

PACS: 61.46.+w, 62.50.+p, 66.35.+a, 75.47.Gk, 75.75.+a

В.П. Пащенко<sup>1</sup>, Ю.Ф. Ревенко<sup>1</sup>, А.В. Пащенко<sup>1</sup>, Н.Г. Касатка<sup>1</sup>,  
В.Н. Варюхин<sup>1</sup>, В.К. Прокопенко<sup>1</sup>, А.А. Шемяков<sup>1</sup>, Н.Г. Кисель<sup>1</sup>,  
В.З. Спусканюк<sup>1</sup>, В.Я. Сычева<sup>1</sup>, Ю.С. Прилипко<sup>2,3</sup>, С.Ю. Прилипко<sup>3</sup>

### КОЛОССАЛЬНЫЕ МАГНИТО- И БАРОРЕЗИСТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОПОРОШКОВЫХ ПРЕССОВКАХ, МЕЗО- И НАНОСТРУКТУРНЫХ КЕРАМИКЕ И ПЛЕНКЕ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Донецкий научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины  
ул. Б. Комиссаров, 17а, г. Донецк, 83096, Украина

<sup>3</sup>Донецкий национальный технический университет МОН Украины  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

Статья поступила в редакцию 4 ноября 2005 года

*Получены и исследованы рентгеноструктурным, резистивным и магнитным методами измельченные порошки и прессовки, сформованные высоким гидростатическим давлением (ВГД), керамические и тонкопленочные образцы  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ . Установлено, что свойства нанопорошков, измельченных различной продолжительностью ( $\tau = 0-16$  h) в шаровой мельнице с халцедоновыми шарами, и прессовок связаны с изменением удельной поверхности порошков (в 5.5 раза) и намолом  $\text{SiO}_2$  (до 20 mass%). Повышение ВГД до 1.6 GPa приводит к увеличению плотности прессовок на 20% и уменьшению на порядок удельного сопротивления, повышению магниторезистивного эффекта (МРЭ) на 22% и барорезистивного (БРЭ) на 90%. Эти эффекты, обнаруженные на прессовках, обусловлены туннелированием на межчастичных контактах. Наблюдаемые на керамике два вида МРЭ имеют мезоструктурную межкристаллитную природу при пониженных температурах и наноструктурную кластеризованную – вблизи фазовых переходов металл–полупроводник ( $T_{ms}$ ) и ферро–парамагнетик ( $T_C$ ). Для наноструктурных тонких пленок характерен только один МРЭ вблизи  $T_{ms}$  и  $T_C$ .*

### Введение

К наиболее перспективным функциональным материалам современной техники относятся наноструктурные металлооксиды. Среди интенсивно исследуемых в последние годы металлооксидных материалов выделяются редкоземельные манганиты [1–3]. В них вблизи температур фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_C$  наблюдается колоссальный МРЭ, природа которого до настоящего

времени является дискуссионной [4–6]. Его связывают с различными структурными, магнитными и резистивными неоднородностями [7–9], в том числе нано- и мезоскопической масштабности [10,11]. В связи с тем, что максимальные значения температур фазовых переходов  $T_{ms}$ ,  $T_C$  и пика МРЭ ( $T_p$ ) характерны для допированных стронцием манганит-лантановых перовскитов [12,13], такие манганиты представляют повышенный научный и практический интерес. Дополнительный интерес связан со сверхстехиометрическим марганцем, который образует наноструктурные кластеры [14,15]. В большинстве исследований, выполненных на керамических [16,17], тонкопленочных [18,19] и объемных монокристаллических [20,21] образцах, недостаточно внимания уделено магнитным и электрическим явлениям, протекающим в наноструктурных материалах. Особенностью данной работы является изучение наноструктурной кластеризации и связанных с ней магнито- и барорезистивного эффектов в нанопорошковых прессовках, мезоструктурной керамике и тонких пленках нестехиометрических манганит-лантановых перовскитов.

