выявить роль процессов сорбции-десорбции кислорода в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при формировании его сверхпроводящих характеристик.

3. Установить влияние сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo и кислородной нестехиометрии на кристаллическую структуру и магнитное состояние соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

4. Сформировать композиционную структуру $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}/\text{SrMoO}_4$ с различным фазовым состоянием межзеренных границ и установить доминирующие механизмы рассеяния электронов проводимости в интервале температур 4,2–300 К и магнитных полях до 10 Тл.

5. Определить условия синтеза композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и установить характер влияния магнитного поля и температуры на тип проводимости, а также механизмы магниторезистивного эффекта.

Объектами исследования являлись плотная текстурированная керамика и монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, однофазный наноразмерный порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, керамика на основе $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с диэлектрическими межзеренными прослойками SrMoO_4 и композиционные материалы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

Предмет исследования: фазовые превращения в процессе кристаллизации иттрий-бариевого купрата и ферромолибдата стронция, механизмы кислородного обмена и упорядочения катионов, структурные, магнитные и электротранспортные характеристики в широком интервале температур и магнитных полей.

Научная новизна работы

1. Впервые разработан метод синтеза и изучены процессы сорбции - десорбции кислорода в текстурированных и монокристаллических образцах купрата иттрия-бария, заключающийся в проведении ряда последовательных отжигов, обеспечивающих как насыщение соединения кислородом, так и равномерное его распределение в цепочечных плоскостях Cu1O_x .

2. Доказано существование критической величины анизотропии электропроводности $\sigma_c/\sigma_{ab} = 0,905$, ниже которой сверхпроводящие характеристики монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ обусловлены вкладом в электронную плотность состояния на уровне Ферми цепочечных слоев Cu1O_x , которые являются сверхпроводящими за счет туннелирования куперовских пар из плоскостей Cu2O_2 .

3. На основании изучения последовательности фазовых превращений при кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ показано, что использование прекурсоров SrFeO_3 , SrMoO_4 позволяет при значительном увеличении диффузионной подвижности катионов Fe и Mo и уменьшении продолжительности их движения в реакционную зону синтезировать однофазный материал $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с высокой степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo ($P = 87\%$).

4. Впервые в результате синтеза модифицированным цитрат-гель методом получен агломерированный наноразмерный однофазный порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с максимальной степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена ($P = 88\%$), средний размер зерен которого после ультразвуковой диспергации составил 70,8 нм.

5. Установлено, что в интервале температур 4,2 – 300 К нанопорошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ находится в магнитнонеоднородном состоянии (ферримагнитное и суперпарамагнитное) и на основании модели Нееля–Брауна проведена оценка критических диаметров частиц ($d_{md} = 44,5$ нм, $d_{spm} = 24,8$ нм), находящихся в монокристаллическом и суперпарамагнитном состояниях соответственно.

6. По данным малоуглового рассеяния нейтронов при значении волнового вектора $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ выявлены магнитные неоднородности в виде антиферромагнитных включений размером $D < 6$ нм, концентрация которых

уменьшается с ростом сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo и коэффициента кислородной нестехиометрии.

7. Показано, что температурные зависимости электросопротивления композита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}/\text{SrMoO}_4$ с диэлектрическими прослойками толщиной до 6 нм имеют полупроводниковый характер проводимости и хорошо описываются моделью флуктуационно–индуцированного туннелирования. Приложенное магнитное поле уменьшает высоту потенциального барьера, способствуя росту вероятности туннелирования электронов через диэлектрические прослойки, а магниторезистивный эффект является отрицательным, достигая максимальной величины 47,1 % в поле 10 Тл при $T = 10$ К.

8. Впервые получен композит $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и изучены его магнитные, гальваномагнитные свойства в зависимости от соотношения магнитной и сверхпроводящей фаз. Установлено двухстадийное изменение $\rho(T, B)$: в высокотемпературной области наблюдается полупроводниковый тип проводимости и отрицательное магнитосопротивление, имеющее туннельную природу, обусловленное вкладом ферромолибдата стронция, а в низкотемпературной области – металлический тип проводимости, при котором доминирует положительный магниторезистивный эффект, связанный с нарушением фазовой когерентности между сверхпроводящими гранулами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Положения, выносимые на защиту

1. При термообработке смеси прекурсоров $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$, BaCu_2O_2 и CuO при температуре 1260 К с последующим комбинированным охлаждением до 1210 К со скоростью 0,5–1,2 град/ч образуются монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ объемом до 50 мм³ с полушириной кривой качания $w = 0,36$ град.

2. В монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при увеличении содержания кислорода происходит рост величины анизотропии электропроводности, что сопровождается усилением межслойного взаимодействия между структурно-неоднородными плоскостями Cu_2O_2 и Cu_1O_x и перераспределением электронной плотности между ними, при этом происходит формирование длинноцепочечного упорядочения анионов кислорода в линейных группах $\text{O}_4\text{--Cu}_1\text{--O}_4$ вдоль кристаллоструктурной оси Oy , что обуславливает формирование высоких сверхпроводящих характеристик купратов иттрия бария.

3. В однофазных магнетиках $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с высоким значением степени сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo ($P=87\%$), синтезированных с использованием прекурсоров SrFeO_3 и SrMoO_4 , рост концентрации кислородных вакансий приводит к увеличению энергии активации десорбции кислорода с выходом на насыщение ($E_a = 156,3$ кДж/моль при $\delta = 0,06$),

при этом при $\delta < 0,023$ происходит формирование одиночных вакансий кислорода, а при $\delta > 0,023$ кислородные вакансии агрегируют в ассоциаты; установленные методы оптимизации режимов синтеза ферромолибдатов открывают перспективы для разработки промышленной технологии синтеза новых металлоксидных материалов.

4. Увеличение коэффициента кислородной нестехиометрии в материале $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ приводит к росту параметров элементарной ячейки a , c , а повышение сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo приводит к уменьшению параметров a , c , длин связей Fe–O1 и сжатию октаэдра FeO_6 , а также увеличению Mo–O1 и растяжению октаэдра MoO_6 вдоль оси Oz .

5. При использовании модифицированного цитрат-гель метода с последующим ультразвуковым диспергированием получен наноразмерный порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с высокой степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo ($P = 88\%$) и средним размером зерен $d_{\text{cp}} = 70,8$ нм, в котором обнаружено неоднородное магнитное состояние, что подтверждено результатами полевых и температурных исследований намагниченности.

6. Удельное электросопротивление композитов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}/\text{SrMoO}_4$ уменьшается при приложении магнитного поля в интервале температур 4,2 – 300 К, при этом сохраняется полупроводниковый тип проводимости и высота потенциального барьера снижается, что способствует росту вероятности туннелирования электронов через диэлектрические прослойки; перенос заряда становится спин-зависимым, наибольшее значение магниторезистивного эффекта $MC = -47,1\%$ достигается в поле 10 Тл и $T = 10$ К, что необходимо учитывать при создании новых проводящих композиционных наноматериалов спинтроники.

7. Поведение температурной зависимости электросопротивления композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в магнитном поле качественно не зависит от соотношения сверхпроводящей и магнитной фаз и при изменении температуры имеет двухстадийный характер – в высокотемпературной области наблюдается полупроводниковый тип проводимости и отрицательное магнитосопротивление, обусловленное ролью ферромолибдата стронция, а в низкотемпературной области – металлический, при котором доминирует положительный магниторезистивный эффект, связанный с нарушением фазовой когерентности между сверхпроводящими гранулами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и достигающий величины $MC \sim 5700\%$ в магнитном поле 10 Тл при 10 К для состава $0,95\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + 0,05\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, что перспективно для создания низкотемпературных сенсоров магнитного поля.

Личный вклад соискателя ученой степени

В диссертационной работе изложены результаты исследований, полученные соискателем лично в ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению». Автором самостоятельно проведен анализ литературных данных, определена цель, поставлены и решены задачи диссертационного исследования. Были отработаны режимы выращивания монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, синтеза керамики $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и их композитов: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}/\text{SrMoO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Проведена аттестация полученных образцов методом дифракции рентгеновских лучей, исследованы их магнитные и электротранспортные свойства. Совместно с к.ф.-м.н., зав. отделом Ярмолич М. В. был проведен синтез и исследования фазовых превращений нанопорошка цитрат-гель методом. Анализ параметров кристаллической и магнитной структур проведено методом дифракции нейтронов совместно с к.ф.-м.н., с.н.с. Бобриковым И. А. и к.ф.-м.н., н.с. Турченко В. А. (ОИЯИ, г. Дубна, РФ). Установление корреляций между режимами синтеза, кислородной нестехиометрией и параметрами кристаллической структуры осуществлялось совместно с д.ф.-м.н., проф. Балагуровым А. М., д.ф.-м.н., проф. Юшанхаем В. Ю., д.ф.-м.н., зав. отделом Авдеевым М. В. (ОИЯИ, г. Дубна, РФ). Изучение морфологии исследуемых структур методами атомно-силовой и электронной микроскопии высокого разрешения проводилось совместно с к.ф.-м.н., с.н.с. Ковалёвой С. А. (ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси), проф. Тамулявичусом С. (Технический университет г. Каунас, Литва), д-м Сиваковым В. (институт фотонных технологий им. Лейбница, г. Йена, ФРГ) и д-м Лайпл Д. (Центр им. Гельмольца «Геренон», г. Гестхахт, ФРГ). Исследования методом РФЭС проводились совместно с проф. Террином Г. (Университет Врийе, г. Брюссель, Бельгия). Исследования валентного состояния катионов Fe методом мёссбауэровской спектроскопии проводились совместно с группой д.ф.-м.н., проф. Раевского И. П. (Южный Федеральный Университет, г. Ростов-на-Дону, РФ) и совместно с соавторами по соответствующим публикациям. Анализ и интерпретация полученных данных исследования магниторезистивных характеристик и подготовка научных публикаций обсуждались с научным консультантом д.ф.-м.н., проф., г.н.с. Демьяновым С. Е. Положения, выносимые на защиту, и основные выводы по диссертационной работ обсуждались с академиком НАН Беларуси Олехновичем Н. М. (ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению») при участии научного консультанта д.ф.-м.н., проф., г.н.с. Демьянова С. Е.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 72 симпозиумах, конференциях и семинарах, в том числе на 68 международных. Некоторые из них: Международные научные конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, Беларусь, 2003, 2005, 2007, 2016, 2018, 2021); Международный симпозиум по нанотехнологиям «Nanofair 2010» (Дрезден, Германия, 2010); Международные научные конференции «Nanomeeting» Минск, Беларусь, 2009, 2011, 2013, 2017); Международная конференция «E–MRS 2012 Fall Meeting» (Варшава, Польша, 2012); 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM–2014) (Анталья, Турция, 2014); The International Heat Transfer Symposium (Пекин, Китай, 2014); Международная научная конференция «13th European Vacuum Conference & 9th Iberian Vacuum Meeting & 7th European Topical Conference on Hard Coatings» (Авейру, Португалия, 2014 г.); Международная научно–практическая конференция «Нанотехнологии и наноматериалы», (Львов, Украина, 2014 г.); Международная научная конференция «Advances in Functional Materials» (Нью-Йорк, США, 2015); X Конференция польского керамического общества (Закопане, Польша, 2015); 50–я и 51–я школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС–2016, ФКС–2017) (Санкт–Петербург, Россия, 2016, 2017); Индийско–Белорусский симпозиум по наноматериалам и нанотехнологиям (Нью-Дели, Индия, 2015); Международная научная конференция «Advanced Materials Challenges for Health and Alternative Energy Solutions (AMAES–2017)» (Кёльн, ФРГ, 2017); Международные научные конференции «E–MRS Spring Meeting» (Страсбург, Франция, 2018, 2021); Международная научная конференция «23rd International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS–2018)» (Санта-Круз, США, 2018); Международные научные школы–конференции («Advanced Materials and Technologies») (АМТ–2017, АМТ–2018, АМТ–2019)» (Паланга, Литва, 2017, 2018, 2019); Международные научные конференции «IWAMO 2019, «IWAMO 2021 – International Workshop on Advanced Magnetic Oxides» (Авейру, Португалия, 2019), Международная научная конференция «9th International Conference on Nanotechnology and Materials Science» («Nanotek–2019») (Осака, Япония, 2019); Международная научная конференция по физике конденсированного состояния на IBR–2 (Дубна, Россия, 2020); Международная научная конференция «Functional Materials & Nanotechnologies – 2020» (Вильнюс, Литва, 2020); Международная научная конференция 6th International Conference on Advances in Functional Materials (Чеджу, Южная Корея, 2021). Кроме того, результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на семинарах Института

материаловедения Технического университета г. Каунас, а также на семинарах физического факультета и факультета керамических технологий Университета г. Авейру (Португалия).

Результаты диссертационных исследований были использованы при выполнении Международного проекта по обмену научными кадрами программы Евросоюза «Marie Skłodowska – Curie Research and Innovation Staff Exchange» («Горизонт – 2020») по заданию: «Физические принципы создания новых материалов для спинтроники на основе многослойных металлоксидных пленок для магнитных сенсоров и систем MRAM (SPINMULTIFILM)» (грантовое соглашение № 778308) и договора № 29-2021 с НИИ ЯП БГУ «Искажение кристаллической и магнитной структур $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в условиях высокого давления».

Опубликованность результатов диссертации

Основные результаты работы изложены в 135 научных работах: 2 монографии (42,1 авторского листа), 1 глава в монографии (0,83 авторского листа), 77 статей (26,8 авторского листа), из них 53 статьи в рецензируемых научных журналах (18,4 авторского листа) и 24 статьи на конференциях (6,3 авторского листа), 7 патентов на изобретения (1,52 авторского листа) и 48 тезисов (4,17 авторского листа) докладов в сборниках тезисов конференций. Общий объем опубликованных работ составляет 75,42 авторского листа.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, шести глав основной части, заключения, списка использованных источников и двух приложений. Диссертация изложена на 304 страницах, включая 141 рисунок, занимающих в совокупности 94 страницы, 25 таблиц, занимающих в совокупности 10 страниц, и списка использованных источников на 36 страницах, включающий 261 наименование библиографического списка и 135 наименований публикаций соискателя.

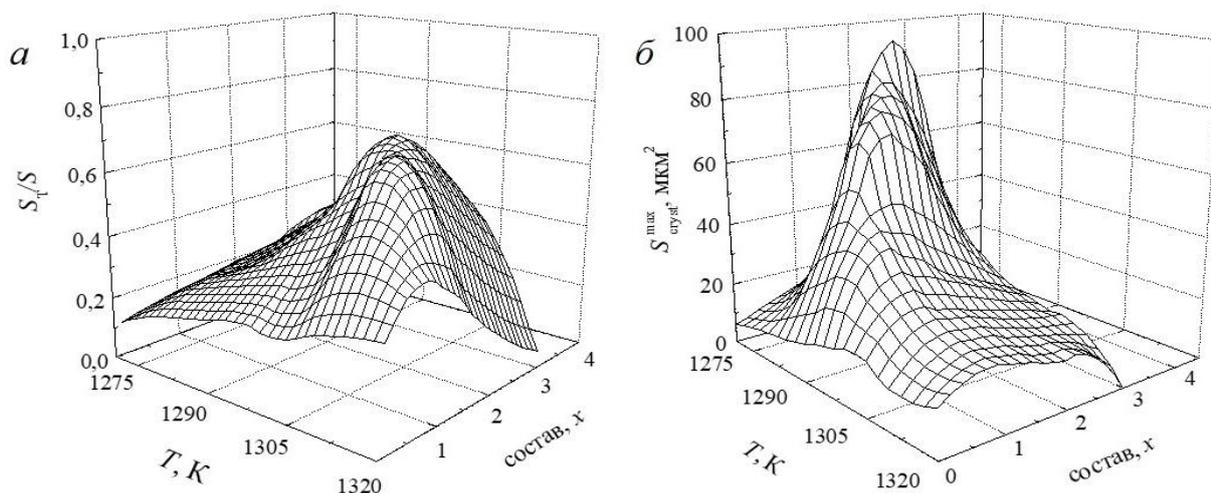
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первой главе проведено последовательное изучение фазовых превращений при кристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [1, 2, 6, 7, 81]. При изучении микроструктуры и элементного состава в реакционной зоне в процессе получения текстурированной керамики и монокристаллов бестигельным

методом были идентифицированы продукты химических реакций в зависимости от состава реагирующих компонентов и условий синтеза [1]. Рассмотрена кинетика и установлен механизм кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в присутствии жидкой фазы в системах $BaCuO_2 - CuO - Y_2BaCuO_5$ и $BaCuO_2 - Y_2Cu_2O_5$ [1, 6, 7, 81]. Исследованы и оптимизированы условия роста текстурированной керамики и монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Для получения текстурированной керамики и монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ использовалась смесь фаз Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$, CuO исходных реагентов, спрессованных в виде таблеток. В качестве подложки, на которой располагался образец, были выбраны монокристаллические пластины MgO с ориентацией (001), так как их поверхность плохо смачивается раствором-расплавом, стимулирует процесс зародышеобразования $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и обеспечивает минимальную потерю жидкой фракции, образующейся в образце [1, 2, 6, 7].

