На правах рукописи

Juff

## Пилюк Евгений Александрович

# ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ А<sup>2</sup>В<sup>5</sup> И МАНГАНИТОВ ПЕРОВСКИТОВ

Специальность 01.04.07 - «Физика конденсированного состояния»

# ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Белгород 2013

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

| НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:  | доктор физико-математических наук,<br>профессор<br>Захвалинский Василий Сергеевич  |  |  |
|------------------------|--|--|--|
| ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: | доктор физико-математических наук,<br>профессор ФГБОУ ВПО «Санкт-<br>Петербургский государственный<br>политехнический университет»<br>Немов Сергей Александрович |  |  |
|                        | кандидат физико-математических наук,<br>доцент кафедры общей физики ФГБОУ<br>ВПО «Курский государственный<br>университет»<br>Князев Анатолий Фёдорович           |  |  |
| ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:   | ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический   |  |  |

Защита диссертации состоится «\_\_» \_\_\_\_ 2013 года в \_\_\_\_ часов на заседании Диссертационного совета Д212.015.04 при ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85.

университет»

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгородского государственного национального исследовательского университета.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_ 2013 года

Ученый секретарь диссертационного совета к.ф.-м.н.

1

В.А. Беленко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность темы.

Сформировавшееся в последние годы прикладное направление развития электроники, связанное с переносом ориентированного спина электрона из ферромагнетика в немагнитный полупроводник, во многом определяет развитие спинтроники и обуславливает необходимость поиска материалов, обеспечивающих создание приборных структур. При использовании В приборных гетероструктурах в качестве эмиттеров поляризованных спинов ферромагнитных (ФМ) металлов удаётся получить степень спиновой поляризации не более 10% [1, 2]. Добиться хорошего электрического контакта и одновременно высокой степени поляризации по спину носителей тока можно, используя ферромагнитный полупроводник с температурой Кюри выше комнатной.

Таким образом, разбавленные магнитные полупроводники (РМП) играют важную роль в приборных гетероструктурах полупроводниковой спинтроники. Всего несколько процентов примеси магнитных ионов позволяют получить ферромагнитный материал при температурах близких к комнатным, благодаря чему РМП смогут в будущем стать основой для создания спиновых инжекторов в спинтронике.

Разбавленные магнитные полупроводники группы A<sup>2</sup>B<sup>5</sup> обладают свойствами, позволяющими использовать их в магнитных датчиках и в качестве инжекторов поляризованных по спину электронов в приборных гетероструктурах [3].

Манганиты перовскиты как представители сильно коррелированных систем в настоящее время являются предметом интенсивных исследований. Это связано, прежде всего, с наблюдаемым в манганитах коллосальным магнетосопротивлением (КМС), относительное значение которого ( $\Delta R/R(H)$ ) достигает 10<sup>6</sup> % [4]. Такие значения КМС позволяют использовать в области спиновой электроники: манганиты магнитных датчиках, магниторезистивных считывающих головках И магниторезистивной

3

оперативной памяти. Большой температурный коэффициент сопротивления делает эти материалы интересными для использования в болометрических детекторах [5-7].

В последнее время манганиты рассматриваются в качестве перспективных материалов для создания работающих при комнатных температурах магнитных холодильников, которые отличаются компактностью, высокой эффективностью и экологической безопасностью [8-10].

Исследование механизмов электропроводности, магнетосопротивления, концентрации и подвижности носителей, твёрдых растворов на основе полупроводников  $A^2B^5$  и манганитов перовскитов позволят прогнозировать их практическое применение.

#### Цель работы

- 1. Исследование магнетосопротивления и электропроводности в твёрдых растворах разбавленных магнитных полупроводников  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3 (x + y = 0.4; 0 \le y \le 0.08);$
- 2. Исследование электропроводности и магнетосопротивления в объемных образцах и тонких пленках  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$  (x = 0; 0.1);  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  (x = 0.05; 0.1),  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ .

### Научная новизна работы

• Впервые наблюдались осцилляции Шубникова-де Газа (ШдГ) в твёрдых растворах РМП (Cd<sub>1-x-y</sub>Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>)<sub>3</sub>As<sub>2</sub> (x + y = 0.4;  $0 \le y \le 0.08$ );

• В твёрдых растворах РМП  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_3As_2$  (x + y = 0.4; $0 \le y \le 0.08)$  рассчитаны значения циклотронной массы, и впервые определено наличие аномальной зависимости эффективной массы от магнитного поля;

• В твёрдых растворах РМП  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_3As_2$  (x + y = 0.4; $0 \le y \le 0.08)$  определены холловские и шубниковские концентрации и подвижности носителей заряда; • Определен тип механизма прыжковой проводимости в объемном керамическом образце  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Cu_yO_3$  (x = 0.3; y = 0.1) при температурах ниже точки Кюри;

• Проведено сравнение электропроводности и магнетосопротивления объёмных образцов, полученных методом классической твёрдофазной реакции, и плёнок манганитов перовскитов, полученных методом нереактивного магнетронного напыления.

## Практическая ценность работы

Результаты работы могут быть использованы при выборе оптимальных по электропроводности и магнетосопротивлению твёрдых растворов манганитов перовскитов и разбавленных магнитных полупроводников группы  $A^2B^5$  для создания приборных структур спинтроники. Результаты исследований дают возможность совершенствовать методы получения объёмных образцов и плёнок манганитов перовскитов, обладающих заданными свойствами.