### Методы исследования

Основными методами исследований были:

- 1) рентгеноструктурный на установке ДРОН-3 в Си-излучении – для определения фазового состава, типа структуры и ее параметров;
- 2) четырехзондовый резистивный – для нахождения удельного сопротивления  $\rho$  и температуры фазового перехода  $T_{ms}$ ;
- 3) магнитный – для определения магнитной восприимчивости  $\chi$ , температуры Кюри  $T_C$ , магнитной неоднородности  $\Delta T_C$  и коэрцитивной силы  $H_c$ ;
- 4) магниторезистивный – для установления МРЭ  $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$  (где  $\rho_0$  – удельное сопротивление при  $H = 0$ ,  $\rho_H$  – при  $H = 2.3$  или  $5$  кОе);
- 5) термогравиметрический – для контроля изменения содержания кислорода и, соответственно, валентностей марганца;
- 6) метод низкотемпературной адсорбции (БЭТ) – для определения удельной поверхности порошков  $S_{sp}$ .

### Технология получения образцов

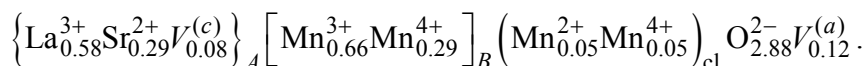
Исследуемые образцы одинакового катионного состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  получали по оксидно-солевой технологии из порошковых смесей  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ . Синтезирующий отжиг порошков осуществляли при  $900^\circ\text{C}$  (20 h) с последующим предварительным измельчением в агатовой ступке. Полученные таким способом порошки являлись контрольными ( $\tau = 0$ , где  $\tau$  – время помола, h) по сравнению с порошками, доизмельченными в шаровой планетарной мельнице с халцедоновыми шарами ( $\tau = 0$ –16 h). При одинаковом синтезирующем отжиге и предварительном измельчении в агатовой ступке исследуемые порошки отличались удельной поверхностью. Контрольные и доизмельченные в шаровой мельнице порошки предварительно

прессовали ( $P_0 = 0.2$  GPa) в металлической пресс-форме, затем подвергали допрессовке ВГД при  $P = 0; 0.2; 0.4; 0.8; 1.5$  GPa. Объектами исследований являлись как нанопорошковые прессовки, так и мезоструктурная керамика и наноструктурная тонкая пленка с «избыточным» сверхстехиометрическим марганцем  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ .

### Результаты и их обсуждение

Согласно рентгеноструктурным данным порошки, предварительно измельченные в агатовой ступке, керамика и пленка были однофазными и содержали перовскитоподобную ромбоэдрически искаженную ( $R\bar{3}c$ ) структуру с параметрами  $a = 7.770$  Å и  $\alpha = 90.40^\circ$ .

Молярная формула идеальной перовскитовой структуры  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , а реальной, определенной согласно механизму дефектообразования [22] с учетом распределения катионов по  $A$ - и  $B$ -позициям:



Дефектная структура содержит катионные вакансии  $V^{(c)}$  в  $A$ -позициях, анионные вакансии  $V^{(a)}$  и более сложные наноструктурные дефекты кластерного типа, по составу и строению близкие к  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , когда  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ . При этом ионы  $\text{Mn}^{2+}$  кластера находятся в деформированных  $A$ -позициях с нарушенным координационным числом, а  $\text{Mn}^{4+}$  дополняют до комплектности  $B$ -позиции.

Порошки, доизмельченные в мельнице с халцедоновыми шарами, содержали и вторую фазу  $\alpha$ -кварца ( $\text{SiO}_2$ ), количество которой возрастало с увеличением продолжительности домола  $\tau$ .

Влияние  $\tau$  на количество  $\text{SiO}_2$ , удельную поверхность порошка  $S_{sp}$ , плотность прессовок и их свойства иллюстрирует таблица. Увеличение  $\tau$  привело к росту удельной поверхности от  $1.7$  м<sup>2</sup>/г ( $\tau = 0$ ) до  $9.4$  м<sup>2</sup>/г ( $\tau = 16$  h), т.е. в 5.5 раза, и к увеличению намола  $\text{SiO}_2$  до 20 mass%. Такие изменения  $S_{sp}$ , и особенно намола  $\text{SiO}_2$ , привели к уменьшению плотности  $\gamma$  прессовок. Заметное снижение плотности исходных (недоизмельченных) прессовок  $\gamma_0$ , сформованных анизотропным давлением в металлической пресс-форме, и плотности допрессованных ВГД  $\gamma$ , при увеличении продолжительности домола связано в первую очередь с повышением содержания  $\text{SiO}_2$ , плотность которого ( $\gamma = 2.651$  г/см<sup>3</sup>) меньше по сравнению с рентгеновской плотностью идеальной ( $\gamma_{id} = 6.175$  г/см<sup>3</sup>) и даже дефектной ромбоэдрической перовскитовой ( $\gamma_{def} = 5.939$  г/см<sup>3</sup>) структур.