Согласно результатам рентгенофазового и микроструктурного анализов установлено, что при скорости охлаждения 1 град/ч образцов системы $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + xCuO$ от температуры 1320 К до 1170 К наибольшая доля, занимаемая текстурированными макрозернами $S_T/S > 60\%$, соответствует образцам состава исходных компонентов $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2,3CuO$ – (I), тогда как для состава исходных компонентов $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0,6CuO$ – (II) формируются максимальные геометрические размеры кристаллитов S_{cryst}^{max} , достигающие размеров 90 мкм^2 (рисунок 1, а, б).



а – на нормированную площадь S_T/S текстурированных макрозерен $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$,
б – на максимальную площадь S_{cryst}^{max} кристаллитов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

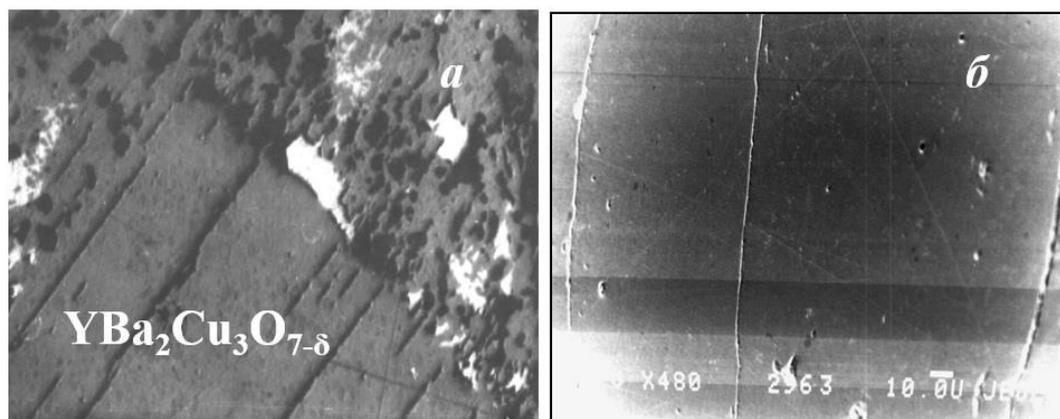
Рисунок 1 – Влияние температуры синтеза (T) и состава (x) образцов системы $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + xCuO$

Для объяснения максимального размера кристаллитов купрата иттрия–бария в составе (II) изучена последовательность фазовых превращений. Для образцов, охлажденных в температурном диапазоне 1320 – 1280 К с последующей их закалкой при комнатной температуре, установлено наличие соединений Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ и жидкой фазы (таблица 1). При дальнейшем снижении температуры охлаждения от 1280 до 1260 К содержание фазы Y_2BaCuO_5 уменьшается и проявляется $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$. В более низком температурном диапазоне охлаждения 1260–1240 К происходит увеличение интенсивностей рефлексов соединения $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$ и появление следов искомой фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [1, 2, 6, 7, 81]. Интенсивная кристаллизация $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в интервале температур 1240–1210 К сопровождается экзотермическим эффектом без изменения массы.

Таблица 1 – Фазовый состав образцов $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0,6CuO$, нагретых до $T = 1320$ К и охлажденных до различных температур с последующей их закалкой

$T_{отж}$, К	Смесь порошков $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0,6CuO$ О
1320 –1280	Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ и Ж (раствор-расплав)
1280 –1260	Y_2BaCuO_5 , $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$ (следы), Ж (раствор-расплав)
1260 –1240	Y_2BaCuO_5 , $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$, Ж (раствор-расплав) и $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (следы)
1240 –1210	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Ba_2CuO_3 , $BaCuO_2$ и Ж (раствор-расплав)

При этом рост крупных монокристаллических блоков $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ происходит вдали от пор и поверхности образца (рисунок 2, а, б).



a – 1235 К, *б* – 1203 К

Рисунок 2 – Микроструктура реакционной зоны образцов системы $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0,6CuO$

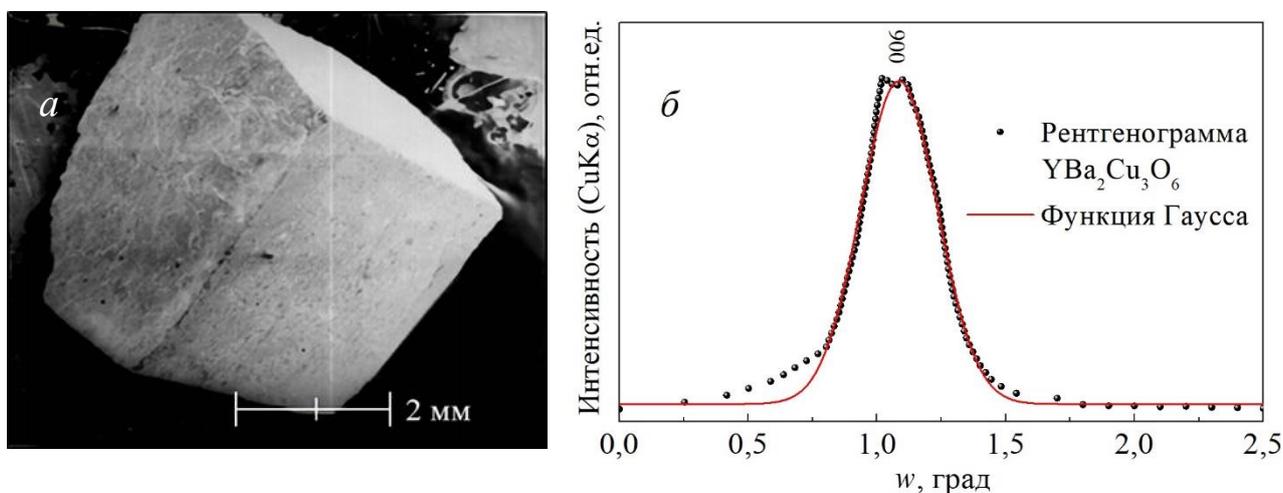
Процесс роста сверхпроводника в системе (II) протекает без поглощения кислорода согласно: $YBa_4Cu_3O_{9-\delta} + Y_2BaCuO_5 + Ж \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Таким образом, в системе (II) для кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ необходимое количество кислорода поставляется как из раствора–расплава, так и при растворении твердых фаз $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$ и Y_2BaCuO_5 , что позволяет единичным кристаллам сверхпроводника постоянно увеличивать свои размеры при охлаждении.

Наличие промежуточных фаз Y_2BaCuO_5 , Ba_2CuO_3 , $BaCuO_2$ и $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$ существенным образом влияет на кинетику, механизм синтеза купрата иттрия–бария. Установлено, что температурные зависимости скорости кристаллизации $d\alpha/dt(T)$, где α – степень превращения сверхпроводника, методом твердофазных реакций свидетельствуют о переходе гетерогенной реакция из адсорбционно–химической в диффузионный режим. При этом при $2 \leq \alpha \leq 56\%$ кинетика роста $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ для обоих образцов (I) и (II) лимитируется скоростью взаимодействия реагентов на границе раздела фаз, тогда как при $\alpha \geq 62\%$ зависимость $\alpha(T)$ обусловлена продолжительностью процесса, где скорость реакции лимитируется объемной диффузией реагентов через слой продуктов реакции.

Кроме того, рассмотрена кинетика и установлен механизм кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в присутствии жидкой фазы. Определено, что при использовании прекурсоров со средним размером зерен $d_{cp} \sim 10$ мкм образование $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $T = 1260$ К выявлено не на поверхности зерен Y_2BaCuO_5 и $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$, а в областях закристаллизовавшегося раствора–расплава. Показано, что реакция перитектического превращения в образцах I происходит по схеме $Y_2BaCuO_5 + Ж \rightarrow Ж \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, а в образцах II по схеме $YBa_4Cu_3O_{9-\delta} + Y_2BaCuO_5 + Ж \rightarrow Ж \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Установлено, что наибольшая скорость роста фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ характерна для образца II, что обусловлено существованием двух потоков кристаллообразующего вещества иттрия от зерен $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$ и Y_2BaCuO_5 к поверхности растущего кристаллита $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и химической гомогенизацией реагентов [1, 2, 6, 7, 81]. Увеличение размеров зерен твердой фазы Y_2BaCuO_5 до $d_{cp} \sim 1$ мм меняет механизм кристаллизации сверхпроводника и способствует наибольшей скорости роста $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в системе (I). В этом случае лимитирующей стадией скорости роста купрата иттрия–бария является взаимная диффузия реагентов через слой твердой фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, тогда как для системы $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0,6CuO$ взаимная диффузия реагентов происходит через слои твердых фаз $Y_2BaCuO_5/YBa_4Cu_3O_{9-\delta}/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ж$ и $Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ж$, соответственно [1, 2, 6, 7, 81].

На основании вышеполученных данных были оптимизированы условия выращивания монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ бестигельным методом. В качестве исходных реагентов использовались прекурсоры $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$, $BaCu_2O_2$ и CuO ,

что обеспечило проведение прямого синтеза без промежуточных фаз. Установлено, что наибольший объем $V = 50 \text{ мм}^3$ имели монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, охлажденные в интервале от 1260 до 1240 К со скоростью 0,5 град/ч и 1,2 град/ч до 1210 К после выдержки таблетки в течение 2 ч на монокристаллической подложке MgO (рисунок 3, а) [1, 129–131]. Анализ лауэграмм вращения свидетельствует о наличии блочной структуры в монокристаллах при скорости охлаждения 1,5 град/ч и отсутствии ее в кристаллах, охлаждавшихся при $\nu = 1,2$ град/ч. Оценка степени совершенства монокристаллов, проведенная по ширине кривых качания (w) на полувысоте рентгеновского рефлекса (006), показала величину $w=0,36$ град, что указывает на его высокое структурное совершенство (рисунок 3, б) [10, 57, 82].



а – монокристалл, *б* – кривая качания ($\text{CuK}\alpha$, $w = 2\theta$), измеренная для рентгеновского пика (006) кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Рисунок 3 – Монокристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученный из смеси $2\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta} + \text{BaCu}_2\text{O}_2 + \text{CuO}_2$ при скорости охлаждения 1,2 град/ч в интервале температур 1240 – 1210 К

Вторая глава посвящена исследованию закономерностей и особенностей влияния газотермического воздействия на структуру, электрофизические и магнитные свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Приводятся результаты формирования ассоциатов кислородных вакансий и термодинамических областей их существования. Проанализированы процессы сорбции – десорбции кислорода при различных температурах и парциальных давлениях кислорода и обусловленного ими межплоскостного перераспределения электронной плотности [1, 2, 4, 5, 58, 59, 82, 83].

Установлено, что наименьшие значения ширины сверхпроводящего перехода $\Delta T \sim 4 \text{ К}$ имеют монокристаллы, отожженные при $T = 1023 \text{ К}$ и $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^5 \text{ Па}$ в течение 25 часов (рисунок 4) [1, 2, 9]. Из зависимости $T_c(t)$ следует, что в течение первых 5 ч отжига происходит резкий рост T_c в 2,5 раза до

75 К. Последующее увеличение времени отжига вплоть до 13 ч не приводит к изменению температуры перехода в сверхпроводящее состояние (рисунок 5).

Для улучшения сверхпроводящих характеристик монокристаллов, проводили поэтапные отжики при $p(\text{O}_2)=5 \times 10^5$ Па [1, 2, 4]. На первом этапе кристаллы отжигались при 823 К в течение 25 часов, на втором – температура отжига поднималась до 1023 К и выдерживалась в течение 5 часов, на третьем – осуществляли охлаждение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в режиме выключенной термоустановки. Установлено, что при таком этапном режиме термообработки происходит насыщение кислородом с одновременным его упорядочением вдоль линейных цепочек кристаллоструктурной оси (O_y) на что указывают данные c , b , a , измеренных при 300 К. Обнаружено, что увеличение количества этапной термообработки кристаллов способствует коррелированному росту σ_c/σ_{ab} , T_c и $\Delta(b-a)$ и уменьшению ΔT , c и δ (таблица 2).

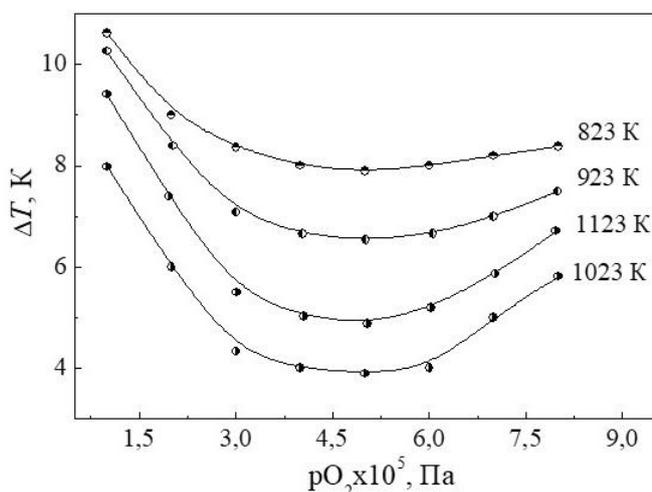


Рисунок 4 – Зависимость ΔT кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от давления кислорода, изотермически отожженных в течение 25 часов при каждом значении $p(\text{O}_2)$

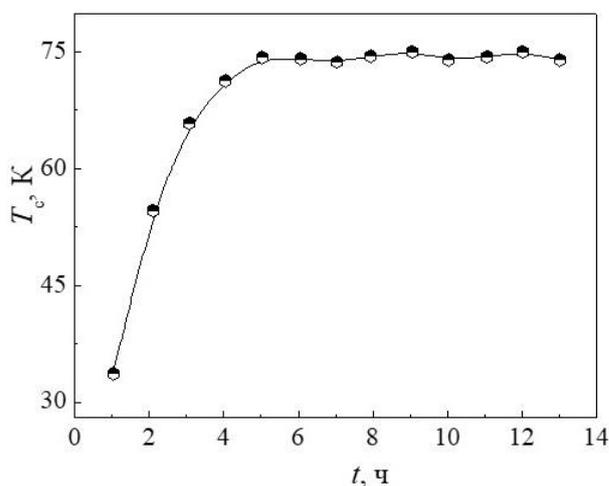


Рисунок 5 – Зависимость T_c кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от времени отжига при $T = 1023$ К и $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^5$ Па

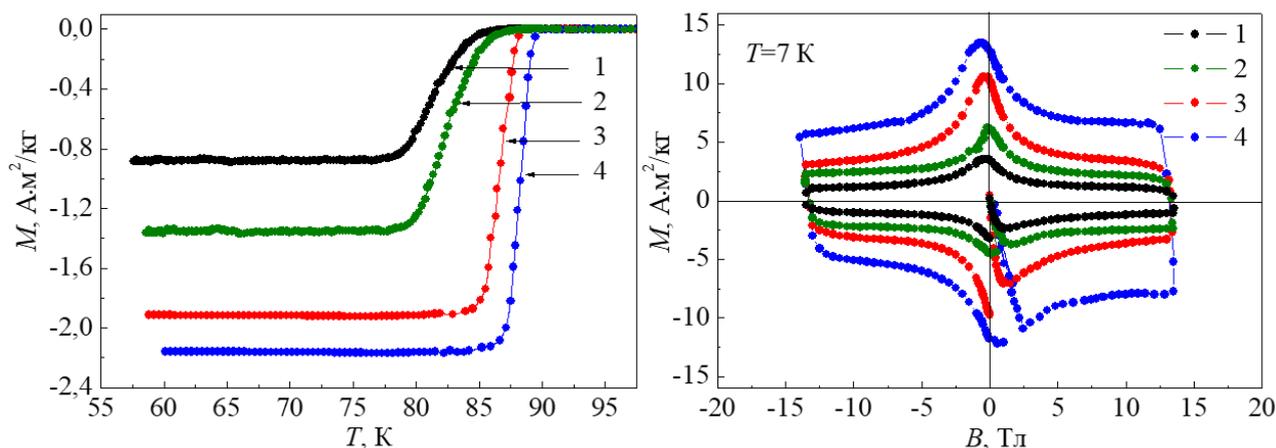
Таблица 2 – Зависимость сверхпроводящих характеристик, параметров кристаллической решетки и анизотропии проводимости σ_c/σ_{ab} монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от количества циклов этапных отжигов (n)

n	ΔT , К	T_c , К	σ_c/σ_{ab}	$\Delta(b-a)$, Å	c , Å	δ
1	5	78,9	0,78	0,052(1)	11,708(5)	0,15(2)
2	3	82,1	0,87	0,057(2)	11,703(4)	0,13(3)
3	2	85,5	0,904	0,059(7)	11,701(3)	0,11(1)
4	1,5	87,5	0,905	0,060(6)	11,700(1)	0,10(6)
5	1,5	87,5	0,905	0,060(6)	11,700(1)	0,10(7)

Измеренные при $T=1023$ К и $p(O_2)=5 \times 10^5$ Па значения σ_c изменяются быстрее, чем σ_{ab} . Это свидетельствует о более высокой чувствительности межплоскостной электропроводности σ_c к состоянию анионной подрешетки, чем плоскостной σ_{ab} .