## Положения, выносимые на защиту:

- 1. Результаты первого экспериментального наблюдения в твёрдых растворах РМП ( $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y$ )<sub>2</sub>As<sub>3</sub> состава (x + y = 0.4;  $0 \le y \le 0.08$ ) осцилляций Шубникова-де Гааза;
- 2. Результаты расчёта значений циклотронной массы и впервые наблюдаемая аномальная зависимость эффективной массы носителей заряда от магнитного поля в твёрдых растворах РМП  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$  состава  $(x + y = 0.4; 0 \le y \le 0.08);$
- 3. Зависимости холловских концентраций и подвижностей носителей заряда от состава твёрдых растворов РМП  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_3As_2$  $(x + y = 0.4; 0 \le y \le 0.08);$
- Механизм прыжковой электропроводности по закону Мотта в объёмном керамическом образце La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> и отсутствие эффекта колоссального магнетосопротивления в плёнках

перовскитов манганитов, полученных методом магнетронного распыления.

## Апробация результатов.

Основные результаты диссертационных исследований обсуждались на международных, всероссийских и региональных конференциях: Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) (Moscow, 2011); Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter, 9th Meeting «NMR in Heterogeneous System» (Saint Petersburg, 2012), Первый международный междисциплинарный симпозиум, Бессвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива – современность – прогнозы) (г. Ростов-на-Дону – п. Лоо, 2012), Х Всероссийская конференция, Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем (г. Ростов-на-Дону, 2012)

#### Публикации.

Основные результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 7 печатных работах, в том числе 3 статьи в журналах из перечня ВАК.

**Личный вклад соискателя** состоит в получении и подготовке образцов, проведении экспериментов, обработке результатов исследований и обсуждении полученных результатов, подготовке материалов для статей и докладов. Основные результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, содержащего 201 наименование. Общий объем работы составляет 136 страниц, включающих 52 рисунка и 8 таблиц.

6

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируется цель, научная новизна, практическая значимость исследования и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературы, в котором рассмотрены кристаллическая структура и методы получения, основные свойства и применение РМП  $A^2B^5$  и манганитов перовскитов, механизмы электропроводности и осцилляции Шубникова-де Гааза.

Разбавленные магнитные полупроводники, являясь многокомпонентными соединениями, в кристаллической решетке которых часть атомов замещена атомами переходных или редкоземельных элементов, привлекают широкое внимание исследователей благодаря своим специфическим свойствам.

Так, наличие магнитных ионов в решетке обуславливает спин-спиновое обменное взаимодействие зонных *s* или *p* электронов с *d*-электронами магнитных ионов, что приводит к необычным физическим эффектам, в особенности в присутствии магнитного поля, например поляризации носителей заряда по спину. Кроме того, представляя собой неупорядоченные магнитные сплавы, РМП обнаруживают переход в фазу спинового стекла, образование антиферромагнитных кластеров, интересные фотомагнитные, магнитооптические эффекты, демонстрируют особенности в явлениях переноса. Многокомпонентность этих соединений позволяет варьировать их основные параметры в широких пределах путем изменения состава [11-13].

В 1 главе перечислены материалы и дан краткий анализ свойств наиболее исследованных групп РМП на основе полупроводников  $A^2B^6$ ,  $A^4B^6$ ,  $A^2B^5$  и  $A^3B^5$ . В настоящее время некоторые из этих соединений используются в гетероструктурах с квантовыми ямами с целью создания спинтронных устройств [1, 14, 15]. Так при создании резонансных туннелирующих диодов [14] использовался РМП группы  $A^2B^6$  Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se. При этом исследование

7

РМП в настоящее время идет в нескольких основных направлениях, среди которых хотелось бы особо выделить:

 исследование источников и фундаментальных основ ферромагнетизма в этих материалах; 2) материаловедческие аспекты и технология получения; 3) развитие спинтронных устройств с новыми функциями.

Для широкого применения РМП в микроэлектронике температура Кюри, максимум которой составляет  $T_{\rm C} = 173$  К в Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As [16], должна быть перенесена в область комнатных температур и выше. Следует отметить, что эти величины T<sub>C</sub> и 10% вхождение Mn в кристаллическую решётку достигнуты благодаря применению технологии молекулярно лучевой эпитаксии, а в условиях равновесного роста вхождение Mn в кристалл GaAs ограниченно 0.1% Mn. Этот рекорд будет превышен, если будет увеличено содержание Mn. И использованы В качестве матрицы другие полупроводниковые материалы.

Одной из перспективных и сравнительно мало изученных групп РМП являются соединения  $A^2B^5$ , сложная кристаллическая структура которых предопределила наличие в них ряда интересных свойств. Их магнитные и транспортные свойства изучены слабо. Следует особо подчеркнуть, что эти материалы характеризуются наименьшими катион-катион расстояниями среди известных РМП (0.29 нм в  $(Zn_{1-x}Mn_x)_3As_2$  в сравнении с 0.38 нм – минимум для других известных полумагнитных полупроводников, не входящих в группу II-V), в результате чего sp-d (sp-f) взаимодействие между зонными носителями и локализованными магнитными моментами и d-d (f-f) взаимодействие между самими ионами в РМП  $A^2B^5$  оказывается сильнее, чем в других РМП. Преимуществом РМП группы II-V следует так же считать высокую равновесную растворимость Mn [17].