Увеличение продолжительности домола приводит к существенному (на несколько порядков) повышению сопротивления (таблица) вследствие увеличения  $S_{sp}$ , протяженности межчастичных контактов и, особенно, содержания  $\text{SiO}_2$ , сопротивление которого высокое ( $\rho_0 = 10^{10}$  Ω·м).

Таблица

Влияние продолжительности помола на физико-химические свойства  
нанопорошковых прессовок ( $P = 1.5$  GPa)  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$   
( $\gamma_0$  – плотность при  $P = 0.2$  GPa,  $\gamma$  – при  $P = 1.5$  GPa)

$\tau$ , h	SiO <sub>2</sub> , mass%	$S_{sp}$ , m <sup>2</sup> /g	$\gamma$ , g/cm <sup>3</sup>		$H_c$ , Oe	$\rho_0$ , kΩ·cm (77 K)	MR, %		$E_a$ , meV
			$\gamma_0$	$\gamma$			1 kOe	2.3 kOe	
0	0	1.7	3.51	4.03	70	0.14	12	15	211
1	2	3.2	3.46	4.06	120	4.8	10	12	210
2	4	3.8	3.35	4.0	130	16.7	8	10	200
4	5	4.2	3.20	3.83	140	43.0	7	9	185
8	7	5.6	3.10	3.76	160	490	5	7	190
16	20	9.4	2.56	3.24	–	30435	–	–	163

Анализ температурных зависимостей относительной магнитной восприимчивости  $\chi$  прессовок, сформованных ВГД ( $P = 0$ – $1.6$  GPa) показал, что величина  $T_C$  практически не зависит от  $\tau$  и  $P$ . Характер кривых  $\chi(T)$  свидетельствует о ферромагнитном характере магнитного упорядочения. Температуру  $T_C$  определяли по точке перегиба на кривых  $\chi(T)$  в области магнитного фазового перехода, т.е.  $\left. \frac{\partial \chi(T)}{\partial T} \right|_{T=T_C} = \max$ , что соответствует наибольшей

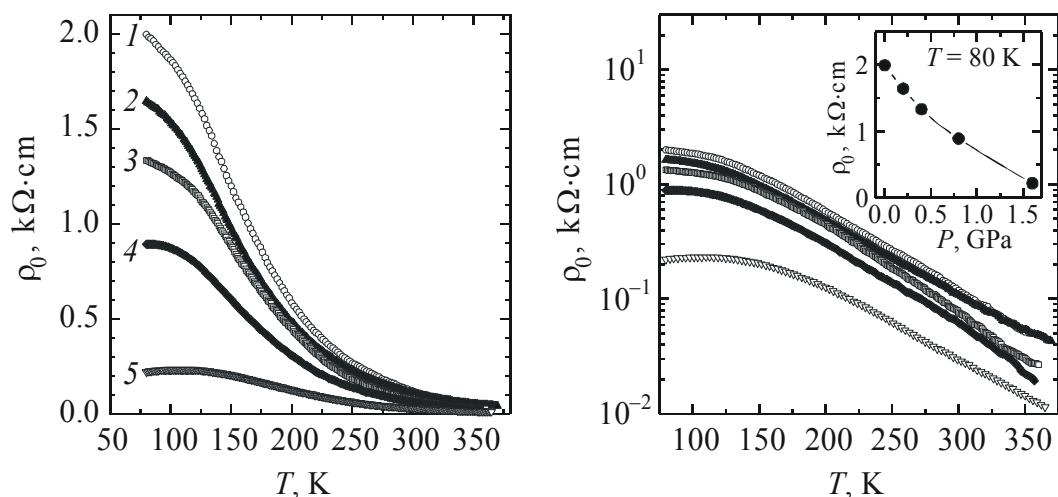
скорости упорядочения магнитного момента под действием измерительного поля 0.1 Oe с модуляционной частотой 600 Hz. Магнитному упорядочению соответствует широкий температурный интервал  $\Delta T_C = 375$ – $150$  K, связанный с магнитной неоднородностью. Ширину магнитного фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик  $\Delta T_C = (T_{C1}, T_{C2})$  определяли по температурному интервалу от температуры возникновения ближнего магнитного порядка  $T_{C1}$  до температуры установления дальнего магнитного порядка  $T_{C2}$ . На зависимостях  $\chi(T)$  температурам  $T_{C2}$  и  $T_{C1}$  соответствуют температуры максимального значения  $\chi$  и перехода образцов в парамагнитное состояние ( $\chi \rightarrow 0$ ).