В результате термического воздействия наблюдается повышение степени ковалентности связи вдоль оси c кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, что приводит к увеличению степени перекрытия волновых функций электронов, расположенных на $Cu3d_z^2$ орбиталях меди и $O2p_z$ орбиталях кислорода. Это подтверждается уменьшением параметра кристаллической решетки c [1, 2, 9]. В этом случае уменьшение концентрации кислородных вакансий и увеличение плотности заселенности анионами кислорода кристаллографических позиций $(0\frac{1}{2}0)$ способствует перераспределению электронной плотности из квадратных сеток слоев Cu_2O_2 в цепочечные слои Cu_1O_x . Наибольшей величиной диамагнитного отклика обладает кристалл после четвертого цикла этапного отжига, для которого значение диамагнитного отклика в 3,7 раза больше, чем после одноэтапного отжига и соответственно, увеличивается T_c и уменьшается ΔT (рисунок 6).

Дальнейшее увеличение числа этапных отжигов не привело к улучшению сверхпроводящих характеристик кристаллов [1, 2, 9]. Из кривых намагниченности $M(B)$ при $T = 7$ К в магнитном поле до 14 Тл, направленном параллельно оси (Oz) , следует, что с увеличением количества этапных отжигов площади гистерезисных петель и, соответственно, величина $M_{ост}$ значительно возрастают (рисунок 7).



1, 2, 3 и 4 – этапы отжигов

Рисунок 6 – Температурная зависимость намагниченности монокристалла $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $B=0,02$ Тл

Рисунок 7 – Полевые зависимости намагниченности монокристалла $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $T=7$ К

Обозначенный выше процесс согласно модели Бина приводит к росту критической плотности тока (таблица 3). Увеличение величины диамагнитного отклика, а также площади гистерезисных петель обусловлено ростом содержания и однородности распределения кислорода в кристалле [1, 2, 9, 48, 51, 100]. При этом закрепление квантованных вихрей Абрикосова происходит преимущественно на обедненных кислородом областях, увеличивая их пиннинг.

Установлено влияние низкотемпературных отжигов в интервале температур 823–673 К при $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^5$ Па в течение 25 часов на сверхпроводящие, магнитные, структурные и электротранспортные характеристики монокристаллов. Показано, что изотермические отжиги способствовали увеличению T_c , J_c , $\Delta(b-a)$ и уменьшению c и ΔT , тогда как изменений значений σ_c/σ_{ab} после четвертого этапного отжига не наблюдалось (таблица 3). Таким образом, существует предельная величина анизотропии электропроводности, выше которой она не коррелирует с изменением T_c , J_c , $\Delta(b-a)$ и c монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В этом случае увеличение T_c и орторомбического искажения $\Delta(b-a)$, вызываемые упорядочением ионов кислорода вдоль кристаллографической оси (Oy), являются результатом вклада в электронную плотность состояний на уровне Ферми цепочечных слоев Cu_1O_x . Эти слои могут быть сверхпроводящими в результате эффекта близости, что делает возможным существование в них наведенной сверхпроводимости за счет туннелирования куперовских пар из плоскостей Cu_2O_2 [1, 2, 9, 48, 51, 100].

Таблица 3 – Зависимость сверхпроводящих характеристик, параметров кристаллической решетки и анизотропии электропроводности (σ_c/σ_{ab}) от температуры изотермического отжига в течение 50 часов монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

$T_{\text{отжига}}$, К	T_c , К	ΔT , К	$J_c, \times 10^5$ А/см ²	$\Delta(b-a)$, Å	c , Å	σ_c/σ_{ab}
823	90,7	0,5	0,7(7)	0,068(3)	11,695(1)	0,905
773	91,7	0,5	4,2(1)	0,069(1)	11,693(2)	0,905
723	92,4	0,5	5,7(5)	0,074(4)	11,690(8)	0,905
673	92,4	0,5	6,6(8)	0,074(8)	11,690(0)	0,905

В третьей главе приведены исследования по изучению и анализу последовательности фазовых превращений в процессе синтеза порошков $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO) из простых реагентов Fe_2O_3 , MoO_3 и SrCO_3 , а также из прекурсоров SrMoO_4 и SrFeO_3 . Данные дифференциально–термического (ДТА) и термогравиметрического анализов (ТГА) на каждом этапе термообработки соотносились с результатами рентгеновской дифракции, что и позволило

выявить динамику фазовых превращений [2, 3, 11, 15, 20, 21, 29–31, 33, 34, 43, 44, 46, 64, 66, 67, 74, 75, 86, 91, 94, 96]. На основании полученных результатов установлено, что фазовые превращения в смеси из простых реагентов реализуются через ряд последовательно-параллельных реакций: $\{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{SrCO}_3\}$ (300 K) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3\}$ (770 K) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_3$ (следы), $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (следы) $\}$ (970 K) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_4, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (1170 K) \rightarrow $\{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (1420 K) [11, 15, 20, 21]. В результате получить однофазный порошок ферромолибдата стронция удалось при $T = 1420$ K. Анализ температурных зависимостей степени фазовых превращений $\alpha(T)$ указывает, что фаза SFMO начинает фиксироваться с 960 K (рисунок 8).

Как установлено выше, начало формирования соединения SFMO происходит при образовании фаз SrFeO_3 и SrMoO_4 [11, 15, 20, 86]. Поэтому для ускорения процесса синтеза SFMO изначально использовали феррит стронция и молибдат стронция в качестве прекурсоров. При использовании прекурсоров не обнаружено появления побочных фаз, что позволило получить однофазное соединение SFMO уже при $T = 1370$ K. Зависимости $\alpha(T)$ дали возможность выявить протекание фазовых превращений через ряд последовательно-параллельных реакций: $\{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_3\}$ (770 K) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_3, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (следы) $\}$ (870 K) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_3$ (следы), $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (1170 K) \rightarrow $\{\text{SrMoO}_4$ (следы), $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (1270 K) \rightarrow $\{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (1370 K) (рисунок 9) [21, 43, 46, 65, 84, 132–135].

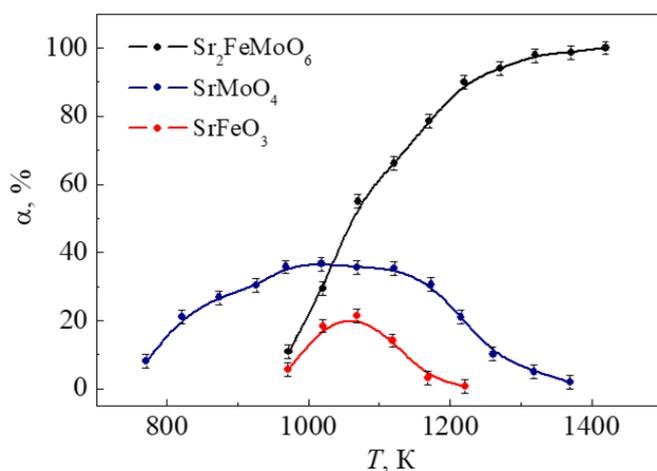


Рисунок 8 – Температурные зависимости степени превращения фаз $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, SrFeO_3 и SrMoO_4 в образцах, синтезированных из смеси реагентов MoO_3 , Fe_2O_3 и SrCO_3

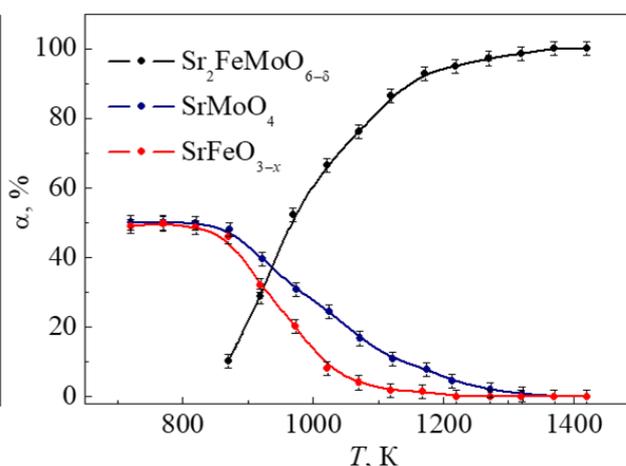
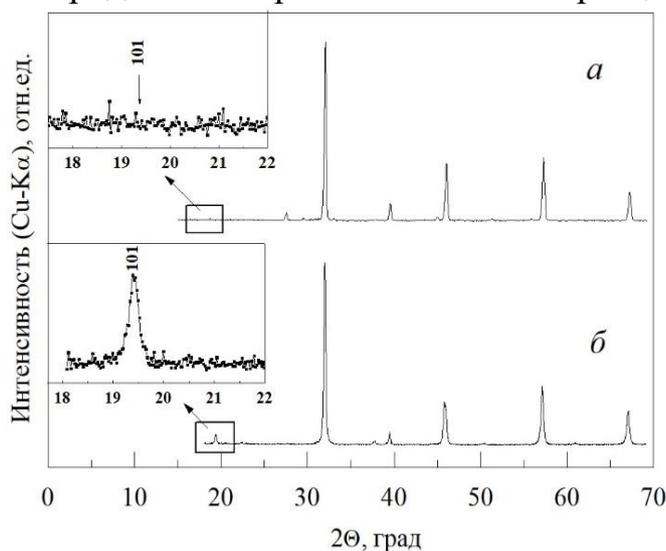


Рисунок 9 – Температурные зависимости степени превращения фаз $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, SrMoO_4 и SrFeO_3 в образцах, синтезированных из стехиометрической смеси прекурсоров SrMoO_4 + SrFeO_3

Использование прекурсоров уменьшает длину диффузионного пробега реагентов в реакционную зону фазообразования, усиливая реакционную

способность взаимодействующих веществ [21, 43, 46, 65, 84, 132–135]. Это способствует не только ускорению роста SFMO и понижению температуры синтеза, а также формированию сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} в SFMO, на что указывает проявление рефлекса (101) на рентгенограммах (рисунок 10) [15, 21, 66, 67]. Физико-химические свойства SFMO в значительной степени зависят от стехиометрии по кислороду, влияющей на степень структурного упорядочения катионов Fe/Mo, орбитальные, зарядовые и спиновые степени свободы и, соответственно, на электронный обмен между катионами Fe^{3+} и Mo^{5+} . Область гомогенности ферромолибдата стронция по величине кислородного индекса достаточно узка и простирается от $\delta=0$ до $\delta=0,086$. Так при температуре отжига 1473 К парциальное давление кислорода не должно быть выше $\lg p(\text{O}_2) = -10,20$ или ниже $\lg p(\text{O}_2) = -13,70$, так как за пределами этого диапазона будет наблюдаться разложение двойного перовскита [8, 19, 35, 36, 40, 41, 47, 50, 77, 110, 114–116, 119]. Изучение процессов десорбции кислорода в поликристаллических образцах $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ по мере изменения



a – образец, синтезированный из смеси оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и SrCO_3 ;

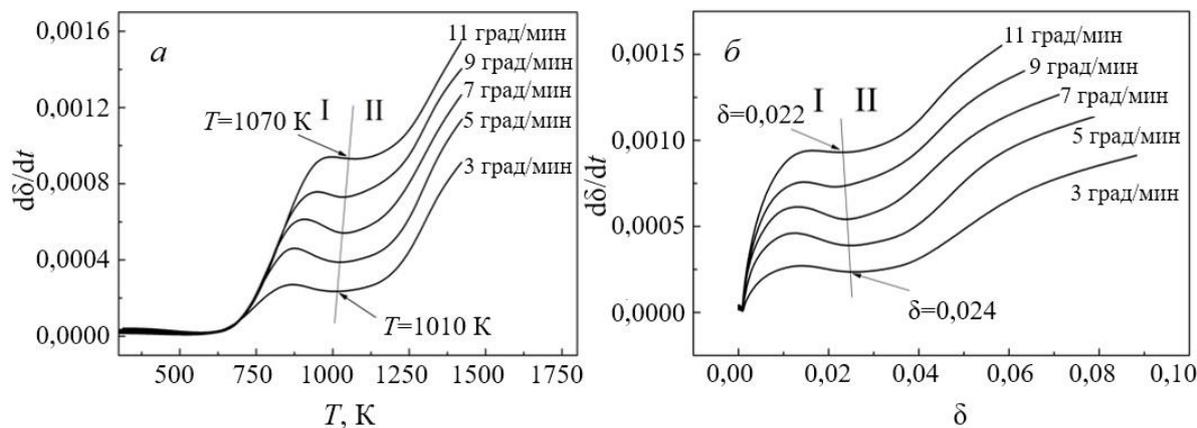
б – образец, синтезированный из смеси прекурсоров SrFeO_3 и SrMoO_4

Рисунок 10 – Рентгенограммы образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

параметра δ осуществлялось исходя из данных ТГА, полученных с разными скоростями нагрева (3, 5, 7, 9 и 11 град/мин) в интервале температур 300 – 1420 К в непрерывном потоке газовой смеси 5% H_2/Ar . По данным температурных зависимостей динамики десорбции кислорода в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ установлено, что величина кислородного индекса δ возрастает при увеличении T эквидистантно для всех скоростей нагрева и не выходит на насыщение вплоть до 1420 К, выше которой начинается

разложение соединения [8, 35, 36, 40, 41, 47, 50, 77, 110, 114–116]. Выявлено два механизма развития процесса десорбции кислорода. На первом этапе увеличение $d\delta/dt$ обусловлено повышением подвижности и концентрации одиночных вакансий (рисунок 11). После этого начинает доминировать другой механизм анионного дефектообразования: это процесс упорядочения вакансий с образованием ассоциатов кислородных вакансий. Проведенный расчет энергии активации десорбции кислорода E_a методом Мержанова показал, что

первоначально при $\delta = 0,005$ значение $E_a \sim 76,7$ кДж/моль, а по мере увеличения концентрации кислородных вакансий она увеличивается до $E_a=156,3$ кДж/моль при $\delta = 0,06$ [36, 40, 41, 47, 50, 77, 110, 114–116, 119].



a – от температуры; *b* – от кислородного индекса

Рисунок 11 – Зависимость скорости десорбции кислорода $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ при различных скоростях нагрева

Согласно данным мёссбауэровской спектроскопии установлено, что увеличение концентрации кислородных вакансий более $\delta \geq 0,024$ приводит к формированию промежуточного ($\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$) валентного состояния железа, чему способствует образование ассоциатов анионных вакансий [41, 45, 47].

В четвертой главе приведены исследования и анализ динамики изменения кислородной нестехиометрии и степени сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo (P). Установлено, что скорость десорбции кислорода в несколько раз больше скорости изменения параметра P (рисунки 12 и 13) [8, 35, 36, 40, 41, 47, 50, 77, 110, 114–116, 119].

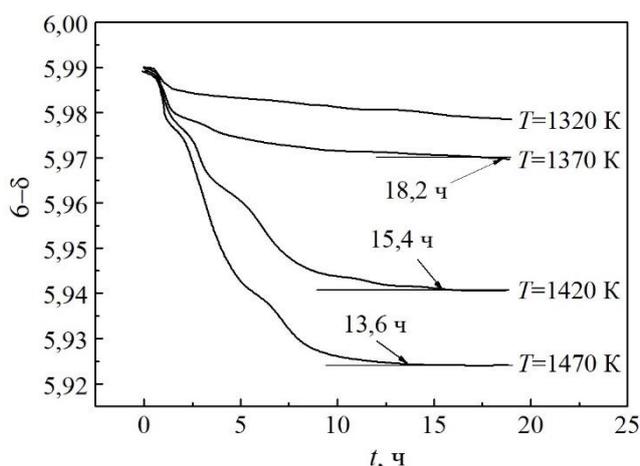


Рисунок 12 – Временные зависимости изменение кислородной нестехиометрии ($\delta-\delta$) в ходе изотермических отжигов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,99}$ в потоке 5 % H_2/Ar

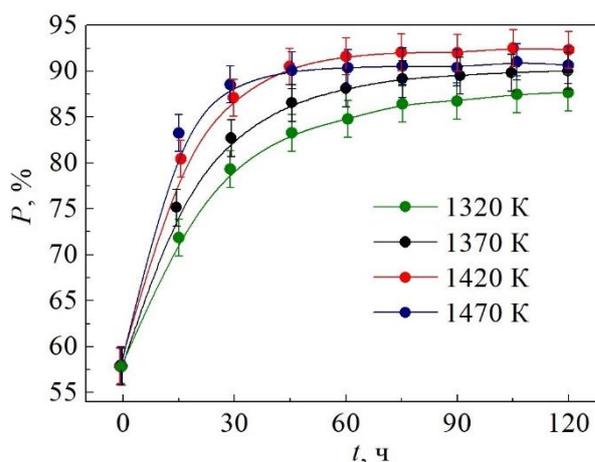


Рисунок 13 – Временные зависимости изменения упорядочения катионов Fe/Mo в ходе изотермических отжигов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,99}$ в потоке 5 % H_2/Ar

По данным нейтронографических исследований выяснено, что увеличение концентрации кислородных вакансий приводит к росту длин химических связей Fe–O1, Fe–O2, Mo–O1 и Mo–O2, и, соответственно, к повышению a и c параметров элементарной ячейки (рисунок 14). В этом случае параметр решетки a увеличивается значительно быстрее, чем c с ростом концентрации анионных дефектов. С ростом же P параметры кристаллической решетки a и c неравномерно уменьшаются. При этом установлено, что значения Fe–O1 уменьшаются, а Mo–O1 увеличиваются, что указывает на сжатие октаэдра FeO₆ и растяжение октаэдра MoO₆ вдоль оси (Oz) [3, 41, 42, 49, 53, 61, 78, 92, 93, 103, 112, 113, 121]. Согласно полученным данным можно заключить, что величина P имеет большее влияние на изменение параметров кристаллической решетки, чем кислородная дефектность (рисунок 14) [3, 41, 42, 49, 61, 78, 79, 92]. На основании данных мессбауэровской спектроскопии на образцах с различной кислородной нестехиометрией и величиной сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo установлено, что при низких значениях P и δ катионы железа и молибдена имеют смешанную валентность с большей долей катионов Fe²⁺(3d⁶) и Mo⁶⁺(4d⁰).