Другой перспективной группой твёрдых растворов, прогнозируемых к применению в спинтронике, являются манганиты с общей формулой RE<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (RE – редкоземельный ион (La, Pr, Nd и т.д.), AE – щелочноземельный элемент (Ca, Sr, Ba и т.д.)). Манганиты перовскиты имеют кубическую структуру перовскита с возможными искажениями, вызванными эффектом Яна-Теллера и поворотом октаэдров MnO<sub>6</sub> относительно друг друга. Основными методами получения манганитов перовскитов являются стандартная керамическая технология и золь-гельметод.

В настоящёй главе рассмотрена фазовая диаграмма манганитов перовскитов и магнитная структура LaMnO<sub>3</sub>. Колоссальное магнетосопротивление в манганитах объясняется при помощи модели двойного обмена. В этой же главе обсуждаются основные механизмы электропроводности.

Описаны физические и химические свойства манганитов перовскитов, позволившие создавать устройства на их основе. Одним из таких устройств является магнитный холодильник, в качестве рабочего тела которого используются манганиты, магнетокалорический эффект в которых достигает достаточно высоких значений [18].

Рассмотрено изменение свойств  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  при различных концентрациях *x* и влияние на них замещения ионов Mn ионами Cu.

Вторая глава посвящена описанию технологий получения монокристаллов разбавленных магнитных полупроводников  $A_{(3)}^2 B_{(2)}^5$ , объёмных керамических образцов и тонких пленок манганитов перовскитов, а так же методам характеризации образцов.

Для получения монокристаллов твёрдых растворов разбавленных магнитных полупроводников ( $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y$ )<sub>3</sub>As<sub>2</sub> (x + y = 0.4;  $0 \le y \le 0.08$ ) был использован модифицированный метод Бриджмена. Синтез проводился в вертикальной двухзонной электрической печи в графитизированных ампулах с вакуумным чехлом. Градиент температур плавно двигался вверх по шихте без вращения и перемещения ампулы, что исключало влияние механической вибрации на рост кристалла. По данным рентгеновского исследования кристаллы соответствовали тетрагональной сингонии, пространственная

9

группа  $P4_2/nmc$  (для (Cd<sub>1-x-y</sub>Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>)<sub>3</sub>As<sub>2</sub> (x = 0.36; y = 0.04) a = b = 8.61(4) Å, c = 12.25(7) Å).

Объёмные образцы манганитов перовскитов  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Cu_yO_3$  (x = 0.3) (LSMCO) синтезировались по стандартной керамической v = 0.1) И технологии. Окончательный отжиг производился при температуре 1500°С в течение 20 часов на воздухе. Характеризация образцов проводилась с помощью рентгенофазового анализа, растровой электронной, атомносиловой микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Полученный объёмный образец (LSMCO) манганита перовскита был однофазным и характеризовался пространственной группой симметрии R3c И c = 13.336 Å), (a = 5.500 Å)имел однородное стехиометрическое распределение элементов по объему и внутри зёрен, а средний размер зерна составлял около 5 мкм.

Для получения объёмных образцов манганитов перовскитов состава  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_3$  (x = 0.3 и y = 0.05-0.3) была применена стандартная твердофазная реакция, аналогичная той, что использовалась для получения  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ . Размер зерна для данного образца составлял от 3 до 6 мкм. Данные порошковой рентгенографии показали, что легирование железом  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  приводит к ромбоэдрическим искажениям (пространственная группа *R*3*c*).

Тонкие пленки манганитов перовскитов получали методом магнетронного распыления керамической мишени на установке вакуумного напыления BH-2000 на подложки окисленного кремния размером 2x5 мм 76 КЭФ 7,5 (100) 510-515 мкм). Мишени для магнетрона (пластины диаметром 40 мм толщиной 4 мм стехиометрических И составов  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$  и  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  изготавливались по стандартной керамической технологии. Мишень состава La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> представляла собой медную кювету, куда засыпался порошок, полученный посредством твердотельной реакции. После напыления часть образцов подвергалась отжигу при температуре 1200°С в атмосфере воздуха в течение 3.5 часа.

Отжиг приводил к образованию объектов на поверхности, но в целом плёнки оставались аморфными и в случае неотожжённых образцов, и после термической обработки, как показали данные рентгенофазового исследования. Размеры объектов на поверхности были в диапазоне 0.5-4 мкм.

**Третья глава** посвящена исследованию электропроводности и магнетосопротивления разбавленных магнитных полупроводников  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3 (x + y = 0.4; 0 \le y \le 0.08).$ 

Образцы РМП (Cd<sub>1-x-y</sub>Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>As<sub>3</sub> (x + y = 0.4;  $0 \le y \le 0.08$ ) были вырезаны из основного объёма кристалла в форме прямоугольных призм размером 1 x 1 x 5 мм<sup>3</sup>. К ним с помощью пайки оловом были прикреплены электроды. Исследование удельного сопротивления проводилось с использованием установки импульсного магнитного поля в диапазоне температур 1.6÷320 К. На рисунке 1 приведены температурные зависимости



Рисунок 1 – Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллов (Cd<sub>1-x-y</sub>Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>As<sub>3</sub> (x + y = 0.4; y = 0; 0.02; 0.04; 0.08)

удельного сопротивления для монокристаллов  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3 (x + y = 0.4; 0 \le y \le 0.08).$ 

Рост содержания марганца в твёрдом растворе  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ (x + y = 0.4;  $0 \le y \le 0.08$ ) приводит к смене температурного хода проводимости: от полупроводникового к металлическому.