Из температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho_0$  (рис. 1), которое увеличивается при понижении температуры, следует вывод о полупроводниковом характере проводимости. Значения  $\rho_0$  прессовок при 77 K в зависимости от  $\tau$  приведены в таблице.

Тенденция к уменьшению энергии активации  $E_a$ , найденной из температурных зависимостей  $\rho(T) \sim T \exp[E_a/(kT)]$ , при повышении  $S_{sp}$ , т.е. при уменьшении размеров нанопорошков, тоже свидетельствует о преобладании туннельного межчастичного характера проводимости.

Особый интерес представляет влияние  $S_{sp}$  и соответствующих ей размеров нанопорошинок на МРЭ при  $H = 1$  и 2.3 kOe (таблица). Из этих данных следует, что МРЭ уменьшается более чем в 2 раза при увеличении продолжительности помола до  $\tau = 8$  h. Это, возможно, также связано с намолем SiO<sub>2</sub>.

Отдельный интерес вызывает влияние ВГД на свойства прессовок.



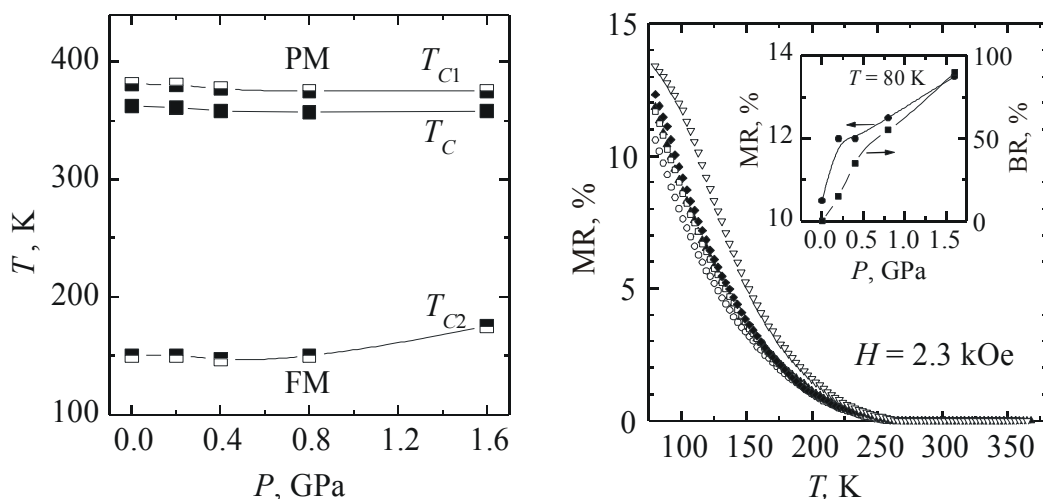
**Рис. 1.** Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho_0$  прессовок, сформированных различными высокими гидростатическими давлениями  $P$ , GPa: 1 ( $\circ$ ) – 0, 2 ( $\blacktriangle$ ) – 0.2, 3 ( $\square$ ) – 0.4, 4 ( $\blacklozenge$ ) – 0.8, 5 ( $\nabla$ ) – 1.6

**Рис. 2.** Зависимости удельного сопротивления прессовок  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  от температуры и давления (вставка)  $P$ , GPa:  $\circ$  – 0,  $\blacktriangle$  – 0.2,  $\square$  – 0.4,  $\blacklozenge$  – 0.8,  $\nabla$  – 1.6

Температурные зависимости удельного сопротивления (рис. 1) прессовок, сформированных различным гидростатическим давлением  $P = 0$ –1.6 GPa, подтверждают полупроводниковый характер проводимости. С ростом ВГД до 1.6 GPa при 80 K значение  $\rho_0$  уменьшается в 10 раз. При этом практически линейная экспоненциальная зависимость  $\rho_0(T)$  при  $T > 200$  K (рис. 2) не зависит от ВГД прессования.