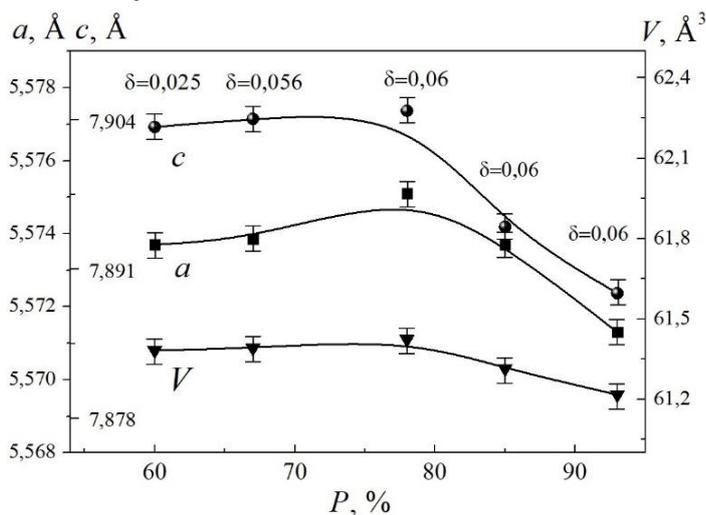


Рисунок 14 – Параметры элементарной ячейки соединения Sr₂FeMoO_{6-δ} при T=300 К при различных δ в зависимости от P

При увеличении значений P и δ происходит перераспределение электронной плотности с преимущественным образованием катионов железа и молибдена с валентностями Fe³⁺ (3d⁵) и Mo⁵⁺(4d¹).

На основании данных мессбауэровской спектроскопии впервые были оценены температуры начала и завершения перехода из парамагнитного состояния в ферримагнитное, а также ширина магнитного фазового перехода.

Монотонное уменьшение значений T_C , увеличение температурного диапазона магнитного фазового перехода с уменьшением P и ростом δ коррелирует с падением концентрации свободных носителей заряда на уровне Ферми, что согласуется с теорией Рудермана – Киттеля – Касуя – Иосиды (РККИ) [3, 41, 53, 61, 78, 79, 92, 93, 103].

Пятая глава посвящена изучению фазовых превращений в процессе синтеза наноразмерного порошка Sr₂FeMoO_{6-δ}, впервые полученного в

результате использования комбинированных режимов синтеза цитрат-гель методом, и исследованию его магнитных свойств.

Установлено, что синтез твердого раствора ферромolibдата стронция при нагреве со скоростью 2 град/мин в потоке смеси газов 5 % H_2/Ar протекает через ряд последовательно–параллельных химических реакций, как и в случае метода твердофазных реакций. Серии отжигаемых порошков в зависимости от значения pH исходных растворов были обозначены: SFMO–2 ($pH = 2$), SFMO–4 ($pH = 4$), SFMO–6 ($pH = 6$) и SFMO–9 ($pH = 9$) [3, 18, 29–31, 33, 34, 73, 74, 96]. При анализе последовательности фазовых превращений в образцах SFMO–4, 6, 9 в процессе нагрева установлено, что их химические процессы сходны. В порошке SFMO–2 получить однофазное соединение $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ не удалось, поэтому в дальнейшем он не рассматривался. Изучены корреляционные зависимости между условиями синтеза (pH исходных растворов, температура и время отжига) и физико-химическими свойствами порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Химические реагенты исходной смеси для получения порошка SFMO–4 являются более реакционно–способными по сравнению со смесями для получения SFMO–6 и SFMO–9 и реагируют с образованием $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ уже при 760 К (рисунок 15).

На основании полученных данных были отработаны режимы синтеза и получен однофазный наноразмерный порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ с максимальной степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo ($P = 88\%$), для которого наблюдалась агломерация зерен размерами от 0,8 до 1 мкм [3, 18, 29–31,

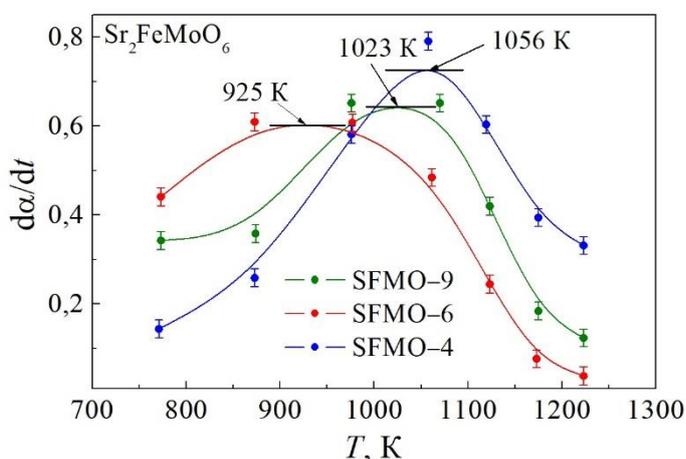


Рисунок 15 – Температурные зависимости скорости фазообразования ($d\alpha/dt$) $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в порошках SFMO–4, 6 и 9

108]. При изучении влияния мощности и времени ультразвукового воздействия на дисперсность порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ обнаружено, что постепенный рост мощности ультразвуковых колебаний при временах воздействия до 45 мин ведет к увеличению дисперсности частиц. Оптимизированные условия ультразвукового диспергирования, позволили получить порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ со средним размером зерен 70,8 нм, что установлено на основании метода динамического

рассеяния света [3, 18, 29–31, 108]. Из температурных зависимостей намагниченности, выполненных в ZFC/FC режимах, обнаружено, что при включении магнитного поля 0,01 Тл при $T = 4,2$ К с последующим их нагревом,

на *ZFC* кривой происходит резкое увеличение намагниченности порошка до температуры T_B (рисунок 16).

При этом температура T_B является критической точкой, разграничивающей области с различными магнитными состояниями. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается плавное уменьшение M и при T_H (температура необратимости) кривые зависимостей *ZFC* и *FC* сходятся [12–13, 25–26, 54, 56, 60, 62, 63, 65, 68–71, 73, 80, 97, 99, 101, 102, 111, 123, 124, 126]. Данное обстоятельство указывает на магнитное двухфазное состояние нанопорошка $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с наличием смеси суперпарамагнитных и ферримагнитных частиц. При $T < T_B$ наночастицы находятся в замороженном суперпарамагнитном и ферримагнитном состояниях. Результаты мёссбауэровской спектроскопии подтвердили наличие в нанопорошке магнитно-двухфазную структуру и продемонстрировали динамику изменения суперпарамагнитного и ферримагнитного состояний.

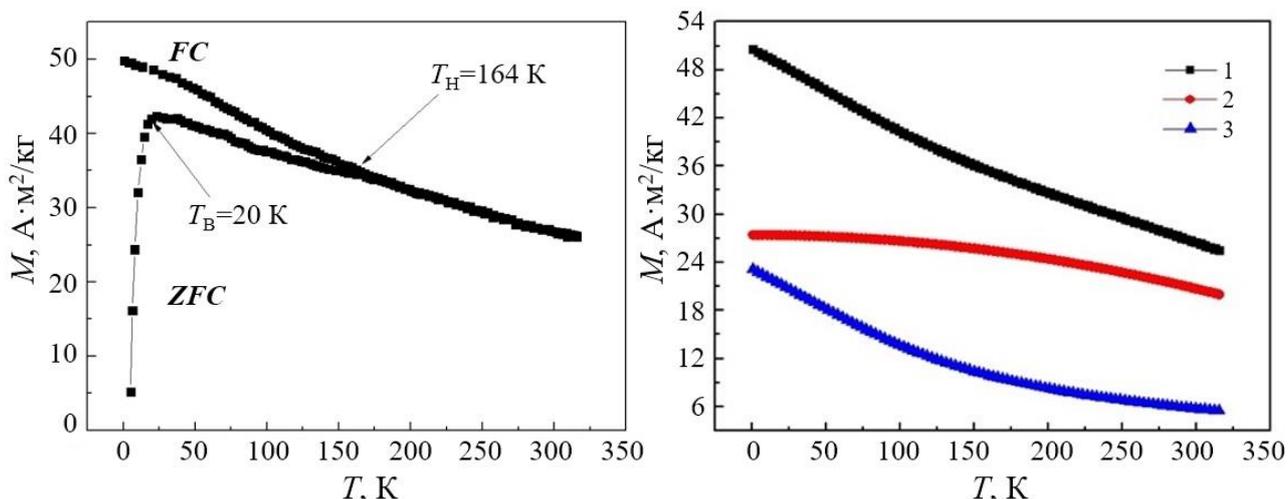


Рисунок 16 – Температурные зависимости намагниченности нанопорошка $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ в *ZFC* и *FC* режимах в поле 0,01 Тл

1 – измеренная в *FC* режиме в поле 0,01 Тл; **2, 3** – рассчитанные ферримагнитная и суперпарамагнитная составляющие, соответственно
Рисунок 17 – Температурные зависимости намагниченности нанопорошка $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$

Для оценки критических размеров суперпарамагнитных частиц рассматривались температурные значения намагниченности нанопорошка с использованием закона Блоха с включением слагаемого, связанного с неквадратичным законом дисперсии спектра магнонов, и функции Ланжевена. Это позволило установить вклады в общую намагниченность суперпарамагнитных и ферримагнитных частиц $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (рисунок 17), а также рассчитать коэффициенты жесткости спиновой волны (D) и обменного взаимодействия (A) [54, 56, 104, 117, 118, 121, 122–124].

Показано, что в суперпарамагнитной фазе отсутствует обменное магнитное взаимодействие между суперпарамагнитными зёрнами, что позволило на основании модели Нееля – Брауна и коэффициентов D и A провести оценку критического диаметра монодоменного состояния в зёрнах SFMO ($d_{md}=44,5$ нм) и критического диаметра частиц ($d_{spm}=24,8$ нм), находящихся в суперпарамагнитном состоянии, что подтверждает нахождение части однодоменных наноразмерных частиц в суперпарамагнитном состоянии.

Для расчета констант магнитной анизотропии ($K_s=1,64(3)\times 10^6$ Дж/м³, $K_f=1,61(4)\times 10^4$ Дж/м³) и полей магнитной анизотропии ($H_{sa}=6,12(5)\times 10^7$ А/м, $H_{fa}=1,45(2)\times 10^5$ А/м) суперпарамагнитных и ферримагнитных наночастиц $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, соответственно, проводился анализ полевых значений намагниченности нанопорошка с использованием закона приближения намагниченности к насыщению и функции Ланжевена.

Глава 6 посвящена изучению процессов проводимости во внешнем магнитном поле в композитах $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с диэлектрическими межзёренными прослойками и в «сверхпроводник – ферримагнетик», сформированного из высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и магнетика $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$.

Согласно проведенным исследованиям разработан метод получения плотной керамики $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с диэлектрическими межзёренными прослойками $SrMoO_4$. В результате приготовлены три серии образцов: неотожженная серия (SFMO–I), отожженная при $T = 700$ К и $p(O_2) = 10$ Па в течение 3 ч (SFMO–II) и отожженная при $T = 700$ К и $p(O_2) = 10$ Па в течение 5 ч (SFMO–III). Согласно данным микроструктурного и рентгенофазового (РФА) анализов в образцах SFMO–II и SFMO–III обнаружена диэлектрическая фаза $SrMoO_4$, при этом если в SFMO–II она представляет собой вкрапления на поверхности зёрен, то в SFMO–III формируется плотная оболочка $SrMoO_4$ вокруг зёрен [16, 17, 55]. Установлено, что температурная зависимость $\rho(T)$ образцов SFMO I–III, полученная при различных временах отжига, проявляет различные характеры поведения [22–24, 37–39, 85, 98, 105–109]. Зависимости $\rho(T)$ для SFMO–I и SFMO–II приведены на рисунках 18 и 19.

Выражение для удельного электросопротивления в интервале температур 4,2–300 К записывали в рамках гетерогенной модели проводимости:

$$\rho(T) = 1 / (\sigma_0 + A_{cr}T^{1/2}) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n T^n$$

В формуле первое слагаемое описывает низкотемпературное электросопротивление, а второе слагаемое характеризует «металлическое» электросопротивление, обусловленное набором различных механизмов рассеяния. В этом случае в соответствии с первым слагаемым уравнения в области $T < T_{min}$ доминирующий механизм определяется процессами слабой

локализации электронов при их рассеянии на примесных атомах [32, 55, 76, 88–90, 120]. В высокотемпературной области $T > T_{\min(I,II)}$ изменение зависимости $\rho(T)$ в основном определяется упругим рассеянием носителей заряда на магнонах, фононах, магнитных антиструктурных (Mo_{Fe} , Fe_{Mo}) и других кристаллических дефектах.

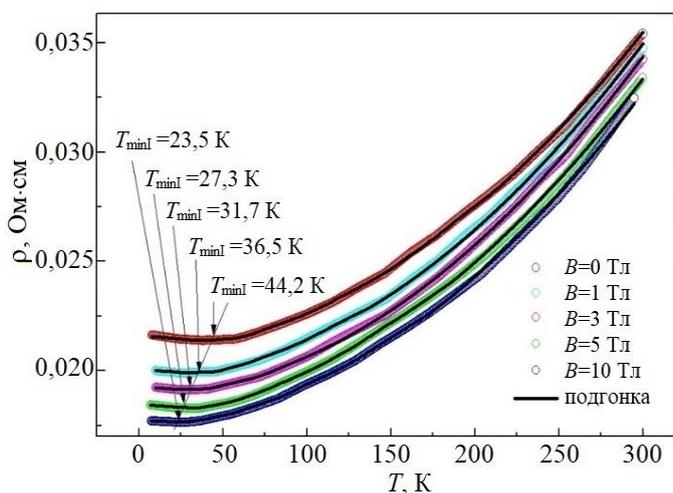


Рисунок 18 – Температурная зависимость удельного электросопротивления образца SFMO–I

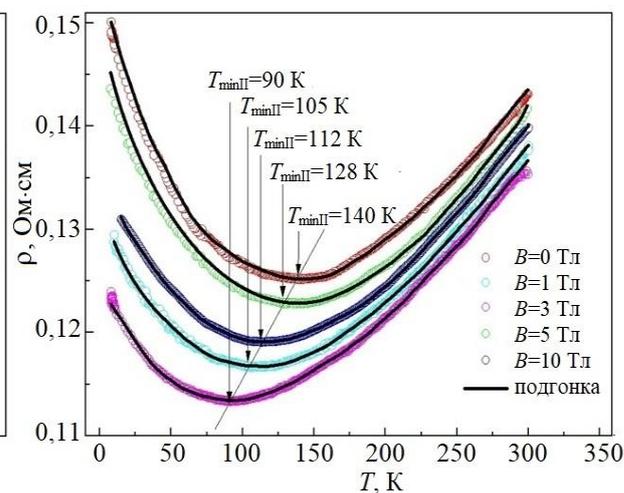


Рисунок 19 – Температурная зависимость удельного электросопротивления образца SFMO–II

Температурные зависимости удельного электросопротивления SFMO–III с диэлектрическими прослойками имеют хорошо выраженный полупроводниковый характер проводимости во всем диапазоне внешних магнитных полей (0–10 Тл) и температур (4,2–300 К) (рисунок 20). Эта зависимость во всем интервале температур лучше всего описывается моделью флуктуационно–индуцированного туннелирования (ФИТ). При повышении температуры увеличивается концентрация электронов с более высокой энергией, в результате чего вероятность туннелирования возрастает. На основании модели ФИТ оценена высота потенциального барьера $V_0 \sim 20$ МэВ и определена ширина барьера $w = 4,24$ нм. При изучении влияния диэлектрических оболочек на величину магнитосопротивления (MC), имеющего туннельную природу, установлено, что при $B = 10$ Тл и $T = 10$ К для SFMO–I, $MC = -21,2\%$, для SFMO–II $MC = -26,2\%$, а в SFMO–III наблюдается наибольшее значение $-47,1\%$ (рисунок 21) [3, 52, 55, 56, 125–128]. Согласно модели Слончевского магниторезистивный эффект обусловлен тем, что при протекании спин–поляризованного тока вероятность туннелирования электронов между зернами $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ зависит от взаимной ориентации их магнитных моментов [3, 55, 56, 125–128]. Обменное взаимодействие между соседними зернами приведет к

магнитному взаимодействию дальнего порядка и, соответственно, к сохранению ориентации спина электрона при туннелировании между зернами.