Впервые в твёрдых растворах  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$  для x + y = 0.4 были исследованы осцилляции Шубникова-де Гааза. Измерения проводились на установке импульсного магнитного поля при температурах от 1.6 К до 300 К и магнитных полях до 25 Тл. Результаты измерений приведены на рисунке 2.



Рисунок 2 – Осцилляции Шубникова-де Гааза в монокристаллах  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3 (x + y = 0.4; y = 0; 0.02; 0.04; 0.08)$ 

Измерения коэффициента Холла для образцов  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$ ( $x + y = 0.4; 0 \le y \le 0.08$ ) позволили определить тип носителей заряда, рассчитать их концентрацию и подвижность. В монокристалле  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$  для y = 0 наблюдалась смена типа носителей при полях  $B = 2.6 \div 7.3$  Тл для температур  $T = 1.6 \div 77$  К: основными носителями были дырки при малых полях и электроны при больших. При увеличении концентрации марганца в CZMA основным типом носителей заряда становятся электроны.

Период осцилляций Шубникова-де Гааза,  $P_{SdH} = \Delta B_z^{-1} / \Delta N$ , составил 0.061 Тл<sup>-1</sup> и 0.025 Тл<sup>-1</sup> для y = 0.04 и y = 0.08, соответственно, и не зависит от магнитного поля.

ШдГ концентрации электронов вычислялись из *P*<sub>SdH</sub> по формуле:

$$n_{SdH} = 1/3\pi^2 (2e/\hbar)^{3/2} (1/P_{SdH})^{3/2}$$

и составили  $0.38 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и  $1.44 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> для y = 0.04 и y = 0.08, соответственно.

Результаты определения холловских и шубниковских концентраций и подвижностей приведены в таблице 1. Кроме того, приведены их отношения  $n_R/n_{SdH}$ , которые близки к единице. Отклонение  $n_R/n_{SdH}$  от единицы, вероятно, связано с некоторой несферичностью поверхности Ферми. Эта не сферичность по литературным данным максимально составляет для матрицы твёрдого раствора ( $\alpha''$ -фазы Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>) порядка 10%.

| у    | $n_R$ , $\mathrm{CM}^{-3}$ |                     | $\kappa \sim c M^{-3}$   | $\mu \ge 10^{-4}, (cm^2B^{-1}c^{-1})$ |       | n /n                             |
|------|----------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------------|-------|----------------------------------|
|      | 4.2 K                      | 300 K               | $n_{SdH}$ , CM           | 4.2 K                                 | 300 K | n <sub>R</sub> /n <sub>SdH</sub> |
| 0    | $1.2 \cdot 10^{16}$        | $0.6 \cdot 10^{16}$ | -                        | 0.00075                               | 0.15  | -                                |
| 0.02 | $2.1 \cdot 10^{16}$        | $2.1 \cdot 10^{16}$ | -                        | 0.59                                  | 0.29  | -                                |
| 0.04 | $3.4 \cdot 10^{17}$        | $3.7 \cdot 10^{17}$ | $3.8 \times 10^{17}$     | 2.28                                  | 0.44  | 0.89                             |
| 0.08 | $1.3 \cdot 10^{18}$        | $1.5 \cdot 10^{18}$ | $1.44 \text{ x} 10^{18}$ | 1.53                                  | 0.35  | 0.90                             |

Таблица 1 – Концентрация и подвижность носителей заряда СZMA

Амплитуда осцилляции Шубникова-де Гааза может быть записана в виде [19]:

$$A \sim B^{-1/2} X/\operatorname{sh}(X) \exp\left[-2\pi^2 m_C k_B T_D / (\hbar eB)\right] \cos(\pi v), \qquad (1)$$

где  $T_D$  – температура Дингля,  $v = gm_c/(2m_0)$ , и  $m_0$ ,  $\hbar$ , e и  $k_B$  – универсальные константы. Согласно результатам, в наших образцах g-фактор не должен

зависеть от температуры. Таким образом, циклотронная масса может быть определена, как и в обычных полупроводниках, с помощью уравнения (1) и значения амплитуд ШдГ, измеренных при двух различных температурах при фиксированном значении магнитного поля [20]. Коэффициент  $\cos(\pi v)$  в правой части уравнения (1) может быть опущен. Мы предполагаем, что  $T_D$  не зависит от температуры [20]. Амплитуды ШдГ во всех случаях были определены после вычитания монотонной части проводимости.