Исследование влияния ВГД прессования  $P$  на магнитную восприимчивость  $\chi$ , удельное сопротивление  $\rho$  и МРЭ прессовок, изготовленных из исходных порошков ( $S_{sp} = 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) и измельченных в агатовой ступке, показало, что характер изменения  $\chi$  практически не зависит от  $P$ . Сильно размытый магнитный фазовый переход ( $\Delta T_C = 375$ –150 K) подтверждает ранее сделанный вывод о магнитной неоднородности прессовок.

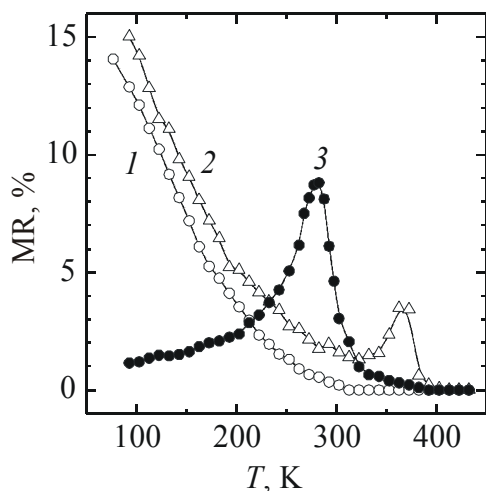
Анализ влияния  $P$  на магнитное состояние прессовок (рис. 3) показал, что магнитный фазовый переход  $T_{C1}$  слабо зависит от давления прессования. Наблюдается тенденция к повышению температуры формирования дальнего магнитного порядка  $T_{C2}$  и сужению за счет этого переходного состояния. Существенное увеличение МРЭ при 80 K с повышением ВГД (рис. 4) свидетельствует о сильном влиянии давления на МРЭ и проявлении БРЭ. Положительное влияние  $P$  на МРЭ и БРЭ иллюстрирует вставка на рис. 4. В отличие от БРЭ, наблюдаемого в керамике и пленке вблизи  $T_{ms}$  и  $T_C$  в процессе измерений [27–29], в нашем случае БРЭ туннельного типа наблюдался в прессовках вследствие предварительного воздействия ВГД. При этом по сравнению с МРЭ величина БРЭ существенно выше и достигает 90% (вставка на рис. 4).



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма магнитного состояния прессовок:  $T_C$  – температура Кюри,  $T_{C1}$  и  $T_{C2}$  – температуры установления ближнего и дальнего магнитного порядка соответственно

**Рис. 4.** Зависимости МРЭ и БРЭ прессовок  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  от температуры и давления (вставка)  $P$ , GPa:  $\circ$  – 0,  $\blacktriangle$  – 0.2,  $\square$  – 0.4,  $\blacklozenge$  – 0.8,  $\nabla$  – 1.6

Особое внимание вызывает сопоставление различных механизмов МРЭ в наноструктурных порошковых прессовках (рис. 5, кривая 1) и мезоструктурной неоднородной керамике (кривая 2), в которой наблюдаются два типа данного эффекта: 1) внутрикристаллитный при 350 К вблизи  $T_{ms}$  и  $T_C$ , связанный с наноструктурными кластерами, и 2) туннельный при  $T < 300$  К, связанный с межкристаллитными границами. Примечательно, что при 77 К значения МРЭ близки для порошковых прессовок (14%) и керамики (15%). Это, возможно, обусловлено близостью размеров порошинок и кристаллитов. Поскольку в магнетронных наноструктурных пленках толщиной  $h_f \approx 10$  нм (в отличие от нанопорошковых прессовок и мезоструктурной керамики) отсутствуют соответственно межчастичные и межкристаллитные неоднородности, на них наблюдается только один МРЭ ( $\approx 10\%$ ) при  $T_p = 290$  К. Различия



**Рис. 5.** Температурная зависимость МРЭ нанопорошковых прессовок, мезоструктурной керамики и тонкой наноструктурной пленки: 1 – нанопорошковая прессовка с размером порошинок  $d \approx 10^2$  нм ( $P = 1.6$  GPa); 2 – мезоструктурная керамика с размером кластеров  $d_{cl} \approx 10$  нм ( $t_{sin} = 1150^\circ\text{C}$ ); 3 – тонкая пленка толщиной  $h_f \approx 10^2$  нм

температур фазовых переходов  $T_{ms}$ ,  $T_C$  и пика МРЭ  $T_p$  керамики и пленки обусловлены различной их кислородной нестехиометрией и соответственно дефектностью структуры [27].