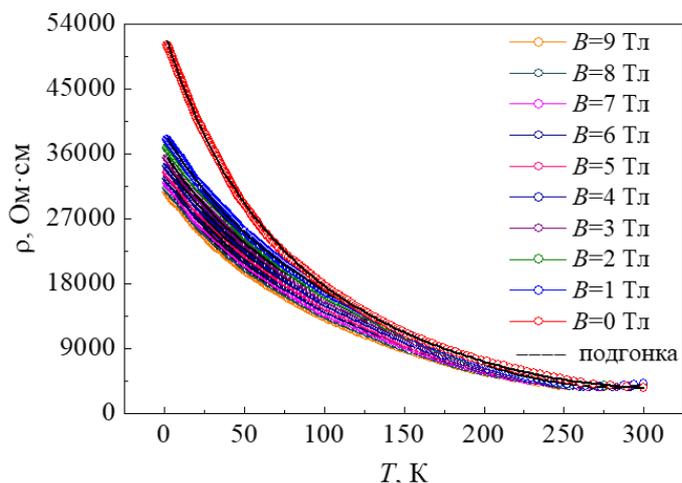


Рисунок 20 – Температурная зависимость удельного сопротивления образца SFMO–III

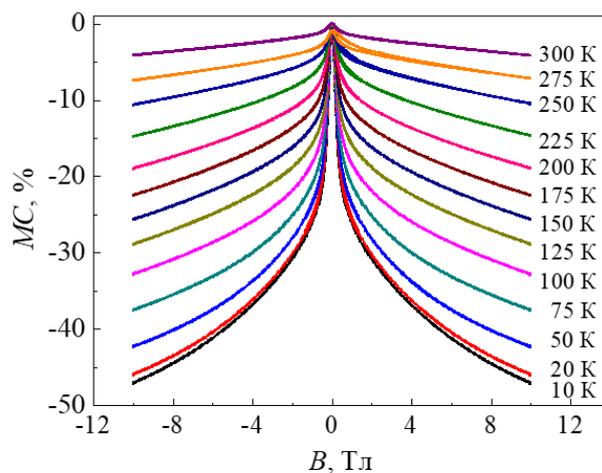


Рисунок 21 – Полевые зависимости магнитосопротивления образца SFMO–III

Для получения композитов $(1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + x\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, где $x=0,05, 0,3$ и $0,6$, с распределением частиц магнетика на межзеренных границах сверхпроводника использовался порошок купрата иттрия – бария со средним диаметром зерен ~ 20 мкм и наноразмерный порошок ферромолибдата стронция со средним диаметром зерен ~ 80 нм [27, 72, 95]. Использование высокого давления ($p = 4$ ГПа при $T=800$ К в течение 1 мин) позволило получить композиты высокой плотности. При изучении электротранспортных характеристик композитов установлено, что в температурном интервале $T_c^1 - 300$ К, где T_c^1 – температура начала перехода в сверхпроводящее состояние, композиты проявляют полупроводниковый тип проводимости, а при температурах ниже T_c^1 начинает реализовываться переход в сверхпроводящее состояние. При этом в зависимости от соотношения магнитной и сверхпроводящей фаз такой переход не является одностадийным (рисунок 22).

Проявление отрицательного магнитосопротивления при $T > T_c^1$ обусловлено ролью ферромолибдата стронция в композите. При $T < T_c^1$ доминирующий положительный магниторезистивный эффект, достигающий величины $MC \sim 5700\%$ в магнитном поле 10 Тл при $T = 5$ К, связан с нарушением фазовой когерентности между сверхпроводящими гранулами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, что понижает температуру плавления решетки абрикосовских вихрей и приводит их в движение без пиннингования на межзеренных границах [28, 72, 95] (рисунок 23).

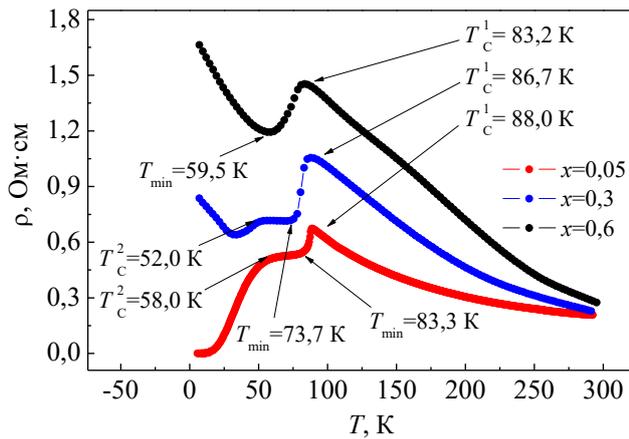


Рисунок 22 – Температурные зависимости электросопротивления композитов $(1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + x\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, где $x = 0,05, 0,3$ и $0,6$

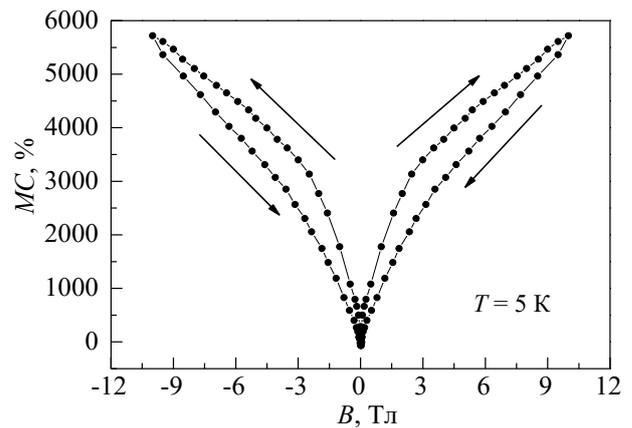


Рисунок 23 – Полевые зависимости магнитосопротивления композита $0,95\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + 0,05\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Изучение фазовых превращений, кинетики и механизма кристаллизации при выращивании однофазного соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в системе $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + x\text{CuO}$ ($0 < x < 3$) указало на необходимость использования многоступенчатых режимов охлаждения для синтеза монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [1, 2, 6, 7, 81]. Установлено, что наибольший объем $V = 50 \text{ мм}^3$ имели монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, охлажденные в температурной области 1260–1240 К со скоростью 0,5 град/ч, а в интервале $T = 1240 - 1210 \text{ К}$ – со скоростью 1,2 град/ч [129 – 131]. Оценка степени совершенства по ширине кривых качания (w) на полувысоте рентгеновского рефлекса (006) показала, что величина $w = 0,36$ град, что указывает на синтез монокристаллов высокой степени структурного совершенства [10, 57, 82].

2. Обоснована необходимость этапности режимов газотермического воздействия, позволившая повысить критические токи сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, до $J_c = 2,59 \times 10^4 \text{ А/см}^2$. Установлено, что увеличение значений T_c согласуется с уменьшениями параметра проводимости σ_c/σ_{ab} , что указывает на перераспределение электронной плотности между структурно-неоднородными плоскостями Cu_2O_2 и Cu_1O_x за счет формирования длинноцепочечного упорядочения кислорода вдоль оси (O_y) и устранения кислородных дефектов в квадратных сетках плоскостей Cu_2O_2 [1, 2, 4, 5, 58, 59, 82, 83]. В итоге показано, что при отжигах в интервале температур 823–673 К и $p\text{O}_2 = 5 \times 10^5 \text{ Па}$ величина T_c возрастает до максимальных значений 92,4 К при уменьшении ширины перехода

до $\Delta T = 0,5$ К, а критические плотности тока достигают $J_c = 6,68 \times 10^5$ А/см² [1, 2, 9, 48, 51, 100].

3. При исследовании фазовых превращений при формировании однофазного порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, синтезированного из смеси исходных реагентов MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 , из прекурсоров SrFeO_3 и SrMoO_4 , а также с использованием цитрат-гель метода синтеза в системе $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O--}(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ обнаружено, что доминирующей является адсорбционно-химическая стадия, протекающая через ряд последовательно-параллельных химических реакций [2, 3, 11, 15, 19–21, 29–31, 33, 34, 43, 44, 46, 64, 66, 67, 74, 75, 86, 91, 94, 96]. Использование прекурсоров позволило синтезировать соединение $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, в котором формируется сверхструктурное упорядочение катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} ($P = 87\%$) [21, 43, 46, 65, 84, 132–135]. Выявлен механизм десорбции кислорода, связанный с повышением концентрации одиночных вакансий, после чего активируется процесс упорядочения с образованием ассоциатов кислородных вакансий [8, 35, 36, 40, 41, 47, 50, 77, 110, 114–116, 119]. Расчет энергии активации десорбции кислорода E_a показал, что первоначально значение E_a составляет 76,7 кДж/моль, а по мере увеличения концентрации вакансий увеличивается до $E_a = 156,3$ кДж/моль при $\delta = 0,06$ [36, 40, 41, 47, 50, 77, 110, 114–116, 119]. По данным мёссбауэровской спектроскопии образование ассоциатов анионных вакансий способствует росту изомерного сдвига δ_S до 0,7 мм/с и формированию промежуточного валентного состояния железа $\text{Fe}^{2+/3+}$ [41, 45, 47].

4. Согласно данным нейтронографических исследований наряду с результатами РФА позволили изучить кристаллическую структуру соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Показано, что увеличение концентрации кислородных вакансий δ приводит к росту длин химических связей Fe–O1, Fe–O2, Mo–O1 и Mo–O2, и, соответственно, к повышению a и c параметров элементарной ячейки [3, 41, 42, 49, 53, 61, 78, 92, 93, 103, 112, 113, 121]. При низких значениях P и δ катионы железа и молибдена имеют смешанную валентность с большей долей катионов Fe^{2+} ($3d^6$) и Mo^{6+} ($4d^0$), а увеличении P и δ приводит к перераспределению электронной плотности с преимущественным образованием катионов железа и молибдена с валентностями Fe^{3+} ($3d^5$) и Mo^{5+} ($4d^1$) [3, 41, 42, 49, 61, 78, 79, 92].

5. Установлено, что образцы, синтезированные цитрат-гель методом с различными значениями pH (SFMO–4, 6 и 9), имеют разную степень сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} и размеры зерен: $P=65\%$, $d \sim 230$ нм для SFMO–4, $P = 59\%$, $d \sim 400$ нм для SFMO–6 и $P = 53\%$, $d \sim 550$ нм для SFMO–9 [3, 18, 29–31, 33, 34, 73, 74, 96]. После комбинированных условий синтеза модифицированным цитрат-гель методом с использованием ультразвукового диспергирования получен наноразмерный порошок

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с максимальной степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена $P = 88 \%$ и средним размером зерен $d_{\text{cp}} = 70,8$ нм [3, 18, 29–31, 108]. На основании данных температурных зависимостей намагниченности для наноразмерных порошков выявлено магнитно–неоднородное состояние: метастабильное суперпарамагнитное состояние при $T < 20$ К и стабильное суперпарамагнитное состояние при $T > 20$ К [12–14, 25–27, 54, 56, 62, 65, 68–73, 80, 97, 99, 101, 102, 104, 111, 117, 118, 121–124, 126].

6. С целью формирования диэлектрических оболочек приготовлено несколько серий образцов: неотожжённая серия (SFMO–I), отожжённая при $T = 700$ К и $p(\text{O}_2) = 10$ Па в течение $t = 3$ ч (SFMO–II) и отожжённая при $T = 700$ К и $p(\text{O}_2) = 10$ Па в течение $t = 5$ ч (SFMO–III) [16, 17, 55]. В образцах SFMO–II, обнаружено появление рефлексов диэлектрической фазы SrMoO_4 , а в образцах SFMO–III SrMoO_4 полностью обволакивает зерна, создавая диэлектрические барьеры на межзеренных границах [22–24, 37–39, 85, 98, 105–109]. Зависимости $\rho(T)$ для SFMO–I и SFMO–II в интервале $T = 30$ –140 К имеют минимумы [60, 63]. Анализ механизмов рассеяния свидетельствует о доминировании слабой локализация электронов проводимости в результате их рассеяния на примесях при $T < T_{\text{min}}$ и рассеянии на фононах и магнонах $T > T_{\text{min}}$. Проводимость SFMO–III, имеет полупроводниковый характер во всем интервале температур, а перенос заряда осуществляется между зернами за счет туннелирования электронов через диэлектрические прослойки SrMoO_4 [32, 55, 76, 87–90, 120].

7. Установлено, что поведение удельного сопротивления образца SFMO–III хорошо описывается моделью флуктуационно–индуцированного туннелирования электронов между зернами через диэлектрические прослойки SrMoO_4 [3, 55, 56, 125–128]. При этом магнитное поле уменьшает высоту потенциального барьера, способствуя росту вероятности туннелирования. Перенос заряда становится спин-зависимым, а наибольшее значение $MC = -47,1 \%$ достигается в поле 10 Тл [3, 52, 55, 56, 125–128].

8. При изучении электротранспортных характеристик композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ установлено, что в температурном интервале T_c^1 –300 К проявляется полупроводниковый тип проводимости, а при температурах ниже T_c^1 начинает реализовываться переход в сверхпроводящее состояние [28, 72, 95]. При этом, в зависимости от соотношения магнитной и сверхпроводящей фаз такой переход не является одностадийным и низкорезистивное состояние наблюдается только для композита $0,95\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + 0,05 \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ [28, 72, 95]. Проявление отрицательного магнитосопротивления при $T > T_c^1$ и имеющего туннельную природу обусловлено вкладом ферромолибдата стронция в композите [3, 28, 32, 72, 95]. При $T < T_c^1$ доминирующий положительный магниторезистивный эффект, достигающий величины $MC \sim 5700 \%$ в магнитном

поле 10 Тл при $T=5$ К для композита $0,95\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + 0,05\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, связан с нарушением фазовой когерентности между сверхпроводящими гранулами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, что понижает температуру плавления решетки абрикосовских вихрей и приводит их в движение без пиннингования на межзеренных связях [28, 72, 95].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Результаты диссертационного исследования были использованы при выполнении следующих проектов: задание № 1.2.1 «Разработать технологическую инструкцию и опытные образцы магнитоуправляемых сенсоров на основе наноразмерных гранулированных и мультислойных структур» научно-технической программы Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» – «Нанотехнология СТ» (№ ГР 20100335 от 24.03.2010); международного проекта 7-й рамочной программы Евросоюза «FP7-PEOPLE-2010-IRSES» (PIRSSES-GA-2011-295273-NANEL) (грантовое соглашение № 295273), а также в международных проектах H2020-MSCA-RISE-2017 (№ 778308, <http://spinmultifilm.myscispot.eu>) и H2020-MSCA-RISE-2018 (№ 823942, <https://hgz.de/ms/funcoat>), выполняемых в рамках программы HORIZON-2020.

Результаты диссертационной работы внедрены в научно-техническую деятельность Центра 9.1 «Электронные технологии и техническая диагностика технологических сред и твердотельных структур» НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники (Акт о практическом использовании результатов научно-исследовательских работ от 28.02.2022), в научно-техническую деятельность Национального университета провинции Чунгбук (Южная Корея) (Акт о практической реализации результатов исследований от 16.02.2022), а также в компании «SMALLMATEK» (Португалия) (Акт о практической реализации результатов исследований от 09.03.2022). Также результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс физического факультета Университета г. Авейру в курсах лекций по дисциплинам «Сенсоры и полупроводники» и «Устройства и полупроводники» (Акт о практической реализации результатов исследований), в учебный процесс кафедры физики Национального университета провинции Чунгбук (Южная Корея) (Акт практического внедрения результатов исследований в учебный процесс от 16.02.2022).

Список публикаций соискателя ученой степени

Опубликованные монографии

1. Гурский, Л.И., Технологии синтеза, фазовые превращения, структура и свойства металлооксидных материалов/ Л.И. Гурский, Н.А. Каланда. – Минск, «Беспринт», 2012. – 260 с.
2. Модифицированные оксидные материалы для микро- и нанoeлектроники, симметрия, физико-химические свойства, технология/ А.Л. Гурский, Л.И. Гурский, С.Е. Демьянов, Н.А. Каланда, Г.В. Крылова, А.В. Петров, Е.В. Телеш, И.Д. Феранчук, М.В. Ярмолич. – Минск, «Беспринт», 2020. – 706 с.

Опубликованная глава в монографии

3. N. Kalanda, M. Yarmolich, S. Demyanov, A. Petrov, V. Garamus, H. Terryn, J. Ustarroz, N.A. Sobolev, Electrophysical properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ceramics with dielectric shells // Springer book "Nanophysics, Nanomaterials, Nanotechnology, Surface Studies, and Applications" (Physics volume), Берлин, Германия, 2019, P. 21 – 40.