Для расчёта эффективной массы применялся метод «Двух температур», используя отношение двух измеренных амплитуд при температурах  $T_2$  и  $T_2$  в одном магнитном поле [21]:

$$\frac{A_{T_1}}{A_{T_2}} = \frac{X_1/\text{sh}X_1}{X_2/\text{sh}X_2}.$$
 (2)

В этом уравнении  $A_{T_i}$  – амплитуда осцилляции при температуре  $T_i$ ,  $X_i$  определяется следующим образом:

$$X_i = 2\pi^2 k T_i m_c / e\hbar B, \qquad (3)$$

Решая уравнение (2) подбором относительно *m<sub>c</sub>*, находим циклотронную эффективную массу носителей заряда. На рисунке 3 показана



Рисунок 3 – Магнетополевая зависимость циклотронной массы в образцах  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3 (x + y = 0.4)$  для y = 0.04 (1) и 0.08 (2)

магнетополевая зависимость циклотронной массы в образцах  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3 (x + y = 0.4; y = 0.04, 0.08).$ 

Видно, что для монокристалла  $(Cd_{0.6}Zn_{0.32}Mn_{0.08})_2As_3$  циклотронная масса не зависит от *B*, а при концентрации марганца y = 0.08 впервые наблюдалась аномальная зависимость циклотронной массы от магнитного поля, которая подчиняется линейному закону  $m_c(B) = m_c(0) + \alpha B$ . Значения  $m_c(0)$  и  $\alpha$  приведены в таблице 2.

| у    | $m_c(0)/m_0$ | $\alpha/m_0 \ge 10^3, 1/T$ | $T_D$ , K | $T_{D\mu}, \mathbf{K}$ |       |
|------|--------------|----------------------------|-----------|------------------------|-------|
|      |              |                            |           | 4.2 K                  | 300 K |
| 0.04 | 0.025        | 5.97                       | 38        | 7.5                    | 39.7  |
| 0.08 | 0.0488       | 0.04                       | 23        | 5.9                    | 28.6  |

Таблица 2 – Параметры, полученные из осцилляций ШдГ

Уравнение (1) мы можем переписать с помощью линейной функцией  $m_c(B)$ , которая дана выше:

$$\ln\left(AB^{1/2}\operatorname{sh}(X)/X\right) \sim \ln\left[\cos(\pi v)\right] \left[-2\pi^2 \alpha k_B T_D/(\hbar e) - 2\pi^2 m_C(0)k_B T_D/(\hbar eB)\right].$$
(4)

Правая часть уравнения (4) должна, во-первых, представлять собой линейную функцию 1/*B* и, во-вторых, не зависеть от температуры. Оба эти условия выполняются с достаточно высокой точностью, что подтверждает линейную зависимость между  $m_c$  и *B*. Это так же свидетельствует о том, что  $T_D$  не зависит от *T*. Значения температуры Дингля (смотри таблицу 2) получены из наклона левой части уравнения (4) от 1/*B*. Видно, что  $T_D >> T_{D\mu}$ , где  $T_{D\mu} = \hbar e/(\pi k_B m_c(0)\mu)$  определяет уширение уровней Ландау вследствие рассеяния электронов на дефектах решетки (смотри таблицу 2). Это означает, что нетепловое уширение уровней Ландау не связано с рассеянием носителей заряда на дефектах решетки. Вероятно, оно может быть связано с неоднородностью распределения концентрации электронов в кристалле [20]. Аналогичная ситуация наблюдается в СZMA с x + y = 0.3 [19], где значения  $T_D$  и  $T_{D\mu}$ , были установлены в интервале 24-44 К и 3.6-22 К, соответственно.

Четвертая глава посвящена исследованию электропроводности, магнетосопротивления и магнитных свойств манганитов перовскитов.

Исследование электропроводности и магнетосопротивления объёмных образцов и тонких плёнок манганитов перовскитов производилось на установке импульсного магнитного поля (УИМП) в диапазоне температур 4.2÷300 К и полях до 25 Тл.

УИМП позволят исследовать гальваномагнитные свойства твердых тел в области полей до 45 Тл и диапазоне температур 1.6÷350 К. На установке ИМП могут быть исследованы такие материалы, как узкозонные и бесщелевые полупроводники, магниторезистивные материалы, фуллерены, полуметаллы, сверхпроводники и т.п. Гониометрический держатель позволяет изучать эффекты, связанные с анизотропией свойств материалов относительно положения вектора магнитного поля.

При подготовке объемных образцов манганитов перовскитов к измерениям из таблетки алмазным диском вырезался прямоугольный образец размером 0.52 x 0.095 x 0.145 см для установки его в держатель. Затем он был отполирован и очищен от механических и химических примесей. Контакты к образцу были изготовлены из индия по шестизондовой схеме. Провода, которые крепились к образцу, были переплетены в витые пары для снижения самоиндукции, возникающей при изменении магнитного поля.

Магнитные свойства керамического образца La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> исследовались с использованием СКВИД магнетометра S600 компании CRYOGENIC LTD.

На температурной зависимости удельного сопротивления объёмного образца (смотри рисунок 4), измеренной в диапазоне от 4.2 до 300 К, можно видеть переход от металлического поведения проводимости к активационному механизму. Изменение типа проводимости происходит при температуре около 130 К, где кривая имеет максимум.



Рисунок 4 – Температурная зависимость удельного сопротивления объёмного образца La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>

Магнетополевая зависимость удельного сопротивления керамического образца La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> получена для области температур 25÷300 К (рисунок 5). Во всём температурном диапазоне наблюдалось отрицательное магнетосопротивление, характерное для данного класса материалов.



Рисунок 5 – Магнетополевая (а) и температурная (б) зависимости удельного сопротивления объёмного образца La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> при температурах 25÷300 К и полях 1÷25 Тл

Наиболее сильное изменение сопротивления происходит в низких полях: при B = 5 Тл сопротивление меняется более чем в два раза, тогда как при B = 10 Тл – приблизительно в 1.5 раза. Холловское напряжение в эксперименте не наблюдалось, что, вероятно, связано с высокой концентрацией носителей и их малой подвижностью.