Учитывая тот факт, что ВГД – один из эффективных способов влияния на межчастичные взаимодействия и связанные с ними туннельные явления, эти результаты представляют особый интерес и требуют дополнительного углубленного теоретического анализа. Важным при этом является сопоставительный анализ природы различных механизмов МРЭ, связанного с туннельными явлениями на межчастичных границах и происходящего вблизи фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_C$ , что наблюдается в объемной керамике, монокристаллах и тонких пленках.

### Выводы

Получены и исследованы нанопорошковые прессовки, мезоструктурная керамика и наноструктурные пленки. Увеличение продолжительности измельчения в шаровой мельнице с халцедоновыми шарами (до 16 h) приводит к увеличению удельной поверхности порошков (в 5.5 раза), намола  $\text{SiO}_2$  (до 20 mass%), коэрцитивной силы (в 2.3 раза), удельного сопротивления (на 4 порядка) и к уменьшению МРЭ (в 2 раза). Прослеживается тенденция к уменьшению энергии активации при увеличении продолжительности помола.

Повышение ВГД до 1.6 GPa вызывает существенное (на порядок) уменьшение удельного сопротивления, слабое повышение температуры установления дальнего магнитного порядка и сильное увеличение магнито- и барорезистивного эффектов.

Эти эффекты, обнаруженные на прессовках, обусловлены туннелированием на межчастичных контактах. Наблюдаемые на керамике два вида МРЭ имеют: 1) мезоструктурную межкристаллитную природу при пониженных (77–300 K) температурах и 2) наноструктурную кластерного типа – вблизи температур фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_C$ . Для тонких пленок характерен МРЭ при  $T_p$  вблизи  $T_{ms}$  и  $T_C$ . Различия температур фазовых переходов керамики и пленки объяснены различной кислородной нестехиометрией и соответственно дефектностью структуры.

Учитывая тот факт, что ВГД – один из эффективных способов воздействия на межчастичные контакты и связанные с ними туннельные явления, полученные результаты представляют собой интерес и требуют углубленного теоретического анализа. Важным при этом является сопоставительный анализ различных механизмов магнито- и барорезистивных эффектов, связанных либо с туннельными явлениями на межчастичных границах, либо со спиновым рассеянием вблизи температур фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_C$ , что наблюдается в объемной керамике и монокристаллических тонких пленках.

1. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
2. Т.И. Арбузова, И.Б. Смоляк, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, А.В. Королев, ЖЭТФ **119**, 115 (2001).
3. P. Mandal, B. Ghosh, Phys. Rev. **B68**, 014422 (2003).
4. E.L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
5. М.Ю. Коган, К.И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
6. D.M. Edwards, Adv. Phys. **51**, 1259 (2002).
7. В.П. Пащенко, Е.Г. Даровских, В.С. Абрамов, Г.А. Потапов, Неорган. материалы **30**, 939 (1994).
8. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
9. Н.И. Солин, ЖЭТФ **128**, 623 (2005).
10. С.В. Труханов, ЖЭТФ **127**, 107 (2005).
11. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Р. Шимчак, С.И. Левандовский, ЖЭТФ **128**, 150 (2005).
12. A. Urushibara, Y. Moritomo, A. Asamitsu, G. Kubo, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
13. J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kumata, Solid State Ion. **B2**, 167 (2000).
14. В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак, ФТТ **45**, 870 (2003).
15. Э.Е. Зубов, В.П. Дьяконов, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак, ЖЭТФ **122**, 1212 (2002).
16. V.N. Krivoruchko, V.P. Pashchenko, Yu.V. Medvedev, S.I. Kharzev, Phys. Lett. **A245**, 163 (1998).
17. W. Basela, V. Dyakonov, V. Pashchenko, H. Szymczak, J.H. Hernandez-Velasko, A. Szytula, Phys. Status Solidi **236**, 458 (2003).
18. S. Pignard, H. Vincent, J.P. Senateur et al., Appl. Phys. Lett. **73**, 1999 (1998).
19. С.С. Кучеренко, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, С.И. Харцев, В.А. Штаба, Письма в ЖТФ **27**, № 11, 24 (2001).
20. Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Машкауцан, В.С. Гавико, В.В. Устинов, Я.М. Муковский, Д.А. Шулятев, ЖЭТФ **117**, 1181 (2000).
21. В.А. Ацаркин, В.В. Демидов, А.М. Балбашов, Письма в ЖЭТФ **80**, 693 (2004).
22. В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, В.И. Каменев, З.А. Самойленко, Неорган. материалы **35**, 1509 (1999).
23. В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, М.М. Савоста, И.С. Харцев, В.Н. Деркаченко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, А.В. Пащенко, В.П. Дьяконов, Ю. Буханцев, Г. Шимчак, ФНТ **29**, 1200 (2003).
24. А.И. Товстолыткин, В.П. Кравчик, О.И. Матвиенко, В.П. Пащенко, Г.Н. Богачева, Металлофиз. новейшие технол. **26**, 1611 (2004).
25. С.С. Кучеренко, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, В.А. Штаба, А.А. Шемяков, ФНТ **27**, 761 (2001).
26. Ю.В. Илсавский, А.В. Гольцев, К.В. Дьяконов, Н.Ф. Картенко, В.В. Попов, Э.З. Яхкин, В.П. Дьяконов, А.В. Климов, ЖЭТФ **121**, 1374 (2002).
27. В.П. Пащенко, С.С. Кучеренко, П.И. Поляков, А.А. Шемяков, В.П. Дьяконов, ФНТ **27**, 897 (2001).
28. K. Kamenev, G. Balakrishnan, M.R. Lees, Phys. Rev. **56**, 2285 (1997).
29. J.-S. Zhou, J.V. Goodenough, Phys. Rev. **B68**, 054403 (2003).