Статьи в рецензируемых научных журналах

4. Гурский, Л.И. Анизотропия проводимости и перераспределение зарядовой плотности в слоистых высокотемпературных сверхпроводниках / Л.И. Гурский, Н.А. Каланда // Доклады БГУИР. – 2007. – № 4 (20). – С. 113 – 117.
5. Влияние давления на критическую плотность тока в высокотемпературных сверхпроводниковых композитах / Л.И. Гурский, К.И. Янушкевич, Н.А. Шишонок, И.М. Колесова // Физика и техника высоких давлений. – 2007. – Т.17, № 1 – С. 98 – 103.
6. Особенности кристаллизации купрата иттрия бария в системах $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5\text{--BaCuO}_2\text{--CuO}$ и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5\text{--BaCuO}_2$ / Л.И. Гурский, В.М. Трухан, В.В. Паньков, В.А. Кецко, Н.А. Каланда // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т.9, № 2 – С. 125 – 133.
7. Crystallization features of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in the $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5\text{--BaCuO}_2\text{--CuO}$ and $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5\text{--BaCuO}_2$ systems / L.I. Gurskii, M.A. Kalanda, A.M. Saad, V.M. Truhan, T.V. Haliakevich // Crystal Research and Technology. – 2008. – Vol. 43, No.6 – P. 599 – 605.
8. Influence of oxygen stoichiometry and cation ordering on magnetoresistive properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$ / M. Kalanda, G. Suchanek, A. Saad, S. Demyanov, G. Gerlach // Materials Science Forum. – 2010. – Vol. 636 – 637. – P. 338 – 343.

9. Гурский, Л.И. Неадиабатическая парамагнитная модель псевдощелевого состояния в высокотемпературных купратных сверхпроводниках / Л.И. Гурский, Г.В. Грушевская, Н.А. Каланда // Доклады НАН Беларуси. – 2010. – Т.54, № 2. – С. 55 – 62.
10. Гурский, Л.И. Формирование системы точечных и электронных дефектов в высокотемпературном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Л.И. Гурский, Н.А. Каланда // Доклады БГУИР. – 2011. – № 5 (59). – С. 75 – 82.
11. Особенности фазовых превращений в процессе роста двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов, Н.Н. Крупа, А.В. Петров, И.А. Свито // Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Т. 20, № 2. – Р. 52 – 62.
12. Interplay between phase formation mechanisms and magnetism in the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ metal–oxide compound / N. Kalanda, S. Demyanov, W. Masselink, A. Mogilatenko, M. Chashnikova, N. Sobolev, O. Fedosenko // Crystal Research and Technology. – 2011. – Vol. 46, No. 5. – P. 463 – 469.
13. Каланда, Н.А. Низкотемпературные магнитно-неоднородные состояния в соединении $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов, Л.В. Ковалев // Физика низких температур. – 2011. – Т. 37, № 9/10. – Р. 68 – 71.
14. Демьянов, С.Е. Сенсоры магнитного поля нового поколения / С.Е. Демьянов, Н.А. Каланда, Е.Ю. Канюков // Наука и инновации. – 2012. – № 8 (114). – С. 21 – 23.
15. Charge transfer processes and magnetoresistance in strontium ferromolybdate with dielectric barriers / N.A. Kalanda, L.V. Kovalev, M.L. Zheludkevich, V.M. Haramus, R. Willumeit // Physica Status Solidi (b). – 2013. – Vol. 250, No.4. – P. 825 – 830.
16. Формирование диэлектрических барьеров в ферромолибдате стронция и туннельный магниторезистивный эффект / С.Е. Демьянов, Н.А. Каланда, Л.В. Ковалев, М.В. Авдеев, М.Л. Желудкевич, V.M. Haramus, R. Willumeit // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т.9, №12. – С. 25 – 34.
17. Dielectric barrier formation and tunneling magnetoresistance effect in strontium iron molybdate / S.E.Dem'yanov, N.A.Kalanda, L.V.Kovalev, M.V.Avdeev, M.L.Zheludkevich, V.M.Garamus, R.Willumeit // Technical Physics Letters. – 2013. – Vol.39, No.12. – P.25-34.
18. Double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films prepared by electrophoretic deposition / L.V.Kovalev, M.V.Yarmolich, M.L.Petrova, J.Ustarroz, H.A.Terryn, N. A. Kalanda, M.L. Zheludkevich // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – Vol.6, No.21. – P. 19201–19206.
19. Interplay of superstructural ordering and magnetic properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskite / N.A. Kalanda, L.V. Kovalev, J.C. Waerenborgh,

M.R. Soares, M.L. Zheludkevich, M.V. Yarmolich, N.A. Sobolev // *Science of Advanced Materials*. – 2014. – Vol.6. – P. 1-9.

20. Фазовые превращения при кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ из простых оксидов / Н.А. Каланда, М.В. Ярмолич, А.М. Панасевич, Д.А. Кривченя // *Известия НАН Беларуси (серия физ.–мат. наук)*. – 2015. – № 2. – С.82–85.

21. Последовательность фазовых превращений при кристаллизации материала состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ из прекурсоров / Н.А. Каланда, С.А. Ковалева, Л.С. Лобановский, Л.И. Гурский, М.В. Ярмолич // *Доклады БГУИР*. – 2015. – № 4 (90). – С.116 – 121.

22. Effect of annealing temperature to oxidation state of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite film / D. Handoko, S.-H. Lee, N.A. Kalanda, S.-C. Yu, S.K. Oh, D.-H. Kim, D.S. Yang, A.V. Petrov, M.V. Yarmolich, S.E. Demyanov // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2015. – Vol.51, No.11. - P. 2600604.

23. Магнитные и магнеторезистивные свойства наногетероструктур $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta} - \text{Al}_2\text{O}_3$ / Н.А.Каланда, Г.Г.Горох, М.В.Ярмолич, А.А.Лозовенко, Е.Ю.Канюков // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т.58, №2. – С.341 – 349.

24. Магнетизм в наноразмерных порошках ферромолибдата стронция / М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов, А.Л. Гурский, Л.В. Ковалев, А.И. Галяс // *Доклады БГУИР*. – 2016. – №3 (97). – С.63–68.

25. Magnetic and magnetoresistive properties of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta} - \text{Al}_2\text{O}_3$ nanoheterostructures / N.A. Kalanda, G.G. Gorokh, M.V. Yarmolich, A.A. Lozovenko, E.Yu. Kanyukov // *Phys. Solid State*. – 2016. – Vol.58, No.2. – P.351 – 359.

26. Ярмолич, М.В. Низкотемпературное магнитное упорядочение в наноразмерных зернах $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-d}$ / М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда // *Известия НАН Беларуси (серия физ.–тех. наук)*. – 2016. – № 3. – С.16–20.

27. Kalanda, N.A. Electrical transport properties of a superconductor–ferrimagnet composite in applied magnetic fields / N.A. Kalanda, M.V. Yarmolich, N.A. Sobolev // *Physica Status Solidi B*. – 2016. – Vol. 253, No.11. – P.2154 – 2159.

28. Charge ordering and magnetic properties in nanosized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powders / N. Kalanda, M. Yarmolich, S.E. Demyanov, J. Fedotova, V. Bayev, N.A. Sobolev // *Physica Status Solidi B*. – 2016. – Vol. 253, No.11. – P.2160 – 2167.

29. Magnetoresistive effect in nanosized strontium ferromolybdate with dielectric interlayers / M.V. Yarmolich, N.A. Kalanda, I.A. Svito, A.L. Zheludkevich, N.A. Sobolev // *Modern Electronic Materials*. – 2016. – Vol. 2, No. 4. – P. 106 – 111.

30. Influence of synthesis conditions on microstructure and phase transformations of annealed $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-x}$ nanopowders formed by the citrate-gel method / M.Yarmolich, N.Kalanda, S.Demyanov, H. Terryn, J. Ustarroz, M.Silibin,

G.Gorokh // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2016. – V305. – № 7. – P. 1202 – 1207.

31. Синтез и исследование нанопорошков ферромolibдата стронция с высокой степенью сверхструктурного упорядочения для спинтроники / М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов, М.В. Силибин, Г.Г. Горох // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2016. – № 2–3. – С. 41 – 48.

32. Магниторезистивный эффект в наноразмерном ферромolibдате стронция с диэлектрическими прослойками / М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда, И.А. Свито, А.Л. Желудкевич, Н.А. Соболев // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2016. – Т.19, № 3. – С. 149 – 155.

33. Последовательность фазовых превращений и магнитно-неоднородное состояние в наноразмерном $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда, А.А. Яремченко, С.А. Гаврилов, А.А. Дронов, М.В. Силибин // Неорганические материалы. – 2017. – Т.53, №1. – С.1–7.

34. Фазовые превращения и магнитное состояние в наноразмерном металлооксидном соединении $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Н.Н. Крупа, Н.А. Каланда, М.В. Ярмолич, С.Е. Демьянов, М.В. Силибин, И.В. Шарай // Металлофизика и новейшие технологии. – 2017. – Т.39, №1. – С.11 – 32.

35. Взаимосвязь между кислородной нестехиометрией и сверхструктурным упорядочением Fe/Mo в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Л.И. Гурский, Н.А. Каланда, М.В. Ярмолич, В.А. Турченко, В.А. Чумак, А.В. Петров, А.Л. Желудкевич // Доклады БГУИР. – 2017. – № 8 (110). – С. 54 – 59.

36. Kalanda, N.A. Thermally stimulated oxygen desorption in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / N.A. Kalanda // Modern Electronic Materials. – 2018. – Vol. 4, No.1. – P. 1 – 5.

37. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ nanosized compound with dielectric sheaths for magnetically sensitive spintronic devices / N. Kalanda, D.-H. Kim, S. Demyanov, S.-C. Yu, M. Yarmolich, A. Petrov, S.K. Oh // Current Applied Physics. – 2018. – V.18, № 1. – P.27 – 33.

38. Characteristic features of the magnetoresistance in the ferrimagnetic ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$) – dielectric (SrMoO_4) nanocomposite / S. Demyanov, N. Kalanda, M. Yarmolich, A. Petrov, S.-H. Lee, S.-C. Yu, S.K. Oh, D.-H. Kim // AIP Advances. – 2018. – Vol.8. – P. 055919-1-7.

39. Charge transfer mechanisms in strontium ferromolybdate with tunneling barriers / N. Kalanda, M. Yarmolich, S. Teichert, A. Bohmann, A. Petrov, D. Moog, S. Mathur // Journal of Materials Science. – 2018. – Vol.53, No.9. – P. 8347 – 8354.

40. Каланда, Н.А. Термостимулированная десорбция кислорода в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Н.А. Каланда // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2018. – Т.21, №1. – С. 48 – 53.

41. The role of the Fe/Mo cations ordering degree and oxygen nonstoichiometry on the formation of the crystalline and magnetic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / N.A. Kalanda, V.A. Turchenko, S.E. Demyanov, M.V. Yarmolich, M. Balasiou, N. Lupu, S.I. Tyutyunnikov, N.A. Sobolev // *Physica Status Solidi B*. – 2019. – Vol. 256, No. 5. – P. 1800278.
42. Small-angle neutron scattering and magnetically heterogeneous state in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / N.A. Kalanda, V.M. Garamus, M.V. Avdeev, M.L. Zheludkevich, M.V. Yarmolich, M.V. Serdechnova, D.C.F. Wieland, A.V. Petrov, A.L. Zhaludkevich, N.A. Sobolev // *Physica Status Solidi B*. – 2019. – Vol. 256, No. 5. – P. 1800428.
43. Фазовые превращения при кристаллизации твердого раствора стронций–замещенного двойного перовскита / А.Л. Гурский, Н.А. Каланда, М.В. Ярмолич, И.А. Бобриков, С.В. Сумников, А.В. Петров // Доклады БГУИР. – 2019. – № 7–8 (126). – С. 73 – 80.
44. Challenges in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ thin film deposition / G.Suchaneck, N.Kalanda, E.Artsiukh, G.Gerlach // *Physica Status Solidi B*. – 2020. – Vol. 257, No. 3. – P. 1900312.
45. The influence of cation ordering and oxygen nonstoichiometry on magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-x}$ around Curie temperature / N. Kalanda, M. Yarmolich, A. Petrov, I. Raevski, S. Kubrin, S. Raevskaya, I. Bobrikov, A. Lazavenka, D.-H. Kim // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Vol. 500. – P. 166386.
46. Degree of phase transformations in the conditions of polythermal synthesis of $\text{SrBaFeMoO}_{6-\delta}$ / N. Kalanda, M. Yarmolich, M. Kutuzau, A.Gurskii, M. do Rosário Teixeira Soares, M. Andrulevicius, B. Abakevičienė, S. Tamulevičius // *Vacuum*. – 2020. – Vol. 174. – P.109196.
47. Valence state of iron and molybdenum cations under conditions of anionic deficiency in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / N. Kalanda, M. Yarmolich, D.-H. Kim, D. Baltrūnas, K. Mažeika, S. Tamulevičius, M. Andrulevičius, N.A. Sobolev // *Physica Status Solidi B*. – 2020. – Vol. 257, No. 3. – P. 1900387.
48. Kalanda, N.A. Electrical conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals under conditions of anionic ordering in $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ layers / N.A. Kalanda // *Modern Electronic Materials*. – 2020. – Vol.6, No.2. – P. 53 – 57.
49. Малоугловое рассеяние нейтронов на образцах $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с разной степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo / Л.И. Гурский, Н.А. Каланда, М.В. Ярмолич, И.А. Бобриков, А.Л. Желудкевич, П.Н. Киреев, Д.А. Кривченя // Доклады БГУИР. – 2020. – Т.18, № 2. – С. 5 – 13.
50. Сравнительный анализ изменения кислородной нестехиометрии и сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo в ферромолибдате стронция / Л.И. Гурский, Н.А. Каланда, М.В. Ярмолич, А.В. Петров, Д.А. Голосов, М.В.

Киросирова, О.В. Игнатенко, А.Л. Желудкевич // Доклады БГУИР. – 2021. – Т.19, № 2. – С. 14 – 21.

51. Каланда, Н.А. Электропроводность монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в условиях анионного упорядочения в слоях $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ / Н.А. Каланда // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2020. – Т.23, № 1. – С. 71 – 77.

52. Tunneling conduction mechanisms in strontium ferromolybdate ceramics with strontium molybdate dielectric intergrain barriers / G. Suchanek, N. Kalanda, E. Artiukh, M. Yarmolich, N.A. Sobolev // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 860. – P. 158526.

53. Interrelation among superstructural ordering, oxygen non-stoichiometry, and lattice strain of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ materials / N. Kalanda, I. Bobrikov, M. Yarmolich, V. Kuts, L. Huang, C. Hwang, D.-H. Kim // Journal of Materials Science. – 2021. – Vol.56. – P. 11698 – 11710.

54. Magnetization of magnetically inhomogeneous $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanoparticles / G. Suchanek, N. Kalanda, M. Yarmolich, E. Artiukh, G. Gerlach, N.A. Sobolev // Electronic Materials. – 2022. – Vol.3. – P. 82 – 92.

55. Strontium ferromolybdate-based magnetic tunnel junctions / G. Suchanek, E. Artiukh, N.A. Sobolev, E. Telesh, N. Kalanda, D.A. Kiselev, T.S. Ilina, G. Gerlach // Applied Sciences. – 2022. – Vol.12. – P.2717.

56. Superparamagnetism and ferrimagnetism in the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanoscale powder / N.Kalanda, M.Yarmolich, A.Burko, A.Temirov, A.Kislyuk, S.Demyanov, K.Lenz, J.Lindner, D.-H.Kim // Ceramics International. – 2022. – Vol.48, No.16. – P. 23931-23937.

Статьи в сборниках трудов и материалов научных конференций

57. Радиационно-стимулированная диффузия кислорода в плотном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Л.И. Гурский, Н.А. Каланда, В.М. Трухан, Н.Ф. Курилович // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: матер. III Междунар. научно-техн. конф., Новополоцк, 26 – 28 мая 2004 / Полоцкий государственный университет. – Новополоцк, 2004. – С. 10 – 16.

58. Гурский, Л.И. Влияние структурных неоднородностей вблизи границ зерен на значения критических плотностей тока сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученного методом диффузионных пар / Л.И. Гурский, Н.А. Каланда, В.М. Трухан // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: матер. III Междунар. Научно-техн. конф., Новополоцк, 26 – 28 мая 2004 / Полоцкий государственный университет. – Новополоцк, 2004. – С. 16 – 20.

59. Гурский, Л.И. Критические плотности тока в слабосвязанных сверхпроводящих композитах / Л.И. Гурский, Н.А. Каланда // Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники: матер. Десятой Международной научной конференции и школы – семинара, Таганрог, 4 – 6 мая 2006 / Южный федеральный университет. – Таганрог, С. 115 – 119.

60. Катионное упорядочение и электрофизические свойства $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$ / Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов, К.И. Янушкевич, Л.С. Лобановский, А.В. Петров, И.А. Свито, А.А. Павленко // Материалы и структуры современной электроники: сб. материалов Международной научной конференции, Минск, 26 – 29 сентября 2008 / Белорусский государственный университет. – Минск, 2008. – С. 105 – 109.