Электропроводность и магнетосопротивление образцов тонких плёнок  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Cu_yO_3$  (x = 0.3 и y = 0, 0.1), один из которых неотожжённый, и  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  (x = 0.3) были исследованы на установке импульсного магнитного поля в области температур 4.2÷300 К и полях до 28 Тл по шестизондовой схеме.

Во всех образцах тонких плёнок при низких температурах наблюдается активационный тип проводимости, который при температуре ~ 90 К (минимум сопротивления) переходит в металлический. На рисунке 6 приведена температурная зависимость удельного сопротивления тонкой плёнки La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>. Как видно из графика, поведение удельного



Рисунок 6 – Температурная зависимость удельного сопротивления тонкой плёнки La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>

сопротивления тонкой пленки сильно отличается от полученного для объёмного образца этого же состава.

В тонких плёнках манганитов перовскитов отрицательное магнетосопротивление, которое наблюдалось в объёмном образце, обнаружено не было, что, видимо, связано с их аморфной структурой и, следовательно, другим механизмом проводимости.

Кроме того, в тонких плёнках был измерен коэффициент Холла, и рассчитаны концентрация и подвижность носителей заряда, в данном случае – дырок. Концентрация носителей составила от  $5.2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> до  $4.2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (при 77 К) и от  $1.7 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> до  $5.7 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (при 300 К), а подвижность –  $7.4 \cdot 10^3 - 1.8 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/В·с (при 77 К) и  $8.4 \cdot 10^2 - 2.8 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/В·с (при 300 К). Отжиг плёнки состава La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> приводил к увеличению концентрации и подвижности дырок в 8 и 2.5 раза, соответственно, для температуры 77 К.

Намагниченность M(T) керамического образца  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ была измерена после охлаждения от комнатной температуры до 5 К в полях 70 Гс, 1 кГс и 10 кГс или в нулевом поле. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi_{ZFC}$  и  $\chi_{FC}$  образца  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$  для B = 70 Гс, 1 кГс, 10 кГс приведена на рисунке 7 (слева).



Рисунок 7 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi_{ZFC}$ и  $\chi_{FC}$  при B = 70 Гс, 1 кГс, 10 кГс (слева) и температурная зависимость термоостаточной намагниченности TRM/В и  $\chi_{FC} - \chi_{ZFC}$  керамического образца La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (справа)

Можно видеть, что при полях 1 кГс и 10 кГс кривые магнитной восприимчивости  $\chi_{FC}(T)$  и  $\chi_{ZFC}(T)$  совпадают, тогда как при 70 Гс нет. Подавление необратимости магнитным полем характерно для фаз спинового стекла или кластерного спинового стекла. Температурная зависимость термоостаточной намагниченности (TRM) была измерена после охлаждения образца от 300 К до 3 К в поле 70 Гс (смотри рисунок 7 (правая панель)). В пользу существования фазы кластерного спинового стекла свидетельствует явное несоответствие между графиками термоостаточной намагниченности TRM/*B* от *T* и разницей магнитных восприимчивостей  $\chi_{FC}(T)$ -  $\chi_{ZFC}(T)$  при 70 Гс.

Исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> производилось на частоте 9400 МГц на приборе ER-9 фирмы Zeiss. ЭПР-спектры содержали две спектральных линии: первая – узкая, которая соответствует резонансу свободного электрона с фактором Ландэ g = 1.997 и  $\Delta H = 295$  Э; вторая – широкая  $(g = 2.54, \Delta H = 1320$  Э).

что узкий ЭПР Можно предположить, сигнал соответствует парамагнитному состоянию, а широкий – ферромагнитному, что является дополнительным свидетельством наличия фазового расслоения в материале. В спектрах ЭПР отсутствуют линии, которые можно отнести К изолированным ионам Cu<sup>2+</sup> (3d<sup>9</sup>). Возможно, что ионы Cu находятся в состоянии  $Cu^{3+}$  или в смешанном состоянии  $Cu^{2+} - Cu^{3+}$ . Охлаждение до 77 К в составе с 10 % Си приводит к расплыванию линии ЭПР поглощения, что, видимо, связанно с уменьшением времени спин-решеточной релаксации.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ядер <sup>55</sup>Мп керамических образцов  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_3$  (x = 0.3 и y = 0.05 и 0.10) при 77 К похожи на отдельные неразрешённые линии, и их форма линий практически не зависит от задержки между двумя импульсами в последовательности импульсов спинового эха. Это хорошо согласуется с металлическим

поведением образца при температуре ниже 300 К, наблюдаемым на данных проводимости, и с магнитными свойствами образца.

Измерения релаксации показывают поведение экспоненциального типа для обоих образцов с более коротким временем релаксации для образца с y = 0.10. Зависимость амплитуды эхо-сигнала от амплитуды ВЧ импульса соответствует снижению коэффициента усиления для образца с y = 0.10 по сравнению с образцом с y = 0.05, что свидетельствует о росте беспорядка в материале с ростом концентрации железа.