*V.P. Pashchenko, Yu.F. Revenko, A.V. Pashchenko, N.G. Kasatka, V.N. Varyukhin, V.K. Prokopenko, A.A. Shemyakov, N.G. Kisel, V.Z. Spuskanyuk, V.Ya. Sycheva, Yu.S. Prilipko, S.Yu. Prilipko*

COLOSSAL MAGNETO- AND BARORESISTIVE EFFECTS  
IN NANOPOWDER PRESSINGS, MESO- AND NANOSTRUCTURAL  
CERAMIC AND FILM  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$

Fine powders and pressings produced by high hydrostatic pressure (HHP), ceramic and thin-film  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  samples have been prepared and investigated by the X-ray structural, resistive and magnetic methods. It has been established that properties of nanopowders grinded in a ball mill with chalcedony balls during the time  $\tau$  from 0 to 16 h and properties of pressings are related to changes in specific surface of powders (by a factor of 5.5) and to milling of  $\text{SiO}_2$  (20 mass%). HHP increase to 1.6 GPa results in a 20% increase of pressing density, an order of magnitude decrease in resistivity, a 22% increase of magnetoresistance (MR), a 90% increase of baroresistive (BR) effect. The MR and BR effects revealed in pressings are due to the tunneling at interparticle contacts. Two types of MR effect observed in ceramics are of mesostructural intercrystallite nature at lower temperatures and nanostructural clusterized one – near metal–semiconductor  $T_{ms}$  and ferro–paramagnet  $T_C$  phase transitions. Nanostructural thin films are typical of a single magnetoresistive effect near  $T_{ms}$  and  $T_C$ .

**Fig. 1.** Temperature dependences of resistivity  $\rho$  of pressings produced by high hydrostatic pressure  $P$ , GPa: 1 (○) – 0, 2 (▲) – 0.2, 3 (□) – 0.4, 4 (◆) – 0.8, 5 (∇) – 1.6

**Fig. 2.** Dependences of resistivity of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  pressings on temperature and pressure (insert)  $P$ , GPa: ○ – 0, ▲ – 0.2, □ – 0.4, ◆ – 0.8, ∇ – 1.6

**Fig. 3.** The magnetic phase diagram of pressings:  $T_C$  – Curie temperature,  $T_{C1}$  and  $T_{C2}$  – temperature of the short- and long-range magnetic ordering, accordingly

**Fig. 4.** Dependences of magneto- and baroresistive effects of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  pressings on temperature and pressure (insert)  $P$ , GPa: ○ – 0, ▲ – 0.2, □ – 0.4, ◆ – 0.8, ∇ – 1.6

**Fig. 5.** Temperature dependence of MR effect of nanopowder pressings, mesostructural ceramics and thin nanostructural film: 1 – nanopowder pressing of grain size  $d \approx 10^2$  nm ( $P = 1.6$  GPa); 2 – mesostructural ceramics of cluster size  $d_{cl} \approx 10$  nm ( $t_{sin} = 1150^\circ\text{C}$ ); 3 – thin film of thickness  $h_f = 10^2$  nm