61. Structure and magnetic properties of nanosized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$ / М.А. Kalanda, L.S. Lobanovsky, L.I. Gurskii, E.V. Telesh, D.A. Kotov, A. Saad, B. Adolphi, M. Plötner // «Nanomeeting–2009» («Physics, Chemistry and Application of Nanostructures»): proceed. International Conference, Minsk, 26 – 29 May 2009 / Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics. – Minsk, 2009. – P. 248 – 251.

62. Магнитно-неоднородное состояние в металлооксидном соединении $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов, Н.Н. Крупа, А.В. Петров, И.В. Лежненко // СВЧ–техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2008): матер. 20-й Международной Крымской конференции, Севастополь, 13 – 17 сентября 2010 / Севастопольский национальный технический университет. – Севастополь, 2010. – С. 827 – 829.

63. Magnetic and magnetoresistive properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanosized films / N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, L.V. Kovalev, L.I. Gurskii, E.V. Telesh, D.A. Kotov, V.M. Garamus, R. Willumeit // «Nanomeeting–2011» («Structure, Physics, Chemistry and Application of Nanostructures»): proceed. International Conference, Minsk, 24 – 27 May 2011 / Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics. – Minsk, 2011. – P. 230 – 233.

64. Формирование столбиковых наноструктур на основе ферромолибдата стронция в пористых матрицах анодного оксида алюминия / С.Е. Демьянов, Г.Г. Горох, Н.А. Каланда, А.А. Лозовенко, А.И. Захлебаева, А.В. Петров // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ–2011): матер. V Междунар. науч. конф., Минск, 19 – 21 октября 2011 / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» – Минск, 2011. – С. 104 – 106.

65. Magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ nano– and micro–powders produced by different methods / Е.А. Trusova, K.V. Vokhmintsev, V.P. Korneev, N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, A.V. Petrov, L.V. Kovalev, G.G. Gorokh // «Nanomeeting–2013» («Structure, Physics, Chemistry and Application of Nanostructures»): proceed.

International Conference, Minsk, 28 – 31 May 2013 / Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics. – Minsk, 2013. – P. 550 – 553.

66. Ковалев, Л.В. Последовательность фазовых превращений при кристаллизации твердого раствора $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Л.В. Ковалев, Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов // Актуальные проблемы физики твердого тела: матер. VI Междунар. науч. конф., Минск, 15 – 18 октября 2013 / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» – Минск, 2013. – С. 301 – 303.

67. Ковалев, Л.В. Исследование кинетических параметров при кристаллизации твердого раствора $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Л.В. Ковалев, Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ–2013): матер. VI Междунар. науч. конф., Минск, 15 – 18 октября 2013 / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» – Минск, 2013. – С. 304 – 306.

68. Ярмолич М.В., Магнитно-неоднородное состояние в двойном перовските $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / М.В.Ярмолич, Н.А. Каланда, Л.В. Ковалев // Актуальные вопросы теоретической физики, физики конденсированных сред и астрофизики: матер. Междунар. научно–практической конф., Брест, 2–3 октября 2014 / Брестский государственный университет. – Брест, 2014. – С. 119–124.

69. Магнитные характеристики соединений $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и их анализ с учетом данных по низкотемпературной теплоемкости / А.В. Петров, А.В. Блохин, Н.А. Каланда, Л.В. Ковалев // Материалы и структуры современной электроники: матер. Междунар. научн. конф., Минск, 8 – 9 октября 2014 / Белорусский государственный университет. – Минск, 2014. – С. 216–219.

70. Magnetic properties in the nanosized $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskite / М. Yarmolich, М. Kalanda, L. Lobanovskiy, О. Ignatenko, S. Leonchik // Modern Applications of Nanotechnologies, Belarus – Iran: proceed. 2nd International Conference, Minsk, 6–8 May 2015 / SSPA «Scientific–Practical Materials Research Center of the NAS of Belarus». – Minsk, 2015. – P. P076–1–3.

71. Нанопористые гетероструктуры $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\text{–Al}_2\text{O}_3$: получение и свойства / Н.А. Каланда, Г.Г. Горох, М.В. Ярмолич, А.В. Лозовенко, А.В. Петров // СВЧ–техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2015): матер. 25–й Международной Крымской конференции, Севастополь, 6 – 12 сентября 2015/Севастопольский национальный технический университет. – Севастополь, 2015. – С. 766–768.

72. Гурский, Л.И., Каланда, Н.А., Соболев Н.А., Ярмолич, М.В. Электротранспортные свойства композита сверхпроводник–ферритмагнетик во внешнем магнитном поле /Л.И. Гурский [и др.]//Труды II Российско-белорусской научно-технической конференции «Элементная база отечественной радиоэлектроники: импортозамещение и применение» им. О.В. Лосева, Нижний

Новгород, Россия, 17-19 ноября 2015г./ Нижний Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2015. - С.245-249.

73. Ярмолич, М.В. Зарядовое упорядочение в соединении $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, синтезированным цитрат–гель методом / М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда // Прилож. к журналу «Известия НАН Беларуси» в 5 ч. (серии физ.–тех. и физ.–мат. наук); Молодежь в науке – 2015: матер. Междунар. науч. конф., Минск, 01 – 04 декабря 2015 г. / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» – Минск, 2016. – С.80 – 84.

74. Синтез наноразмерного порошка $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ и его ультразвуковая диспергация / А.В. Петров, М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда, С.А. Ковалева, Т.Г. Шутова, М.В. Шуба // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ–2016): матер. VII Междунар. науч. конф., Минск, 21–25 ноября 2016 / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» – Минск, 2016. – С. 214 – 217.

75. Микроструктура, состав и свойства нанокompозитов Sr_2FeMoO_{6-d} , сформированных золь–гель методом в матрицах Al_2O_3 / М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда, А.И. Захлебаева, Г.Г. Горох // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ–2016): матер. VII Междунар. науч. конф., Минск, 21 – 25 ноября 2016 / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» – Минск, 2016. – С.140 – 142.

76. Mechanism of charge transport in $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ ceramics with intergrain dielectric sheaths / M.V. Yarmolich, N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, A.V. Petrov, S.-C. Yu, S.K. Oh, D.-H. Kim // «Nanomeeting–2017» («Structure, Physics, Chemistry and Application of Nanostructures»): proceed. International Conference, Minsk, 30 May – 2 June, 2017, / Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics. – Minsk, 2017. – P. 42 – 45.

77. Влияние термостимулированной десорбции кислорода на валентное состояние катионов железа в $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ / Н.А. Каланда, М.В. Ярмолич, Д. Балтрунас, К. Мажейка, Л.И. Гурский, Д.А. Кривченя // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ–2018): матер. VIII Междунар. науч. конф., Минск, 24–28 сентября 2018 / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» – Минск, 2018. – С. 171 – 173.

78. Малоугловое рассеяние нейтронов и магнитно–неоднородное состояние в $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ / Н.А. Каланда, М.В. Ярмолич, В.М. Гарамус, С.И. Тютюнников, А.В. Петров // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ–2018): матер. VIII Межд. науч. конф., Минск, 24–28 сентября 2018 / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» – Минск, 2018. – С. 98 – 100.

79. Ферромагнитный резонанс в порошках ферромолибдата стронция / С.Е. Демьянов, Е.А. Артюх, М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда, Н.А. Соболев // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ–2018): матер. VIII Междунар.

науч. конф., Минск, 24–28 сентября 2018 / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» – Минск, 2018. – С. 88 – 91.

80. Демьянов, С.Е. Магнитные состояния в соединении $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ с наноразмерными зернами / С.Е. Демьянов, Н.А. Каланда, М.В. Ярмолич // Перспективные материалы и технологии (ПМТ–2021): матер. Международного симпозиума, Минск, 23 – 27 августа 2021 / ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси». – Минск, 2021. – С. 53 – 56.

Тезисы докладов на научных конференциях

81. Гурский, Л.И. Изучение скорости роста сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в системах $(\text{BaCuO}_2+x\text{CuO})/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$, $\text{BaCuO}_2/\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ / Л.И. Гурский, Н.А. Каланда // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ–2003): матер. Междунар. науч. конф., Минск, 01 – 04 октября 2003 / Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси. – Минск, 2003. – С. 219.

82. Влияние облучения гамма–квантами на транспортные свойства плотного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Л.И. Гурский, Н.А. Каланда, В.В. Паньков, Н.Ф. Курилович // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ–2003): матер. Междунар. науч. конф., Минск, 01 – 04 октября 2003 / Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси. – Минск, 2003. – С. 220.

83. Гурский, Л.И. Кластерное упорядочение кислорода в монокристаллических структурах $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Л.И. Гурский, Н.А. Каланда // Национальная конференция по росту кристаллов: матер. XI–й конф., Москва, 13 – 17 декабря 2004 / Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова. – Москва, 2004. – С. 510.

84. Кристаллическая структура и магнитные свойства $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, синтезированного из сложных оксидов SrMoO_4 и SrFeO_3 / Н.А. Каланда, Н.Н. Крупа, К.И. Янушкевич, Л.С. Лобановский, И.В. Лежненко, А.А. Павленко // СВЧ–техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо’2008): матер. 18–й Международной Крымской конференции, Севастополь, 8 – 12 сентября 2008 / Севастопольский национальный технический университет. – Севастополь, 2008. – С. 573 – 574. гл.3

85. The influence of oxygen stoichiometry and cation ordering on magnetoresistive properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$ / N. Kalanda, G. Suchanek, A. Saad, A. Petrov, S.E. Demyanov, G. Gerlach, I. Svito // MATERIALS–2009: proceed. International Materials Symposium, Lisbon, 5 – 8 April 2009 / Instituto Superior Técnico. – Lisbon, 2009. – P. 52. гл.3, 4

86. Kalanda, N.A. The influence of initial reagents on kinetics of crystallization of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, A.V. Petrov // Computational heat and mass transfer: proceed. 7th International Conf., Istanbul, 18 – 22 July, 2011 / Yeditepe Universitesi. – Istanbul, 2011. – P.75.

87. Электротранспортные свойства гетероструктуры $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ во внешнем магнитном поле / Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов, Н.Н. Крупа, А.В. Петров, Л.В. Ковалёв, П.Н. Киреев // Перспективные материалы, покрытия и технологии. Предельные состояния элементов конструкций: матер. Международной научно–технич. конф., Севастополь, 22 – 26 августа 2011 / Севастопольский национальный технический университет. – Севастополь, 2011. – С. 37.

88. Devices based on magnetic tunnel junctions of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ complex oxides for spintronic applications / S.E. Demyanov, N.A. Kalanda, L.V. Kovalev // Modern Applications of Nanotechnologies, Belarus – Iran: proceed. International Conference, Minsk, 27 – 29 June 2012 / SSPA «Scientific–Practical Materials Research Center of the NAS of Belarus». – Minsk, 2012. – P.37.

89. Effect of synthesis conditions on magnetic and magnetoresistive characteristics of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.8}$ oxide / N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, L.V. Kovalev, E.Yu. Kaniukov, N.A. Sobolev, J.C. Waerenborgh // E–MRS 2012 Fall Meeting: proceed. International Conference, Warsaw, 17 – 21 September 2012 / Warsaw University of Technology. – Warsaw, 2012. – P. 38.

90. Magnetic tunnel junctions in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}/\text{dielectric}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ structure / N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, L.V. Kovalev, N.A. Sobolev, V.M. Haramus, R. Willumeit // E–MRS 2012 Fall Meeting: proceed. International Conference, Warsaw, 17 – 21 September 2012 / Warsaw University of Technology. – Warsaw, 2012. – P. 46.

91. Сравнение морфологии высокодисперсных порошков $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, полученных твердофазным и золь-гель методами / Е.А. Трусова, Н.А. Каланда, К.В. Вохминцев, А.В. Петров, Л.В. Ковалев // НАНО–2013: матер. V Всероссийской конф. по наноматериалам, Звенигород, 23 – 27 сентября 2013 / Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова. – Москва, 2013. – С. 59.

92. Ярмолич, М.В. Влияние условий синтеза на микроструктуру и размерность зерен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда // Физика наноструктурированных и кристаллических материалов: матер. Третьей школы молодых ученых, Нижний Новгород, 5–17 мая 2014 / Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского. – Нижний Новгород, 2014. – С. 56–57.

93. Turchenko, V. Crystal structure and magnetic properties of double perovskites / V. Turchenko, N.A. Kalanda, L.V. Kovalev // Нанотехнологии и наноматериалы: матер. Международн. научно–практической конф., Львов, 27 – 30 августа 2014 / Львовский национальный университет им. Ивана Франко. – Львов, 2014. – С. 93.

94. Synthesis, magnetic and magnetoresistive properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ films / N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, M.V. Yarmolich, N.A. Sobolev, S.K. Oh, S.C. Yu, D.H. Kim // 13th European Vacuum Conference & 9th Iberian Vacuum Meeting & 7th European Topical Conference on Hard Coatings: proceed. International Conference, Aveiro, 8 – 12 September 2014 / University of Aveiro. – Aveiro, 2014. – P.192.

95. Kalanda, N.A. Electrical transport properties of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ / $x\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ composite in applied magnetic fields / N.A. Kalanda, M.V. Yarmolich, N.A. Sobolev // 13th European Vacuum Conference & 9th Iberian Vacuum Meeting & 7th European Topical Conference on Hard Coatings: proceed. International Conference, Aveiro, 8 – 12 September 2014 / University of Aveiro. – Aveiro, 2014. – P.195.

96. Ярмолич, М.В. Кинетика кристаллизации наноразмерных порошков $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда, С.А. Ковалева // Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь–Россия–Украина (НАНО–2014): матер. IV Междунар. науч. конф., Минск, 7 – 10 октября, 2014 / ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению». – С. 337–338.

97. Inhomogeneous magnetic state in the nanosize $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ prepared by citrate–gel method / M. Yarmolich, N. Kalanda, J. Ustarroz, H. Terryn // Open Readings 2015: proceed. 58–th Scientific Conf. for Students of Physics and Natural Sciences, Vilnius, 24–27 March 2015 / Vilnius University. – Vilnius, 2015. – P.237.

98. Effect of annealing to oxidation state of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite / D. Handoko, S.-C. Yu, S.K. Oh, D.-H. Kim, D.S. Yang, S. Demyanov, N.A. Kalanda, A. Petrov, M.V. Yarmolich, L.V. Kovalev // Advances in Functional Materials – 2015 (AFM–2015): proceed. International Conference, New York, 29 June – 3 July 2015 / Stony Brook University. – New York, 2015. – P.72.

99. Yarmolich, M.V. Magnetic state of nanosize $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / M.V. Yarmolich, N.A. Kalanda, N.A. Sobolev // Polish Ceramic Society: proceed. of the X–th Conf., Zakopane, 17–20 September 2015 / Institute of Physics PAS. – Warsaw, 2015. – P. 61.

100. Yarmolich, M.V. Electrical conduction in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals under the conditions of anionic ordering in the $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ layers / M.V. Yarmolich, N.A. Kalanda, N.A. Sobolev // Polish Ceramic Society: proceed. of the X–th Conf., Zakopane, 17–20 September 2015 / Institute of Physics PAS. – Warsaw, 2015. – P. 60.

101. Ярмолич, М.В. Низкотемпературное магнитное упорядочение в наноразмерном $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда, А.В. Петров // СВЧ–техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2015): матер. 25-й Международной научно–технич. конф., Севастополь, 6–12 сентября 2015 / Севастопольский государственный университет. – Севастополь, 2015. – С. 769–770.

102. Зарядовое упорядочение и магнитные свойства в наноразмерных порошках $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / М.В. Ярмолич, Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов, В.А. Турченко // 50–я школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС–2016): матер. конф., Санкт-Петербург, 14 – 19 марта 2016 / НИЦ «Курчатовский институт». – Гатчина, 2016. – С. 164.

103. Особенности кристаллической и магнитной структуры двойных перовскитов в широком интервале температур / М.В. Ярмолич, В.А. Турченко, Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов, В.Г. Симкин, А.М. Балагуров // 50–я школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС–2016): матер. конф., Санкт–Петербург, 14 – 19 марта 2016 / НИЦ «Курчатовский институт». – Гатчина, 2016. – С. 54.

104. Magnetic domain behavior of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite / D.T. Quach, S.-H. Lee, S.-C. Yu, S.K. Oh, D.-H. Kim, N.A. Kalanda, A.V. Petrov, M.V. Yarmolich, S.E. Demyanov // Advances in Functional Materials (AFM – 2016): proceed. International Conference, Jeju, 8 – 11 August 2016 / International Convention Center. – Seoul, 2016. – P.154.

105. Magnetoresistive properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanopowders with dielectric sheaths / N. Kalanda, M. Yarmolich, A. Petrov, J. Macutkevicius, J. Banys, N. Sobolev // Advanced Materials and Technologies – 2016 (AMT–2016): proceed. International Conference – school, Palanga, 27–31 August 2016 / Kaunas University of Technology. – Kaunas, 2016. – P.58.

106. Спин-зависимый электроперенос в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с диэлектрическими оболочками на межзеренных границах / Н.А. Каланда, М.В. Ярмолич, С.Е. Демьянов, А.В. Петров, В.А. Турченко, А.М.Балагуров // 51–я школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС–2017): матер. конф., Санкт–Петербург, 11–16 марта 2017 / НИЦ «Курчатовский институт». – Гатчина, 2017. – С. 53.