С целью определения механизма проводимости керамического образца La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> был проведен анализ зависимости удельного сопротивления от температуры в соответствии с универсальным законом:

$$\rho(T) = \rho_0(T) \exp[(T_0/T)^p], \qquad (5)$$

где  $T_0$  – характеристическая температура, p = 1/4 для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (ПППДП) моттовского типа и p = 1/2 для ПППДП типа Шкловского-Эфроса. Если выполняется условие  $\Gamma \equiv [kT(T_0/T)^p a/2\hbar s]^2 >> 1$ , предэкспоненциальный множитель  $\rho_0(T) = AT^m$ , где  $A = (C/2^q)a^{11}T_0^{(7+q)p}$  (a – радиус локализации носителей заряда, s – скорость звука, C – константа). Для моттовской ПППДП m = 25/4 или 21/4, а для ПППДП типа Шкловского-Эфроса m = 9/2 или 5/2, если волновая функция  $\psi$  локализованных носителей  $\psi_1(r) \sim \exp(-r/a)$  при q = 0 и  $\psi_2(r) \sim r^{-1} \exp(-r/a)$  при q = 4 [22].

Лучшая аппроксимация температурной зависимости удельного сопротивления керамического образца  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$  с помощью уравнения (5) получается для p = 1/4 и m = 25/4 в области температур до 200 К (рисунок 8).



Рисунок 8 – Зависимость  $\ln(\rho/T^{25/4})$  от  $T^{1/4}$  (светлые символы) и линейная аппроксимация (черная линия) для керамического образца  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ 

Таким образом,  $\rho(T)$  соответствует механизму прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по Мотту, отвечающей условиям  $\Gamma >> 1$  и  $\psi = \psi_1$ .

## Основные результаты и выводы

1. ВпервыеэкспериментальнонаблюдалисьосцилляцийШубникова-деГаазавтвёрдыхрастворахРМП $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$  составов ( $x + y = 0.4; 0 \le y \le 0.08$ ).

2. Установлено впервые наличие аномальной зависимости эффективной массы носителей заряда от магнитного поля в твёрдых растворах РМП  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_2As_3$  состава  $(x + y = 0.4; 0 \le y \le 0.08)$  и рассчитаны значения циклотронных масс.

3. Определены особенности зависимости холловских концентрации и подвижностей носителей заряда от состава в твёрдых растворах РМП (Cd<sub>1-x-y</sub>Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>)<sub>3</sub>As<sub>2</sub> (x + y = 0.4;  $0 \le y \le 0.08$ );

4. Установлено, что в объемном керамическом образце  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Cu_yO_3$  (x = 0.3, y = 0.1), полученном методом традиционной твёрдофазной реакции, механизмом проводимости при температурах ниже точки Кюри является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка моттовского типа.

Установлено. 5. что В плёнках перовскитов манганитов 0.1);  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-r}Cu_rO_3$ (x = 0;(x = 0.05;0.1).  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ , полученных методом нереактивного магнетронного распыления на холодную подложку, отсутствует эффект колоссального магнетосопротивления.

## Список цитируемой литературы

1. Žutić, I. Spintronics: Fundamentals and applications / I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma // Rev. Mod. Phys. – 2004. – V. 76. – P. 323–410.

Prinze, G.A. Magnetoelectronics // Science. - 1998. - V. 282. - № 5394.
 - P. 1660-1663

Bergqvist, L. Dilute Magnetic Semiconductors / L. Bergqvist,
 P.H. Dederichs // John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series.
 2008. – V. 39. – P. 153-160.

4. Xiong, G.C. Giant magnetoresistance in epitaxial  $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$  thin films / G.C. Xiong, Q. Li, H.L. Ju, S.N. Mao, L. Senapati, X.X. Xi, R.L. Greene and T. Venkatesan // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V. 66 – P. 1427-1429.

5. Choudhary, R.J. Evaluation of manganite films on silicon for uncooled bolometric applications / R.J. Choudhary, S. Ogale Anjali, S.R. Shinde, S. Hullavarad, S.B. Ogale, T. Venkatesan, R.N. Bathe, S.I. Patil and Ravi Kumar // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – P. 3846-3848.

6. Rajeswari, M. Low frequency optical response in epitaxial thin films of  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  exhibiting colossal magnetoresistance / M. Rajeswari,

C.H. Chen, A. Goyal, C. Kwon, M.C. Robson, R. Ramesh, T. Venkatesan and S. Lakeou // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 68. – P. 3555-3557.

7. Lisauskas, A. Tailoring the colossal magnetoresistivity:  $La_{0.7}(Pb_{0.63}Sr_{0.37})_{0.3}MnO_3$  thin-film uncooled bolometer / Alvydas Lisauskas, S.I. Khartsev and Alex Grishin // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – P. 756-758.

8. Tishin, A.M. The Magnetocaloric Effect and its Applications / A.M. Tishin and Y.I. Spichkin // Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing. – 2003.

9. Pecharsky, V.K. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – V. 200. – P. 44-56.

10. Захвалинский, В.С. Статический магнитный рефрижератор /
 В.С. Захвалинский и А.В. Маширов // Патент на полезную модель №99126. –
 2010.

11. Furdyna, J.K. Diluted magnetic semiconductors // J. Appl. Phys. – 1988.
– V. 64. – № 4. – P. R29-R64.

12. Diluted Magnetic Semiconductors, Ser. Semiconductors and semimetals, Ed. By J.K.Furduna and J.Kossut, Academic Press. Inc. (London) LTD. – 1988. – V. 25. – P. 410.

13. Semimagnetic Semicoductors and Diluted Magnetic Semiconductors,
Ed. By Averous M. and Balkanski M., Plenum Press, New York and London. –
1991. – P.274.

14. Slobodskyy, A. Voltage-Controlled Spin Selection in a Magnetic Resonant Tunneling Diode / A. Slobodskyy, C. Gould, T. Slobodskyy, C.R. Becker, G. Schmidt and L.W. Molenkamp // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 90. – P. 246601-246604.

15. Jonker, B.T. Robust electrical spin injection into a semiconductor heterostructure / B.T. Jonker, Y.D. Park, B.R. Bennett, H.D. Cheong, G. Kioseoglou and A. Petrou // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – P. 8180-8183.

16. Jungwirth, T. Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors / T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Mašek, K.W. Edmonds, J. König, J. Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon and B.L. Gallagher // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 165204-16516.

17. Zakhvalinskii, V.S. Dubble diagram of the sistem Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>-Mn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> / V.S. Zakhvalinskii, R.Iu. Lialikova, A.N. Nateprov // Izv. Acad. of Sci. Mold. ser. Fys. and Tekhn. – 1991. – V.1,4. – P. 87-89.

18. Абрамович, А.И. Гигантский магнитоколорический эффект вблизи температуры Кюри в Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> манганите / А.И. Абрамович, А.В. Мичурин, О.Ю. Горбатенко, А.Р. Кауль // ФТТ. –2001. – Т. 43. – С. 687-689.

19. Laiho, R. Shubnikov-de Haas Effect in  $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_3As_2$  Far from the Zero-Gap State / R. Laiho, K.G. Lisunov, V.N. Stamovs and V.S. Zahvalinskii // J. Phys. Chem. Solids. – 1996. –V. 57. No 1. – P. 1-5.

20. Цидильковский, И.М. Электроны и дырки в полупроводниках. Энергетический спектр и динамика // Издательство "Наука", Главная редакция физико-математической литературы, М. – 1972. – С. 640.

21. Кучис, Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. – М.: Радио и связь. – 1990. – С. 264.

22. Laiho, R. Variable-range hopping conductivity in  $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ : evidence of a complex gap in density of states near the Fermi level / R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, M.A. Shakhov, M.O. Safontchik, V.S. Stamov, M.V. Shubnikov and V.S. Zakhvalinskii // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – V. 14. – P. 8043-8055.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ:

 Захвалинский, В.С. Исследование осцилляций Шубникова-де Гааза в α<sup>'''</sup>-фазе твердых растворов (Cd<sub>1-x-y</sub>Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>)<sub>3</sub>As<sub>2</sub> / В.С. Захвалинский, Е. Lähderanta, А. Lashkul, П.А. Петренко, М.О.Шахов, М.Н. Захвалинская, Е.А. Пилюк // Научные Ведомости БелГУ. Серия: Математика. Физика. – 2011. – №23(118). – Вып. 25. – С.215-219.

 2.
 Захвалинский, В.
 Гальваномагнитные
 свойства

 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>
 / В.С.
 Захвалинский, А. Laskhul, Е. Lähderanta,

 M. Savitskiy, Е. Пилюк, М. Шахов // ФТТ. –2013. – Т. 55. – С. 273-277.

3. Захвалинский, В.С. Исследование гальваномагнитных свойств разбавленного магнитного полупроводника (Cd<sub>1-x-y</sub>Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>As<sub>3</sub>, / В.С. Захвалинскийй, А.V. Lashkul, Е. Lähderanta, М.А. Шахов, Е.А. Пилюк, П.А. Петренко и А.В. Кочура // Известия ЮЗГУ, серия Физика и Химия. – 2012. – № 2. – С. 82-87.

В других изданиях:

Zakhvalinskii, V. Low-Field Magnetic Properties of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> / V. Zakhvalinskii, A. Lashkul, E. Lähderanta, E. Pilyuk, A. Mashirov // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM). – 2011. – P. 196.

2. Mazur, A.S. Investigation of a behavior of  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-y}Fe_yO_3$  ceramic samples using NMR technique / A.S. Mazur, V.S. Zakhvalinskii, E.A. Piliuk, V.V. Matveev // Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter, 9th Meeting «NMR in Heterogeneous System». – 2012. – P. 107.

3. Залетов, В.Г. Магнетоэлектрический эффект в твердых растворах (x = 0.1;0.5) В.Γ. Залетов.  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ / A.B. Назаренко, В.С. Захвалинский, E.A. Пилюк, Ю.В. Кабиров, Α.Γ. Рудская. М.Ф. Куприянов // Первый международный междисциплинарный симпозиум, Бессвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива – современность – прогнозы). – 2012. – C. 126.

4. Назаренко, А.В. Структура и магнетоэлектрические свойства Мпсодержащих твердых растворов с замещением Mn на Cu / A.B. Назаренко, В.Γ. Залетов. А.Г. Рудская, Ю.В. Кабиров, М.Ф. Куприянов, В.С. Захвалинский, Е.А. Пилюк // Х Всероссийская конференция Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. – 2012. – С. 56.

Подписано в печать 25.04.2013. Гарнитура Times New Roman Формат 60×84/16. Усл. п. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 177. Оригинал-макет подготовлен и тиражирован в ИД «Белгород» НИУ «БелГУ» 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85