107. Kalanda, N. Charge transport in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanoceramics with intergrain dielectric sheaths / N. Kalanda, A. Petrov, M. Yarmolich // Advanced Materials Challenges for Health and Alternative Energy Solutions (AMAES–2017): proceed. International Conference, Cologne, 5–7 July 2017 / University of Cologne. – Cologne, 2017. – P.78.

108. Preparation of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanopowder by the citrate-gel technology

and the ultrasound dispersion / A. Petrov, M. Yarmolich, N. Kalanda, J. Macutkevici, J. Banys // *Advanced Materials and Technologies – 2017 (AMT–2017): proceed. International Conference – school, Palanga, 27–31 August 2017 / Kaunas University of Technology.* – Kaunas, 2017. – P. 45.

109. Obtaining and investigations of magnetoresistive characteristics of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanoceramics with dielectric sheaths / N. Kalanda, M. Yarmolich, A. Petrov, D.-H. Kim, S.-C. Yu, S.K. Oh // *Advanced Materials and Technologies – 2017 (AMT–2017): proceed. International Conference – school, Palanga, 27–31 August 2017 / Kaunas University of Technology.* – Kaunas, 2017. – P. 94.

110. The role of oxygen nonstoichiometry and the Fe/Mo cations superstructural ordering in the synthesis of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / M. Yarmolich, N. Kalanda, D. Krivchenya, A. Petrov, A. Zheludkevich, E. Artsiukh // *Fundamental and Applied NanoElectroMagnetics II (FANEM–2018): proceed. International Conference, Minsk, 5–7 июня 2018 / Belarusian State University.* – Minsk, 2018. – P. 45.

111. Low-field magnetoresistance of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ thin films obtained by the spin-coating technique / S.E. Demyanov, N.A. Kalanda, M.V. Yarmolich, E.A. Artyukh, K. Arroub, S. Mathur // *2018 E–MRS Spring Meeting: proceed. International Conference, Strasbourg, 18 – 22 June 2018 / International Convention Centre.* – Strasbourg, 2018. – P. 75.

112. Influence of the Fe/Mo cation ordering and oxygen non–stoichiometry on the structural and magnetic characteristics of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / N.A. Kalanda, M.V. Yarmolich, V.A. Turchenko, S.I. Tyutyunnikov, N.A. Sobolev // *2018 E–MRS Spring Meeting: proceed. International Conference, Strasbourg, 18 – 22 June 2018 / International Convention Centre.* – Strasbourg, 2018. – P. 76.

113. Interplay of structural and electrical properties of Sr–Ba–Fe–Mo–O double perovskites in a wide temperature range / V.A. Turchenko, N.A. Kalanda, M.V. Yarmolich, E.A. Artyukh, S.I. Tyutyunnikov, A.V. Petrov, N.A. Sobolev // *2018 E–MRS Spring Meeting: proceed. International Conference, Strasbourg, 18 – 22 June 2018 / International Convention Centre.* – Strasbourg, 2018. – P. 79.

114. Oxygen nonstoichiometry and valent states of Fe ions in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / A. Petrov, N. Kalanda, M. Yarmolich, D. Baltrunas, K. Mazeika // *Advanced Materials and Technologies – 2018 (AMT–2018): proceed. International Conference – school, Palanga, 27–31 August 2018 / Kaunas University of Technology.* – Kaunas, 2018. – P. 47.

115. Gas sensors based on the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ powder / A. Petrov, M. Yarmolich, N. Kalanda, D. Graf, A. Lepcha // *Advanced Materials and Technologies – 2018 (AMT–2018): proceed. International Conference – school, Palanga, 27–31 August 2018 / Kaunas University of Technology.* – Kaunas, 2018. – P. 84

116. Structure and valent state of iron in strontium ferromolybdate $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ under conditions of the Fe/Mo cations ordering and oxygen nonstoichiometry / N.A. Kalanda, I.A. Bobrikov, M.V. Yarmolich, A.V. Petrov, I.P. Raevskii, N.A. Sobolev // IWAMO 2019 – International Workshop on Advanced Magnetic Oxides: workshop book, Aveiro, 15 – 17 April 2019 / University of Aveiro. – Aveiro, 2019. – P. 42

117. Petrov, A. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ metal-oxide ferrimagnetic as a prospective material for spintronic applications / A. Petrov, N. Kalanda, M. Yarmolich // Advanced Materials and Technologies – 2019 (AMT–2019): proceed. International Conference – school, Palanga, 19 – 23 August 2019 / Kaunas University of Technology. – Kaunas, 2019. – P. 25

118. Ferromagnetic resonance in the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound nanopowders / S.E. Demyanov, N.A. Kalanda, E.A. Artsiukh, N.A. Sobolev, B.M.S. Teixeira, S.-C. Yu, S.K. Oh, D.-H. Kim // Nanotechnology and Materials Science» («Nanotek–2019»): proceed. 9th International Conference, Osaka, Japan, 14 – 16 October 2019 / International Convention Center. – Osaka, 2019. – P. 125

119. Oxygen non–stoichiometry and superstructural ordering of Fe/Mo cations in the strontium ferromolybdate / N. Kalanda, M. Yarmolich, A. Petrov, I. Bobrikov, S. Demyanov, N. Sobolev // Condensed Matter Research at the IBR–2: proceed. International Conference, Dubna, 12 – 16 October 2020 / Joint Institute for Nuclear Research. – Dubna, 2020. – P. 127.

120. Magnetoresistance in $\text{SrMoO}_4\text{--Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ core-shell structures / E. Artsiukh, G. Suchanek, N. Kalanda, M. Yarmolich, G. Gerlach // Electroceramics XVII: proceed. International Conference, Darmstadt, 24 – 28 August 2020 / Darmstadt University of Technology. – Darmstadt, 2020. – P. 138

121. Structure and magnetic properties of polycrystalline $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / D.-H. Kim, J. Kim, E. Artsiukh, S. Demyanov, N. Kalanda, M. Yarmolich, N. Sobolev, B. Teixeira, D. Golosov // International Conference on Advances in Functional Materials: proceed 6th International Conference on Advances in Functional Materials, Jeju, 15–17 February 2021 / International Convention Center. – Seoul, 2021. – P. 94 – 95.

122. Strontium ferromolybdate: thermodynamics and magnetism / D.-H. Kim, J. Kim, A.V. Blokhin, Y.N. Yurkshtovich, S.E. Demyanov, N.A. Kalanda, M.D. Kutuzau, M.V. Yarmolich // International Conference on Advances in Functional Materials: book abstr. of 6th International Conference on Advances in Functional Materials, Jeju, 15–17 February 2021 / International Convention Center. – Seoul, 2021. – P. 300 – 301.

123. Magnetic and galvanomagnetic properties of granular $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / N.A. Kalanda, M.V. Yarmolich, A.V. Petrov, E.A. Artsiukh, N.A. Sobolev // 2021 E–MRS Spring Meeting: book abstr. of Intern. Conf., Strasbourg, 31 May – 4 June 2021 / International Convention Center. – Strasbourg, 2021. – P. 94.

124. Two-phase magnetic state in strontium ferromolybdate nanopowder / N.A. Kalanda, G. Suchanek, E.A. Artsiukh, G. Gerlach // 2021 E–MRS Spring Meeting: book abstr. of Intern. Conf., Strasbourg, 31 May – 4 June 2021 / International Convention Center. – Strasbourg, 2021. – P. 97.

125. Electrotransport characteristics of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ceramics with structurally inhomogeneous grain surfaces / N. Kalanda, S. Demyanov, M. Yarmolich, A. Petrov, N. Sobolev // Actual Problems of Solid State Physics: proceed. IX Intern. Conf., Minsk, 22 – 26 November 2021 / SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus». – Minsk, Belarus. – P.117.

126. Magnetic states in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ nanoscale powder / N. Kalanda, S. Demyanov, M. Yarmolich, A. Petrov, N. Sobolev // Actual Problems of Solid State Physics: proceed. IX Intern. Conf., Minsk, 22 – 26 November 2021 / SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus». – Minsk, Belarus. – P.118.

127. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ – based nanostructures prepared using ultrasound treatment / N. Kalanda, S. Demyanov, M. Yarmolich, A. Petrov, V. Prihodich, N. Sobolev // Actual Problems of Solid State Physics: proceed. IX Intern. Conf., Minsk, 22 – 26 November 2021 / SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus». – Minsk, Belarus. – P.332.

128. Electric transport characteristics of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ceramics with structurally inhomogeneous surfaces / N. Kalanda, S. Demyanov, M. Yarmolich, A. Petrov, N. Sobolev // International Workshop on Advanced Magnetic Oxides: workshop book, Aveiro, 24 – 26 November 2021 / University of Aveiro. – Aveiro, 2021. – P. 25.

Патенты на изобретения

129. Устройство для выращивания крупнодоменной текстуры купрата иттрия-бария: патент ВУ U 4950 / Н.А. Каланда, Л.И. Гурский, А.Н. Чобот, Л.С. Лобановский. – Оpubл. 30.12.2008.

130. Способ выращивания текстурированной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: патент ВУ 11997 / Н.А. Каланда, Л.И. Гурский. – Оpubл. 30.06.2009.

131. Способ выращивания монокристалла купрата иттрия-бария: патент ВУ 12020 / Н.А. Каланда. – Оpubл. 30.06.2009.

132. Способ получения двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$: патент ВУ 13073 / Н.Н. Крупа, Н.А. Каланда. – Оpubл. 30.04.2010.

133. Способ получения двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$: патент UA 92817 / Н.Н. Крупа, Н.А. Каланда. – Оpubл. 10.12.2010.

134. Способ получения мишеней двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$: патент ВУ 16374 / Н.А. Каланда. – Оpubл. 30.10.2012.

135. Способ получения мишени для напыления магниточувствительных структур: патент ВУ 18169 / С.Е. Демьянов, Н.А. Каланда. – Оpubл. 30.04.2014.

РЭЗІЮМЭ

Каланда Мікалай Аляксандравіч

Характарыстыкі крышталічнай структуры, магнітныя і электрычныя ўласцівасці звышправоднага і магнітнага металаксідных злучэнняў і кампазітаў на іх аснове ў залежнасці ад умоў сінтэзу

Ключавыя словы: звышправоднае злучэнне $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; магнітнае злучэнне $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$; фазавое ператварэнне; крышталічная структура; крытычныя звышправодныя параметры; магнітныя і электрычныя ўласцівасці.

Мэта работы заключаецца ва ўстанаўленні заканамернасцей змянення параметраў крышталічнай структуры, магнітных і электрычных уласцівасцей звышправоднага ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) і ферымагнітнага ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$) металаксідных злучэнняў, а таксама кампазітаў на іх аснове ў залежнасці ад умоў сінтэзу, механізмаў крышталізацыі, працэсаў сорбцыі–дэсорбцыі кіслароду, тэмпературы, ціску і магнітнага поля.

Метады даследавання: метады дыфракцыі рэнтгенаўскіх прамянёў і нейтронаў; рэнтгенаўская фотаэлектронная спектраскапія; дыферэнцыяльна-тэрмічны і тэрмагравіметрычны метады; месбаўэраўская спектраскапія; сканавальная і аўтаэмісійная электронная мікраскапія; вібрацыйная магнітаметрыя; метады вымярэння электрасупраціўлення.

Асноўныя вынікі: устаноўлены заканамернасці фазавых ператварэнняў і параметраў крышталічнай структуры аб'ектаў даследавання ў залежнасці ад рэжымаў сінтэзу. Атрыманы тэкстураваная кераміка і монакрысталі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з высокімі звышправоднымі характарыстыкамі. Адхіленне ад закона Парода дазволіла, разам з суперпарамагнітным і ферымагнітным станами, выявіць наяўнасць нанпамерных абласцей з антыферамагнітным упарадкаваннем. Устаноўлены дамінантныя механізмы расейвання электронаў праводнасці ў кампазіце $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}/\text{SrMoO}_4$, выявіўшы, тым самым, спін-залежны перанос зарада і адмоўны магнітарэзістыўны эфект пры тунэляванні электронаў паміж зернямі, які дасягае $MC = -47,1\%$ у поле 10 Тл пры тэмпературы $T = 10$ К. Атрыманы кампазіты $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ і на падставе вивучэння іх гальванамагнітных уласцівасцей устаноўлены ўплыў магнітнага поля на тып праводнасці, а таксама велічыню, характар і механізм магнітарэзістыўнага эфекту.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: вынікі даследавання могуць быць выкарыстаны пры распрацоўцы звышправодных магнітных сістэм, датчыкаў магнітнага поля і элементаў спінтронікі.

Галіна прымянення: фізіка магнітных і звышправодных матэрыялаў, працоўныя элементы сэнсараў магнітнага поля, прыборы спінтронікі.

РЕЗЮМЕ

Каланда Николай Александрович

Характеристики кристаллической структуры, магнитные и электрические свойства сверхпроводящего и магнитного металлоксидных соединений и композитов на их основе в зависимости от условий синтеза

Ключевые слова: сверхпроводник $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; магнетик $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$; фазовое превращение; кристаллическая структура; критические сверхпроводящие параметры; магнитные и электрические свойства.

Цель работы заключается в установлении закономерностей изменения параметров кристаллической структуры, магнитных и электрических свойств сверхпроводящего ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) и ферримагнитного ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$) металлоксидных соединений, а также композитов на их основе в зависимости от условий синтеза, механизмов кристаллизации, процессов сорбции–десорбции кислорода, температуры, давления и магнитного поля.

Методы исследования: методы дифракции рентгеновских лучей и нейтронов; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; дифференциально–термический и термогравиметрический методы; мёссбауэровская спектроскопия; сканирующая и автоэмиссионная электронная микроскопии; вибрационная магнитометрия; метод измерения электросопротивления.

Основные результаты: установлены закономерности фазовых превращений и параметров кристаллической структуры объектов исследований в зависимости от режимов синтеза. Получены текстурированная керамика и монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с высокими сверхпроводящими характеристиками. Отклонение от закона Порода позволило, наряду с суперпарамагнитным и ферримагнитным состояниями, выявить наличие наноразмерных областей с антиферромагнитным упорядочением. Установлены доминирующие механизмы рассеяния электронов проводимости в композите $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}/\text{SrMoO}_4$, выявив, тем самым, спин-зависимый перенос заряда и отрицательный магниторезистивный эффект при туннелировании электронов между зёрнами, достигающий $MC = -47,1\%$ в поле 10 Тл при $T = 10$ К. Получены композиты $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, изучены их гальваномагнитные свойства, установлено влияние магнитного поля на тип проводимости, а также величину, характер и механизм магниторезистивного эффекта.

Рекомендации по использованию: результаты исследования могут быть использованы при разработке сверхпроводящих магнитных систем, датчиков магнитного поля и элементов спинтроники.

Область применения: физика магнитных и сверхпроводящих материалов, рабочие элементы сенсоров магнитного поля, приборы спинтроники.

SUMMARY

Kalanda Mikalai Aleksandrovich

Characteristics of the crystal structure, magnetic and electrical properties of superconducting and magnetic metal oxide compounds and composites based on them, depending on the synthesis conditions

Key words: superconducting compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; magnetic compound $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$; phase transformation; crystal structure; critical superconducting parameters; magnetic and electrical properties.

Aim of the research: is to establish the patterns of changes in the parameters of the crystal structure, magnetic and electrical properties of superconducting ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) and ferrimagnetic ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$) metal oxide compounds, as well as composites based on them, depending on the synthesis conditions, crystallization mechanisms, sorption-desorption processes oxygen, temperature, pressure and magnetic field.

Methods of research: X-ray and neutron diffraction methods; X-ray photoelectron spectroscopy; differential-thermal and thermogravimetric methods; Mössbauer spectroscopy; scanning and autoemission electron microscopy; vibration magnetometry; electrical resistivity measurement method.

Obtained results and novelty: regularities of phase transformations and crystal structure parameters of research objects depending on synthesis modes have been established. Textured ceramics and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals with high superconducting characteristics were obtained. Deviation from the Porod's law made it possible to identify, along with superparamagnetic and ferrimagnetic states, the presence of nanoscale areas with antiferromagnetic ordering. The dominant mechanisms of electron scattering have been established in the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}/\text{SrMoO}_4$ composite, thereby revealing the spin-dependent charge transfer and the negative magnetoresistive effect during electron tunneling between grains, reaching 47.1 % in a field of 10 T at 10 K. Composites $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ have been obtained, and based on the study of their galvanomagnetic properties, the influence of a magnetic field on the type of conductivity, as well as the magnitude, nature and mechanism of the magnetoresistive effect, has been established.

Recommendations for use: results of the research can be used in the development of superconducting magnetic systems, magnetic field sensors and spintronic elements.

Application area: Physics of magnetic and superconducting materials, working elements of magnetic field sensors, spintronics devices.



Научное издание

Каланда Николай Александрович

**ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ,
МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО И МАГНИТНОГО МЕТАЛЛОКСИДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния