

МАШИНОБУДУВАННЯ (ЗА СПЕЦІАЛІЗАЦІЯМИ)

УДК 331.45

DOI <https://doi.org/10.32782/2521-6643-2025-1-69.21>

Пашенко О. В., доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу фазових перетворень
Донецького фізико-технічного інституту імені О. О. Галкіна
Національної академії наук України
ORCID: 0000-0002-7909-071X

Перкун І. В., кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технології захисту навколишнього середовища та безпеки праці
Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу
ORCID: 0000-0002-6523-1606

Погребняк В. Г., доктор технічних наук, професор, професор кафедри технології захисту навколишнього середовища та безпеки праці
Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу
ORCID: 0000-0002-6523-1606

ПІДВИЩЕННЯ БЕЗПЕКИ ПРАЦІ ПРИ ПРОВЕДЕННІ ГІДРОСТРУМІННОЇ ВОДОПОЛІМЕРНОЇ ПЕРФОРАЦІЇ СВЕРДЛОВИН

У статті акцентовано увагу на актуальності проблеми забезпечення безпечних умов праці при виконанні гідрострумінної водополімерної перфорації свердловин – сучасної інноваційної безвибухової технології, що активно впроваджується в процесах освоєння та інтенсифікації видобутку нафти і газу. Такий підхід дозволяє суттєво знизити ризики, пов'язані з використанням традиційних вибухових методів, проте висуває нові вимоги до технічної безпеки, зокрема через застосування високих тисків. У процесі аналізу встановлено основні джерела небезпеки, що супроводжують зазначену технологію: перевищення допустимого рівня тиску, ймовірність виникнення гідравлічних ударів, а також помилки оператора, які можуть призвести до аварійних ситуацій. З метою зниження впливу людського чинника і мінімізації ризиків запропоновано впровадження автоматизованих систем керування технологічним процесом за рахунок створення інтелектуальних сенсорних систем контролю високого тиску. Для цього методом атомізаційного гідролізу було синтезовано магнітний нанопорошок $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ (LSMO) та ущільнено під різним тиском до 1600 МПа. Було всебічно досліджено його фазовий склад, кристалічну структуру, морфологію, магнітні, магніторезонансні, транспортні, магнітоопірні та бароопірні властивості. Було показано, що зі збільшенням тиску до 1600 МПа коефіцієнт заповнення в компактах збільшується, зменшуючи середню відстань між частинками. У діапазоні кімнатних температур нанопорошок LSMO знаходиться у феромагнітному стані з температурою Кюрі 367 °К і не залежить від тиску ущільнення. Зі збільшенням тиску монотонне зменшення питомого опору зумовлене зменшенням відстані між частинками. Виявлено гігантський ефект бароопірності з встановленням наступних важливих прикладних властивостей: ефект бароопірності не обмежується температурою Кюрі та спостерігається як у феромагнітному, так і в парамагнітному станах; ефект бароопірності при постійному тиску незначно залежить від температури в широкому діапазоні від -193 до +127 °С; в діапазоні тисків від 0 до 400 МПа ефект бароопірності має найвищу чутливість, яка дорівнює 0,1%/МПа. Зроблено висновок щодо доцільності впровадження LSMO в системи безпечного управління процесами гідрострумінної водополімерної перфорації нафтових і газових свердловин.

Ключові слова: безпека праці, водополімерна перфорація, нафтогазові свердловини, нанопорошок, сенсорні системи.

Pashchenko A. V., Perkun I. V., Pogrebnyak V. G. Enhancing occupational safety in hydrojet water-polymer perforation of wells

The article focuses on the relevance of ensuring safe working conditions during hydrojet water-polymer perforation of wells – a modern innovative non-explosive technology that is actively implemented in oil and gas extraction and production intensification processes. This approach significantly reduces the risks associated with the use of traditional explosive methods; however, it introduces new safety requirements, particularly due to the application of high pressures. The analysis identifies the main sources of danger associated with this technology: exceeding the permissible pressure level, the likelihood of hydraulic shock, and operator errors that may lead to emergency situations. To reduce the impact of the human factor and minimize risks, the introduction of automated control systems for the technological process is proposed, through the creation of intelligent sensor systems for high-pressure monitoring. For this purpose, a magnetic $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ (LSMO) nanopowder has been synthesized by atomization hydrolysis and compacted under different pressures up to 1600 MPa. Their phase composition, crystal structure, morphology, magnetic, magneto-resonance, transport, magnetoresistance, and baroresistance properties have been comprehensively studied. As the pressure increases to 1600 MPa, the filling factor in the compacts increases, decreasing the average distance between particles. In the room temperature range, the LSMO nanopowder is in a ferromagnetic state with a Curie temperature 367 °K and does not depend on the compacting pressure. With increasing pressures, a monotonic decrease in resistivity is due to reducing the distance between particles. Giant baroresistance effect with the establishment of the following important applied properties has been found: baroresistance effect is not limited by the Curie temperature and is observed both in the ferromagnetic and paramagnetic states; the baroresistance effect under constant pressure slightly depends on the temperature in a wide range from – 193 to + 127 °C; in the pressure range from 0 to 400 MPa, the baroresistance effect has the highest sensitivity, which is 0.1%/MPa. The conclusion is made regarding the feasibility of implementing LSMO in safe control systems for hydrojet water-polymer perforation of oil and gas wells.

Key words: occupational safety; water-polymer perforation, oil and gas wells, nanopowder, sensor systems.

Постановка проблеми. Гідроструминна водополімерна перфорація (ГВП) є інноваційною технологією у сфері освоєння нафтових і газових свердловин, що дозволяє створювати перфораційні канали без використання вибухових речовин [1,2]. Проте, як і будь-яка технологічна операція у нафтогазовидобутку, ГВП супроводжується певними ризиками для працівників і навколишнього середовища. Основними компонентами процесу ГВП є: насадка установка високого тиску; спеціалізований гідроперфоратор; робоча рідина – вода з полімерними домішками; контрольна апаратура та системи дистанційного управління. До можливих джерел небезпеки необхідно віднести: перевищення тиску в системі; гідравлічні удари та розриви трубопроводів; пожежонебезпеку при наявності залишків газу в свердловині; втома або помилки персоналу при управлінні системами під високим тиском. Робота водополімерного перфоратора передбачає використання високих тисків у діапазоні від 100 МПа та вище [2–4]. Питання безпеки праці стають особливо актуальними в умовах високого тиску.

Підвищення рівня безпеки праці під час виконання гідроструминної водополімерної перфорації нафтогазових свердловин можливе шляхом впровадження сучасних технічних засобів контролю, що вимагає створення пристроїв захисного відключення і датчиків автоматичного контролю тиску. Такий пристрій може бути розроблений на основі магнітного наноматеріалу, для якого встановлені закономірності зміни властивостей чутливого сенсорного елемента від зовнішнього тиску. Своєчасне виявлення та усунення потенційних загроз сприятиме не лише збереженню здоров'я працівників, а й забезпеченню стабільності виробничого процесу.

Постановка завдання. Метою статті є: визначення складу та технологічних умов для синтезу магнітного нанопорошку, як функціонального матеріалу для пристроїв захисного відключення та контролю за високим тиском при проведенні гідроструминної водополімерної перфорації нафтогазових свердловин;

– синтез магнітних нанопорошків з функціональними властивостями, що дозволять забезпечити контроль тиску в процесі роботи водополімерного перфоратора;

– проведення сучасними методами дослідження функціональних властивостей наноматеріалу та встановлення закономірностей впливу складу, дисперсності та тиску на резистивні, магнітні, магніторезистивні та барорезистивні властивості синтезованого магнітного нанопорошку;

– визначення оптимального складу та чутливості щодо барорезистивного ефекту магнітного нанопорошку, який забезпечуватиме надійний моніторинг високого тиску у важкодоступних місцях свердловин з можливістю інтелектуального управління безпечною роботою обладнання.

Створення такого магнітного нанопорошку та впровадження його в пружну діелектричну матрицю дозволить отримати нанокомпозит з ефектом магнітної пам'яті та з властивостями магнітоактивного еластомеру, що дозволить використовувати функціональні властивості нового магнітного нанопорошку при створенні датчиків високого тиску для сучасних інтелектуальних систем управління технологічними процесами і, відповідно, для підвищення безпеки праці при реалізації технологій з підвищеною небезпечкою [1,5–9].

Матеріали і методи. Вибір нанопорошку. Наноматеріали на основі рідкісноземельних манганітів $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ або рідкісноземельний іон) зі структурою перовскіту, в яких тривалентний Ln заміщений на одно- або двовалентний лужний або лужноземельний А-катіон, відносяться до перспективних

багатофункціональних матеріалів [10]. Наявність конкуруючих взаємодій [11] є причиною унікального співіснування магнітних [12], магніторезистивних [13], магнітокалоричних [14], електрокаталітичних, магнітотермічних [7] та магнітопружних [15] властивостей у одному матеріалі. Багатофункціональність манганітоперовскітів обумовлена унікальною властивістю валентних електронів марганцю брати участь як у перенесенні заряду з формуванням резистивних властивостей, так і в існуванні спін-поляризованого транспорту у феромагнітному стані, з яким пов'язана поява великої кількості гальваномангнітних ефектів [16]. У рідкісноземельних манганітах поблизу температури Кюрі T_C з'являється фазовий перехід «метал-напівпровідник», поблизу якого парамагнітний (PM) діелектрик з напівпровідниковим характером провідності вище T_C різко змінює свої властивості і стає феромагнітним (FM) напівпровідником з металевим типом провідності нижче T_C . Склад $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ манганіту зі стехіометричним співвідношенням $\text{La}:\text{Sr}:\text{Mn} = 0.7:0.3:1$ є феромагнетиком з високою температурою Кюрі $T_C \sim 370$ К. Невелика кількість ~ 10 mol.% надстехіометричного марганцю покращує функціональні властивості манганіту внаслідок підвищення магнітної однорідності [17]. Нестехіометричний склад $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ (LSMO) є перспективним багатофункціональним матеріалом для його використання в прикладних цілях, оскільки має високу температуру Кюрі, велику намагніченість, високу магнітну однорідність та колосальний MR ефект у діапазоні кімнатних температур [18].

Особливий інтерес викликають нечисленні дослідження, у яких виявили ефект впливу зовнішнього тиску на функціональні властивості нанопорошкових пресувань на основі рідкісноземельних манганітів. У такому гранульованому композиті зарядовий та спиновий транспорт залежить не тільки від властивостей матеріалу, але й від розміру FM гранул, їхньої концентрації та відстані між ними. Наведені вище параметри нанокompозиту можна контролювати зовнішнім тиском. Поява барорезистивного ефекту обумовлена змінною питомою опору такого композиту під впливом зовнішнього тиску. Магнітний нанопорошок, укладений в пружну діелектричну матрицю, стає нанокompозитом з ефектом магнітної пам'яті та набором магнітних станів із властивостями, що залежать від зовнішнього тиску [19]. Встановлені закономірності впливу тиску на питомий опір і властивості магнітного LSMO нанопорошку дозволяють використовувати його як функціональний матеріал при створенні датчиків високого тиску.

Метод отримання. Нанопорошок $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ (LSMO) отримували методом спільного осадження із стехіометричної суміші компонентів $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9% metals basis), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (ACS reagent, $\geq 99.0\%$) та $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (purum p.a., $\geq 97.0\%$). Як складний розчин осадника використовували суміш (50% + 50%) карбонату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (ACS reagent, $\geq 30.0\%$ NH_3 basis) + аміаку NH_4OH (puriss. p.a., $\geq 25\%$ NH_3 basis). Отриману після осадження суспензію перемішували і зливали в фільтр для промивання і віджимання твердої фази. Отриману пасту сушили при 200°C протягом 5 годин і термообробляли на повітрі для завершення повної кристалізації. Термообробку проводили при 650°C протягом 6 годин у режимі повільного нагрівання та охолодження. Зразки виготовляли з отриманого LSMO нанопорошку шляхом попереднього пресування під тиском 200 МПа в металевій прес-формі діаметром 10 mm. Вплив високого гідростатичного тиску на властивості зразків досліджували після їх допресування під тиском $P = 0, 200, 400, 800$ та 1600 МПа. В результаті було отримано 5 партій нанопорошкових пресувань LSMO-0, LSMO-200, LSMO-400, LSMO-800 та LSMO-1600 циліндричної форми з розміром 10×2 mm. Зразки всіх партій були досить міцними, що дозволило провести повний комплекс досліджень впливу високого тиску на структуру, морфологію та функціональні властивості пресування без їх мимовільного механічного руйнування.

Методи дослідження. Фазовий склад, симетрію структури та параметри елементарної комірки визначали рентгеноструктурним методом на автодифрактометрі ДРОН-3 при кімнатній температурі з геометрією зйомок Бреґг-Брентано. Рентгенівські вимірювання проводили в режимі сканування з кроком 0.02° в інтервалі кутів 2θ від 18° до 90° з часом експозиції в кожній точці 5 s. Рентгенофазовий аналіз був виконаний на підставі порівняльного аналізу положення максимумів та їх інтенсивностей з довідковими стандартами JCPDS. Щоб виключити вплив випадкових помилок у процесі вимірювання параметрів кристалічних ґрат застосовували комбінований метод графічної екстраполяції. Похибка вимірювань параметрів кристалічної решітки та визначення фазового складу становила менше 0.01 та 3%, відповідно.

Розмір D_{XRD} областей когерентного розсіювання (ОКР) та середній розмір D частинок визначали методом Селякова-Шерера щодо розширення дифракційних ліній. У нанопорошках рівність $D_{\text{XRD}} = D$ є коректною, якщо розмір частинок знаходиться в діапазоні від 1 до 100 нм. При розрахунку D_{XRD} використовували формулу Дебая-Шерера:

$$D = \frac{K_{\text{hkl}} \cdot \lambda}{\beta(2\theta) \cdot \cos(\theta)},$$

де K_{hkl} – постійна Шерера, значення якої залежить від форми частинки та індексів (hkl) дифракційного відображення, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, $\beta(2\theta)$ – справжнє фізичне розширення, θ – кут бреґівського відображення. Відносна похибка визначення розміру D_{XRD} та $\langle D \rangle$ становила $\sim 18\%$.

Визначення рентгенівської густини ρ_x проводили, використовуючи експериментальні рентгеноструктурні дані за формулою

$$\rho_x = \frac{Z \cdot M}{N_a \cdot V_{\text{cell}}},$$

де Z – число формульних одиниць, що припадають на одну елементарну комірку, M – молярна маса досліджуваної речовини, V_{cell} – об'єм елементарної комірки, $N_a = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро. При визначенні гідростатичної щільності пресування $\rho_v = m/V$ використовували масу m та об'єм V зразка. Похибка вимірювання рентгенівської ρ_x та гідростатичної ρ_v щільності становить 0.02% та 0.1%, відповідно.

Вимірювання питомої поверхні S_{ss} нанопорошку виконували методом Брюнера-Еммета-Теллера (BET) в атмосфері суміші інертних газів $N_2 + He$ при температурі рідкого азоту $T = 77$ °К. Питому поверхню S_{ss} визначали шляхом порівняння обсягів газу-адсорбату, адсорбованого досліджуваним порошком і стандартним зразком матеріалу з відомою питомою поверхнею. Похибка вимірювань питомої поверхні S_{ss} не перевищує 6%.

Визначення розміру частинки D_{BET} проводили для моделі частинок довільної форми за формулою [20]:

$$D_{\text{BET}} = 1 / (\rho_x \cdot S_{\text{ss}}),$$

де ρ_x – рентгенівська щільність, S_{ss} – площа питомої поверхні за даними методу BET. Відносна похибка розміру D_{BET} залежить від точності методу BET і становить 6%.

Візуалізацію мікроструктури з визначенням розміру наночастинок D_{SEM} проводили методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) на растровому мікроскопі JSM-6490LV (JEOL, Japan). Фазовий та хімічний склади визначали за допомогою енергодисперсійного спектрометра INCA Penta FET3 (OXFORD Instruments, UK). Зйомку здійснювали в режимі вторинних (SEI) і розсіяних (BEI) електронів при прискорювальній напрузі 20 кВ з збільшенням в 30-20000 разів. Діаметр електронного пучка на поверхні зразка у його фокусуванні досягав 10 нм. Роздільна здатність SEM методу при даних параметрах візуалізації становить 3 нм із відносною похибкою визначення фазового складу 4%.

Розмір ультра дисперсних наночастинок визначали методом просвічуваної електронної мікроскопії (ТЕМ) на електронному мікроскопі JEM-200A («JEOL», Japan) при прискорювальній напрузі 200 кВ. При виготовленні реплік використовували ультразвуковий диспергатор при нанесенні суспензії нанопорошку на вугільну підкладку. Роздільна здатність мікроскопа при даному методі отримання реплік і збільшення в 100000 разів становила 1 нм.

Магнітні вимірювання диференціальної магнітної сприйнятливості χ_{ac} проводили модуляційним методом у змінному магнітному полі $h_{\text{ac}} = 0.1$ Ое на частоті $\nu = 600$ Гц у температурному діапазоні 77 – 400 °К. Польові залежності $\chi_{\text{ac}}(H)$ виміряли при постійному зовнішньому магнітному полі H від 0 до 1 кОе, спрямованому вздовж модуляційного поля h_{ac} . Вимірювання температурних залежностей $\chi_{\text{ac}}(T)$ проводили при природному нагріванні зразка зі швидкістю 1 К/хв з похибкою вимірювання температури ± 0.2 °К. При проведенні вимірювань вище за кімнатну температуру використовували біфілярно намотаний нагрівальний елемент. Відносна похибка вимірювання диференціальної магнітної сприйнятливості χ_{ac} не перевищує 3%.

Абсолютні значення магнітної сприйнятливості знаходили з урахуванням рівності

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 + N\chi_0} = \frac{1}{N},$$

в якому магнітна сприйнятливості феромагнітного зразка χ визначається тільки його розмагнічуючим фактором N , оскільки у феромагнітному стані магнітна сприйнятливості речовини $\chi_0 \rightarrow \infty$. Калібрування проводили на еталонному зразку феромагнітного нікелю такої ж маси, що має форму кулі, для якої $N = 4\pi/3$.

Вимірювання спектрів ЯМР на ядрах ^{55}Mn , визначення резонансних частот, магнітних та валентних станів марганцю проводили двоох імпульсним методом спінової луни [21] у діапазоні частот від 320 до 410 МГц. Запис спектрів здійснювали при температурі рідкого азоту $T = 77$ °К шляхом реєстрації залежності амплітуди сигналу відлуння від частоти коливань змінного магнітного поля під час дії збудливих імпульсів. Затримка між імпульсами становила 3–4 мкс. Похибка визначення частоти генератора становила 0.07 % або ± 250 кГц.

Вимірювання питомого опору ρ і температурних залежностей $\rho(T)$ проводили 4-зондовим методом у температурному діапазоні $T = 77\text{--}400$ °К зі стабілізацією вимірювального струму 1 мА. Контакти наносили механічним способом з використанням індію та срібної пасті. Вимірювання залежності $\rho(T)$ проводили при природному нагріванні зразка після його охолодження до температури рідкого азоту 77 °К. Швидкість нагрівання не перевищувала 1 К/хв. Точність визначення температури становила ± 0.2 К. При вимірах вище за кімнатну температуру використовували біфілярно намотаний нагрівальний елемент. Відносна похибка при визначенні питомого опору не перевищувала 0.5 %.

Магніторезистивний ефект визначали за формулою $MR = (\rho - \rho_H) / \rho$, використовуючи значення питомого опору ρ та ρ_H за відсутності магнітного поля та в полі $H = 2.3$ кОе відповідно. Температурні залежності $MR(T)$ вимірювали в температурному інтервалі від 77 до 400 К на тій же установці, що й питомий опір ρ . Польові залежності $MR(H)$ вимірювали в діапазоні від -1 до $+1$ кОе при $T = 77$ °К. Відносна похибка при вимірюванні MR не перевищувала 3%.

Барорезистивний ефект $BR = (\rho_0 - \rho_p) / \rho_0$ та його баричні залежності $BR(P)$ визначали у широкому діапазоні температур від 77 К (-196 °С) до 370 °К (+97 °С) з експериментальних значень питомого опору $\rho(T)$ LSMO пресувань, отриманих після їх допресування під тиском $P = 0$ (LSMO-0), 200 МПа (LSMO-200), 400 МПа (LSMO-400), 800 МПа (LSMO-800) та 1600 МПа (LSMO-1600). Відносна похибка BR не перевищувала 5%.

Виклад основного матеріалу. Структура, дисперсність та морфологія LSMO нанопорошка. Згідно з рентгеноструктурними даними LSMO нанопорошок був однофазним і містив ромбоєдрично спотворену $R\bar{3}c$ структуру перовскіту з параметрами елементарної комірки $a = 7.758 \text{ \AA}$ і $\alpha = 90.31^\circ$. На підставі механізму дефектоутворення [17] визначена молярна формула нанопорошку $\{La_{0.58}^{3+}Sr_{0.29}^{2+}Mn_{0.05}^{2+}V_{0.08}^{(c)}\}_A[Mn_{0.66}^{3+}Mn_{0.34}^{4+}]_B O_{2.88}^{2-}V_{0.12}^{(a)}$ і встановлено, що реальна структура містить різновалентні іони марганцю Mn_B^{4+} , Mn_B^{3+} і Mn_A^{2+} , а також катіонні $V^{(c)}$ та аніонні $V^{(a)}$ вакансії. Результати методу SEM підтвердили хімічний і фазовий склад LSMO порошку. З аналізу рентгеноструктурних даних було визначено рентгенівську щільність $\rho_x = 6.205 \text{ г/см}^3$ порошку та розмір областей когерентного розсіювання $D_{XRD} = 17 \pm 3$ нм (див. таблицю 1). Результати методу BET дозволили визначити питому поверхню $S_{ss} = 11.9 \text{ м}^2/\text{г}$ і середній розмір частинок $D_{BET} = 14 \pm 1$ нм. У LSMO нанопорошку зі збільшенням тиску пресування P від 0 до 1600 МПа відбулося збільшення гідростатичної щільності ρ_v від 3.31 до 3.90 г/см^3 , що зумовлено ущільненням частинок у порошок за рахунок зменшення відстані між ними.

На рис. 1 зображена морфологія LSMO нанопорошку за даними методу TEM. Частинки мають сферичну форму з гофрованим поверхневим шаром та середній розмір $D_{TEM} = 15 \pm 2$ нм. На підставі порівняльного аналізу D_{XRD} , D_{BET} та D_{TEM} розмірів визначено середній розмір частинок $\langle D \rangle = 14 \pm 2$ нм у LSMO нанопорошку.

Таблиця 1

Властивості нанопорошкових LSMO пресувань

Зразок	$\rho_x, \text{г/см}^3$	$\rho_v, \text{г/см}^3$	ρ_v/ρ_x	$S_{ss}, \text{м}^2/\text{г}$	Розмір частинок, нм		
					D_{XRD}	D_{BET}	D_{TEM}
LSMO-0	6.205	3.31	0.533	11.9	17±3	14±1	15±2
LSMO-200	6.205	3.32	0.535	11.9	17±3	14±1	15±2
LSMO-400	6.205	3.43	0.553	11.9	17±3	14±1	15±2
LSMO-800	6.205	3.77	0.608	11.9	17±3	14±1	15±2
LSMO-1600	6.205	3.90	0.628	11.9	17±3	14±1	15±2

Примітка: ρ_x – рентгенівська щільність, ρ_v – гідростатична щільність, ρ_v/ρ_x – коефіцієнт заповнення, S_{ss} – питома поверхня порошку, D_{XRD} – розмір областей когерентного розсіювання, D_{BET} та D_{TEM} – середній розмір часток за даними BET та TEM

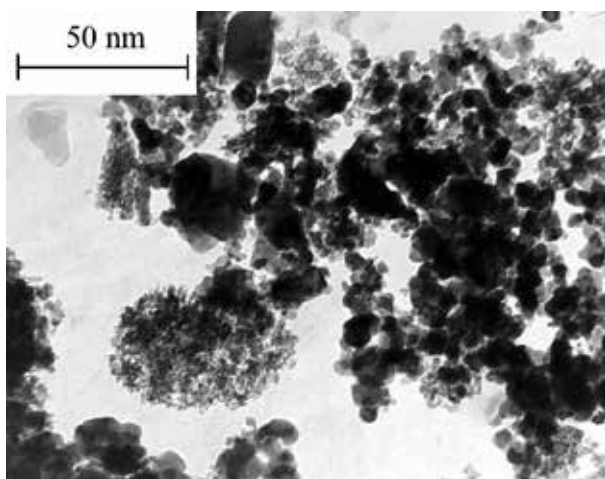


Рис. 1. Морфологія LSMO нанопорошку за даними методу TEM

Для монодисперсної системи, що складається із сферичних частинок, найбільша щільність упаковки без порушення форми та цілісності частинок досягається при коефіцієнті заповнення 0.74 [22]. При такому коефіцієнті заповнення максимальне значення гідростатичної щільності порошку LSMO не може перевищувати $0.74 \cdot \rho_x = 4.59 \text{ г/см}^3$. Як видно з таблиці 1 зі збільшенням тиску пресування від 200 до 1600 МПа, щільність упаковки збільшується від 72 до 85 % від її максимального значення 4.59 г/см^3 . Це дозволяє проводити

високочутливий моніторинг функціональних властивостей LSMO пресувань, в яких властивості пресування залежать від щільності упаковки, тобто від відстані між частинками. До таких властивостей відносяться питомий опір та магнітоопір FM частинок у діелектричній матриці [23] та їх баричні залежності.

Магнітні властивості LSMO нанопорошку. З температурних залежностей абсолютної магнітної сприйнятливості LSMO пресувань видно, що всі пресування знаходяться у FM стані з температурою Кюрі $T_C = 365$ °K (див. рис. 2).

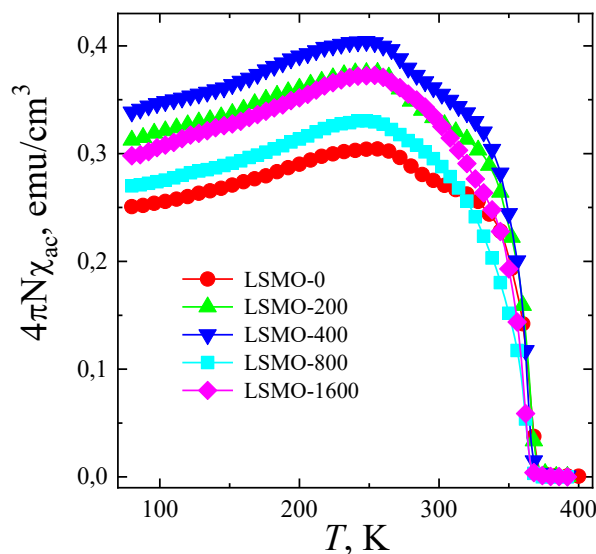


Рис. 2. Вплив зовнішнього тиску $P = 0$ (LSMO-0), 200 МПа (LSMO-200), 400 МПа (LSMO-400), 800 МПа (LSMO-800) та 1600 МПа (LSMO-1600) на температурні залежності абсолютної магнітної сприйнятливості $4\pi N\chi_{ac}(T)$ LSMO пресувань

Магнітна сприйнятливості показує немонотонний перебіг залежності зміни частки FM фази від тиску пресування. Спочатку вміст FM фази збільшується від 25.1 до 33.9 % зі збільшенням тиску пресування до $P = 400$ МПа, а потім зменшується до 29.8% за подальшого збільшення P до 1600 МПа. Такий немонотонний хід зміни частки FM фази обумовлений збільшенням антиферомагнітного або суперпарамагнітного вкладу від дипольних взаємодій при сильному зближенні FM наночастинок [24], яке відбувається під впливом зовнішнього тиску. Температура $T_C = 365$ °K не залежить від тиску в усьому діапазоні $P = 0$ –1600 МПа, що свідчить про відсутність впливу тиску на хімічний та фазовий склад пресувань, а також розмір FM частинок в LSMO порошку.

Магніторезонансні властивості LSMO нанопорошка. Симетричні спектри NMR ^{55}Mn (див. рис. 3) свідчать про FM характер взаємодій у LSMO нанопорошках та високий ступень магнітної однорідності оточення марганцю, що перебуває у стані високочастотного $\sim 10^{12}$ Гц подвійного обміну [5].

При апроксимації резонансних кривих функцією Гауса була визначена резонансна частота $F_0 = 375.4 \pm 0.1$ МГц та ширина резонансної кривої на її піввисоті $(\Delta F_0)_{1/2} = 21.7 \pm 0.2$ МГц.

Раніше було встановлено, що NMR-спектри від локалізованих станів Mn^{4+} та Mn^{3+} мають резонансні частоти $F_0 = 320$ МГц для Mn^{4+} [25] та $F_0 = 410$ МГц для Mn^{3+} [26,27]. Проміжне значення резонансної частоти $F_0 = 375.4$ МГц та її відсутність на частотах 320 та 410 МГц (див. рис. 3) свідчить про те, що марганець перебуває в стані змінної валентності $\text{Mn}^{\bar{w}+}$ із середнім значенням $\bar{w} = 3.4$, яке було отримано з формули [5]

$$\bar{w} = \frac{4F(\text{Mn}^{3+}) - 3F(\text{Mn}^{4+}) - F_0}{F(\text{Mn}^{3+}) - F(\text{Mn}^{4+})},$$

де F_0 – резонансна частота спектру NMR ^{55}Mn , $F(\text{Mn}^{3+})$ та $F(\text{Mn}^{4+})$ – резонансні частоти локалізованих станів Mn^{3+} і Mn^{4+} . Усереднена валентність $\bar{w} = 3.4$ означає, що при високочастотному подвійному обміні ймовірність знаходження марганцю в одній і тій же В-позиції в Mn^{3+} стані становить 60%, а в Mn^{4+} стані – 40%. Відсутність впливу тиску пресування на резонансну частоту $F_0 = 375.4$ МГц, усереднену валентність $\bar{w} = 3.4$ та магнітну однорідність $(\Delta F_0)_{1/2} = 21.7$ МГц означає еквівалентність магнітного стану для всіх пресувань. Розбіжності функціональних властивостей пресувань, отриманих при різних тисках пресування, будуть обумовлені лише різницею довжини тунелювання при переносі заряду між FM частинками.

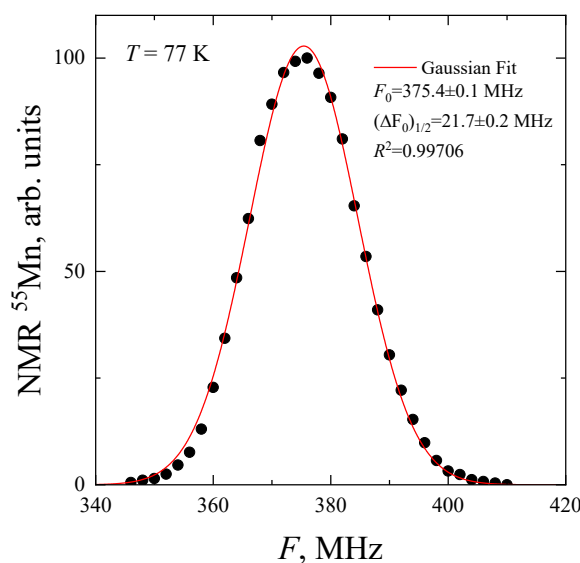


Рис. 3. Спектр NMR ^{55}Mn нанопорошку LSMO та його апроксимація функцією Гауса

Примітка: F_0 – резонансна частота, $(\Delta F_0)_{1/2}$ – ширина резонансної кривої її піввисоти

Транспортні та магнітотранспортні властивості LSMO пресувань. На рис. 4 наведено температурні залежності питомого опору $\rho(T)$ та магніторезистивного ефекту $MR(T)$. На залежностях $\rho(T)$ спостерігається напівпровідниковий тип провідності та відсутність фазового переходу «метал-напівпровідник». Зі зростанням тиску пресування відбувається монотонне зменшення ρ , зумовлене зменшенням відстані між наночастинками при ущільненні LSMO нанопорошку. Лінійний хід температурної залежності $\ln\rho(T)$ у всіх LSMO пресуваннях підтвердив термоактивовану природу активаційного процесу провідності тунельного типу.

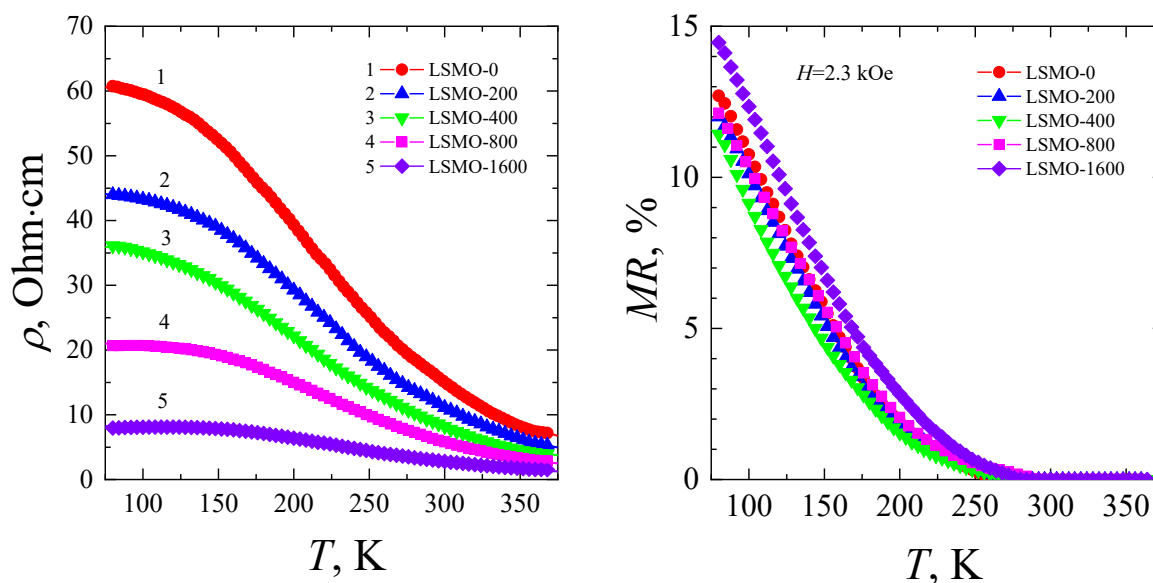


Рис. 4. Вплив тиску пресування $P = 0$ (1), 200 МПа (2), 400 МПа (3), 800 МПа (4) та 1600 МПа (5) на температурні залежності питомого опору $\rho(T)$ та магніторезистивного ефекту $MR(T)$ пресувань LSMO

Важливою характеристикою властивостей магніторезистивних функціональних матеріалів є температурна залежність $MR(T)$. З Рис. 4 видно, що зі зростанням тиску спостерігаються немонотонне збільшення MR ефекту тунельного типу [28]. При $T = 80$ °K у магнітному полі $H = 2.3$ kOe величина MR ефекту перебуває у діапазоні 12.7–14.5 %. MR ефект спочатку зменшується від 12.7 до 11.4 % із зростанням тиску P від 0 до 400 МПа, а потім збільшується до 12.1% при подальшому збільшенні тиску до 1600 МПа. Слід зазначити, що значення $MR > 10$ % для La-Sr-Mn систем вважається високим навіть для керамічних зразків [29]. Важливою функціональною особливістю LSMO пресувань є низька температура появи магнітоопору при

$T^{\text{baset}} = 282 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ($9 \text{ }^{\circ}\text{C}$), що набагато нижче температури появи FM взаємодій при $T_{\text{C}} = 365 \text{ K}$ ($92 \text{ }^{\circ}\text{C}$). В об'ємних зразках повинна виконуватись рівність $T^{\text{baset}} \approx T_{\text{C}}$ [30]. Причиною появи сильної відмінності температур T^{baset} та T_{C} в LSMO нанопорошках є їхня ультрадисперсність, оскільки в ультрадисперсній магнітній наночастинці зі зменшенням її розміру спостерігається різке збільшення коерцитивності та часу релаксації на багато порядків. Низькі значення температури T^{baset} сильно обмежують функціональні можливості використання MR ефекту в прикладних цілях через низькі значення температури появи магнітоопору.

Барорезистивний ефект у LSMO пресуваннях. З рис. 5 видно, що в LSMO пресування спостерігається барорезистивний ефект $BR = (\rho_0 - \rho_p)/\rho_0$ у всьому широкому вимірювальному температурному інтервалі від 80 до 370 °K (від $-193 \text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+97 \text{ }^{\circ}\text{C}$). При збільшенні тиску пресування барорезистивний ефект досягає гігантських значень $BR = 28.2 \pm 1.3\%$ при $P = 200 \text{ МПа}$ (LSMO-200), $41.0 \pm 2.4 \%$ при $P = 400 \text{ МПа}$ (LSMO-400), $63.9 \pm 1.2 \%$ при $P = 800 \text{ МПа}$ (LSMO-800) та $84.0 \pm 1.7\%$ при $P = 1600 \text{ МПа}$ (LSMO-1600).

Відмінною особливістю BR ефекту є те, що він існує в дуже широкому температурному діапазоні від -193 до $+97 \text{ }^{\circ}\text{C}$ і, на відміну від MR ефекту, спостерігається як у FM, так і у стані PM незалежно від температури Кюрі. Більш того, як видно з ізотерм намагніченості (див. Рис. 5), величина BR ефекту залежить тільки від тиску P і з точністю похибки експерименту $\pm 5 \%$ залишається постійною у всьому температурному інтервалі від -193 до $+97 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

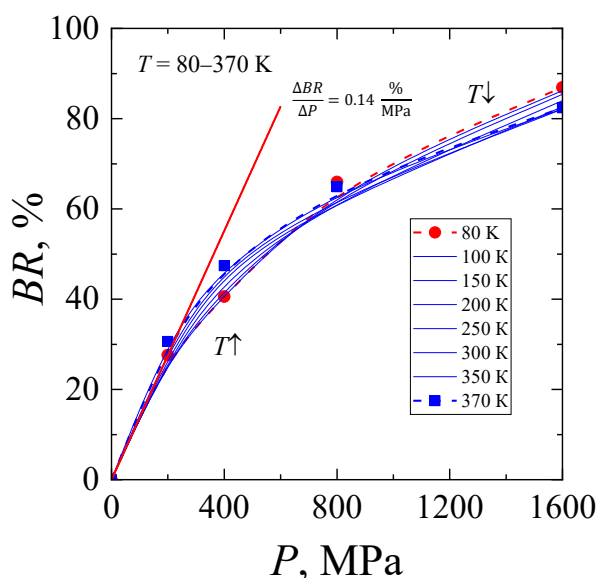


Рис. 5. Барорезистивний ефект у LSMO нанопорошку

Також слід відзначити високу чутливість BR ефекту $\frac{\Delta BR}{\Delta P} = 0.14 \frac{\%}{\text{МПа}}$ до зміни тиску на початковій стадії кривої $BR(T)$, що дозволяє використовувати магнітний нанопорошок LSMO у пристроях захисного відключення та контролю за тиском при виконанні гідроструминної водополімерної перфорації нафтогазових свердловин. А відсутність насичення при $P > 1 \text{ ГПа}$ є необхідною умовою при створенні датчиків високого та надвисокого тиску. Такі функціональні особливості LSMO пресування представляють великий інтерес з точки зору їх використання при створенні датчиків тиску для сучасних інтелектуальних систем управління технологічними процесами.

Дослідно-промислова апробація пристроїв захисного відключення і датчиків автоматичного контролю тиску з функціональними сенсорами на основі створеного наноматеріалу підтвердила їх високу ефективність в підвищенні рівня безпеки праці при виконанні гідроструминної водополімерної перфорації нафтогазових свердловин [1].

Висновки. Створений магнітний нанопорошок впроваджений в пружну діелектричну матрицю, дозволив отримати нанокомпозит з ефектом магнітної пам'яті та з властивостями магнітоактивного еластомеру, що дозволило використовувати функціональні властивості нового магнітного нанопорошку при створенні датчиків високого тиску для сучасних інтелектуальних систем управління технологічними процесами;

Наноматеріал з великим барорезистивним ефектом і запропонований концептуальний підхід використання його як елемента до функціональних сенсорів пристроїв захисного відключення та контролю за високим тиском є ефективним технічним засобом підвищення рівня безпеки праці під час виконання гідроструминної водополімерної перфорації нафтогазових свердловин.

Список використаних джерел:

1. Pogrebnyak V. G., Chudyk I. I., Pogrebnyak A. V., Perkun I. V. Perforation of oil and gas wells by a high-velocity jet of polymer solution. *Nafta – Gaz*. 2022. № 78 (1), P. 3–12. doi: 10.18668/NG.2022.01.01.
2. Pogrebnyak V. G., Chudyk I. I., Pogrebnyak A. V., Perkun I. V. High-efficiency Casing Perforation Oil and Gas Wells. *SOCAR Proceedings*. 2021. № 2, P. 112–120. doi: 10.5510/OGP2021SI200578.
3. Liu H., Wang F., Wang Y., Gao Y., Cheng J. Oil well perforation technology: Status and prospects. *Petroleum Exploration and Development*. 2014. № 41 (6), P. 798–804. doi: 10.1016/S1876-3804(14)60096-3.
4. Grove B., Werner A., Han C. Explosion-induced damage to oilwell perforating gun carriers. *WIT Transactions on the Built Environment*. 2006. № 87, P. 165–176. doi: 10.2495/SU060171.
5. Pashchenko A. V., Pashchenko V. P., Prokopenko V. K., Pogrebnyak V. G. [et al.]. Imperfection of the clustered perovskite structure, phase transitions, and magnetoresistive properties of ceramic $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.3$). *Physics of the Solid State*. 2012. № 54 (4), P. 767–777. doi: 10.1134/S106378341204021X.
6. Wei Z., Pashchenko A. V., Liedienov N. A., Pogrebnyak V. G. [et al.]. Multifunctionality of lanthanum-strontium manganite nanopowder. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. № 22(21), P. 11817–11828. doi: 10.1039/d0cp01426e.
7. Pashchenko A. V., Liedienov N. A., Fesych I. V., Pogrebnyak V. G. [et al.]. Smart magnetic nanopowder based on the manganite perovskite for local hyperthermia. *RSC Advances*. 2020. № 10(51), P. 30907–30916. doi: 10.1039/d0ra06779b.
8. Pashchenko A. V., Liedienov N. A., Li Q., Pogrebnyak V.G. [et al.]. Control of dielectric properties in bismuth ferrite multiferroic by compacting pressure. *Materials Chemistry and Physics*. 2021. № 258, art. 123925. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123925
9. Liedienov N. A., Fesych I. V., Prokopenko V. K., Pashchenko A. V., Pogrebnyak V.G. [et al.]. Giant baroresistance effect in lanthanum-strontium manganite nanopowder compacts. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. № 938, art. 168591. doi: 10.1016/j.jallcom.2022.168591.
10. Xia W., Pei Z., Leng K., Zhu X. Research Progress in Rare Earth-Doped Perovskite Manganite Oxide Nanostructures. *Nanoscale Research Letters*. 2020. № 15 (1), art. 9. doi: 10.1186/s11671-019-3243-0.
11. Tokura Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Rep. Prog. Phys.* 2006. № 69 (3), P. 797–851.
12. Liedienov N.A., Kalita V.M., Pashchenko A.V., Dzhesherya Yu.I. [et al.]. Critical Phenomena of Magnetization, Magnetocaloric Effect, and Superparamagnetism in Nanoparticles of Non-Stoichiometric Manganite. *J. Alloys Compd.* 2020. № 836, art. 155440. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155440.
13. Haghiri-Gosnet A.-M., Renard J.-P. CMR manganites: physics, thin films and devices. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. № 36 (8), P. R127 – R150. doi: 10.1088/0022-3727/36/8/201.
14. Liedienov N.A., Wei Ziyu, Kalita V. M., Pashchenko A.V. [et al.]. Spin-dependent magnetism and superparamagnetic contribution to the magnetocaloric effect of non-stoichiometric manganite nanoparticles. *Appl. Mater. Today*. 2022. № 26, art. 101340. doi: 10.1016/j.apmt.2021.101340.
15. Kundys B., Szymczak H. Magnetostriction in thin films of manganites and cobaltites. *Phys. Stat, Sol. (a)*. 2004. № 201(15), P. 3247–3251. doi: 10.1002/pssa.200405427.
16. Dörr K. Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. № 39(7), P. R125 – R150. doi: 10.1088/0022-3727/39/7/R01.
17. Pashchenko A. V., Pashchenko V. P., Prokopenko V. K., Revenko Yu. F. [et al.]. Influence of structure defects on functional properties of magnetoresistance ($\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}$) $1-x\text{Mn}1+x\text{O}_3$ ceramics. *Acta Materialia*. 2014. № 70, P. 218–227. doi: 10.1016/j.actamat.2014.02.014.
18. Dyakonov V., Ślawska-Waniewska A., Nedelko N., Zubov E. [et al.]. Magnetic, resonance and transport properties of nanopowder of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. № 322 (20), P. 3072–3079. doi: 10.1016/j.jmmm.2010.05.032.
19. Mikhaylov V. I., Zubov E. E., Pashchenko A. V., Varyukhin V. N. (1999). Thermally activated conductivity and current-voltage characteristic of dielectric phase in granular metals. *J. Exp. Theor. Phys.*, 88 (4), 819–825. doi: 10.1134/1.558861.
20. Dyakonov V., Ślawska-Waniewska A., Nedelko N., Zubov E. [et al.]. Magnetic, resonance and transport properties of nanopowder of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010) № 22 (20), P. 3072–3079. doi: 10.1016/j.jmmm.2010.05.032.
21. Savosta M. M., Kamenev V. I., Borodin V. A., Novák P., [et al.]. Ferromagnetic insulating state in manganites: ^{55}Mn NMR study. *Phys. Rev. B*. 2003. № 67 (9), art. 094403.
22. Blaak R. Optimal packing of polydisperse hard-sphere fluids. II. *J. Chem. Phys.* 2000. № 112 (20), P. 9041–9045. doi:10.1063/1.481515.
23. Shklovskii B.I., Efros A.L. Tunnel transparency of disordered systems in a magnetic field. *JETPh*. 1983. № 57 (5), P. 470–476.
24. Morup S., Hansen M.F., Frandsen C. Magnetic interactions between nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2010. № 1, P. 182–190. doi: 10.3762/bjnano.1.22.

25. Kawasaki Y., Minami T., Kishimoto Y., Ohno T. [et al.]. Phase Separation in A-Site-Ordered Perovskite Manganite $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ Probed by ^{139}La and ^{55}Mn NMR. *Physical Review Letters*. 2006. № 96(3), art. 037202. doi: 10.1103/PhysRevLett.96.037202.
26. Papavassiliou G., Belesi M., Fardis M., Pissas M. [et. al.]. Orbital domain state and finite size scaling in ferromagnetic insulating manganites. *Physical Review Letters*. 2003. № 91(14), art. 147205. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.147205.
27. Savosta M. M., Novák P., Jiráček Z., Hejtmánek J., Maryško M. Temperature Dependence of ^{55}Mn NMR in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ Ferromagnetic Manganites. *Physical Review Letters*. 1997. № 79 (21), P. 4278 – 4281. doi: 10.1103/PhysRevLett.79.4278.
28. Hueso L. E., Rivas J., Rivadulla F., Lopez-Quintela M. A. Tuning of colossal magnetoresistance via grain size change in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. № 86(7), P. 3881–3884. doi: 10.1063/1.371303.
29. Pashchenko A.V., Pashchenko V.P., Prokopenko V.K., Revenko Yu.F., [et. al.]. The role of structural and magnetic inhomogeneities in the formation of magneto-transport properties of the $\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. № 416, P. 457–465. doi: 10.1016/j.jmmm.2016.05.010.
30. Coey J. M. D., Viret M., Molnar S. Mixed-valence manganites. *Adv. Phys.* 1999. № 48 (2), P. 167–293. doi: 10.1080/000187399243455.

References:

1. Pogrebnýak V. G., Chudyk I. I., Pogrebnýak A. V., Perkun I. V. (2022). Perforation of oil and gas wells by a high-velocity jet of polymer solution. *Nafta – Gaz*, no 78 (1), pp. 3–12. doi: 10.18668/NG.2022.01.01.
2. Pogrebnýak V. G., Chudyk I. I., Pogrebnýak A. V., Perkun I. V. (2021). High-efficiency Casing Perforation Oil and Gas Wells. *SOCAR Proceedings*, no. 2, pp. 112–120. doi: 10.5510/OGP2021SI200578.
3. Liu H., Wang F., Wang Y., Gao Y., Cheng J. (2014). Oil well perforation technology: Status and prospects. *Petroleum Exploration and Development*, no. 41 (6), pp. 798–804. doi: 10.1016/S1876-3804(14)60096-3.
4. Grove B., Werner A., Han C. (2006). Explosion-induced damage to oilwell perforating gun carriers. *WIT Transactions on the Built Environment*, no. 87, pp. 165–176. doi: 10.2495/SU060171.
5. Pashchenko A. V., Pashchenko V. P., Prokopenko V. K., Pogrebnýak V. G. [et al.]. (2012). Imperfection of the clustered perovskite structure, phase transitions, and magnetoresistive properties of ceramic $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.3$). *Physics of the Solid State*, no. 54 (4), pp. 767–777. doi: 10.1134/S106378341204021X.
6. Wei Z., Pashchenko A. V., Liedienov N. A., Pogrebnýak V. G. [et al.]. (2020). Multifunctionality of lanthanum-strontium manganite nanopowder. *Physical Chemistry Chemical Physics*, no. 22(21), pp. 11817–11828. doi: 10.1039/d0cp01426e.
7. Pashchenko A. V., Liedienov N. A., Fesych I. V., Pogrebnýak V. G. [et al.]. (2020). Smart magnetic nanopowder based on the manganite perovskite for local hyperthermia. *RSC Advances*, no. 10(51), pp. 30907–30916. doi: 10.1039/d0ra06779b.
8. Pashchenko A. V., Liedienov N. A., Li Q., Pogrebnýak V.G. [et al.]. (2021). Control of dielectric properties in bismuth ferrite multiferroic by compacting pressure. *Materials Chemistry and Physics*, no. 258, art. 123925. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123925.
9. Liedienov N. A., Fesych I. V., Prokopenko V. K., Pashchenko A. V., Pogrebnýak V.G. [et al.]. (2023). Giant baroresistance effect in lanthanum-strontium manganite nanopowder compacts. *Journal of Alloys and Compounds*, no. 938, art. 168591. doi: 10.1016/j.jallcom.2022.168591.
10. Xia W., Pei Z., Leng K., Zhu X. (2020). Research Progress in Rare Earth-Doped Perovskite Manganite Oxide Nanostructures. *Nanoscale Research Letters*, no. 15 (1), art. 9. doi: 10.1186/s11671-019-3243-0.
11. Tokura Y. (2006). Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Rep. Prog. Phys.*, no. 69 (3), pp. 797–851.
12. Liedienov N.A., Kalita V.M., Pashchenko A.V., Dzhezherya Yu.I. [et al.]. (2020). Critical Phenomena of Magnetization, Magnetocaloric Effect, and Superparamagnetism in Nanoparticles of Non-Stoichiometric Manganite. *J. Alloys Compd.*, no. 836, art. 155440. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155440.
13. Haghiri-Gosnet A.-M., Renard J.-P. (2003). CMR manganites: physics, thin films and devices. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, no. 36 (8), pp. R127 – R150. doi: 10.1088/0022-3727/36/8/201.
14. Liedienov N.A., Wei Ziyu, Kalita V. M., Pashchenko A.V. [et al.]. (2022). Spin-dependent magnetism and superparamagnetic contribution to the magnetocaloric effect of non-stoichiometric manganite nanoparticles. *Appl. Mater. Today*, no. 26, art. 101340. doi: 10.1016/j.apmt.2021.101340.
15. Kundys B., Szymczak H. (2004). Magnetostriction in thin films of manganites and cobaltites. *Phys. Stat. Sol. (a)*, no. 201(15), pp. 3247–3251. doi: 10.1002/pssa.200405427.
16. Dörr K. (2006). Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, pp/ 39 (7), pp. R125 – R150. doi: 10.1088/0022-3727/39/7/R01.

-
17. Pashchenko A. V., Pashchenko V. P., Prokopenko V. K., Revenko Yu. F. [et al.]. (2014). Influence of structure defects on functional properties of magnetoresistance $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ceramics. *Acta Materialia*, no. 70, pp. 218–227. doi: 10.1016/j.actamat.2014.02.014.
18. Dyakonov V., Ślawska-Waniewska A., Nedelko N., Zubov E. [et al.]. (2010). Magnetic, resonance and transport properties of nanopowder of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, no. 322 (20), pp. 3072–3079. doi: 10.1016/j.jmmm.2010.05.032.
19. Mikhaylov V. I., Zubov E. E., Pashchenko A. V., Varyukhin V. N. (1999). Thermally activated conductivity and current-voltage characteristic of dielectric phase in granular metals. *J. Exp. Theor. Phys.*, no. 88 (4), pp. 819–825. doi: 10.1134/1.558861.
20. Dyakonov V., Ślawska-Waniewska A., Nedelko N., Zubov E. [et al.]. (2010). Magnetic, resonance and transport properties of nanopowder of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, no. 322 (20), pp. 3072–3079. doi: 10.1016/j.jmmm.2010.05.032.
21. Savosta M. M., Kamenev V. I., Borodin V. A., Novák P., [et al.]. (2003). Ferromagnetic insulating state in manganites: ^{55}Mn NMR study. *Phys. Rev. B.*, no. 67 (9), art. 094403.
22. Blaak R. (2000). Optimal packing of polydisperse hard-sphere fluids. II. *J. Chem. Phys.*, no. 112 (20), pp. 9041–9045. doi:10.1063/1.481515.
23. Shklovskii B.I., Efros A.L. (1983). Tunnel transparency of disordered systems in a magnetic field. *JETPh.*, no. 57 (5), pp. 470–476.
24. Morup S., Hansen M.F., Frandsen C. (2010). Magnetic interactions between nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.*, no. 1, pp. 182–190. doi: 10.3762/bjnano.1.22.
25. Kawasaki Y., Minami T., Kishimoto Y., Ohno T. [et al.]. (2006). Phase Separation in A-Site-Ordered Perovskite Manganite $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ Probed by ^{139}La and ^{55}Mn NMR. *Physical Review Letters*, no. 96 (3), art. 037202. doi: 10.1103/PhysRevLett.96.037202.
26. Papavassiliou G., Belesi M., Fardis M., Pissas M. [et. al.]. (2003). Orbital domain state and finite size scaling in ferromagnetic insulating manganites. *Physical Review Letters*, no. 91 (14), art. 147205. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.147205.
27. Savosta M. M., Novák P., Jiráček Z., Hejtmánek J., Maryško M. (1997). Temperature Dependence of ^{55}Mn NMR in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ Ferromagnetic Manganites. *Physical Review Letters*, no. 79 (21), pp. 4278 – 4281. doi: 10.1103/PhysRevLett.79.4278.
28. Hueso L. E., Rivas J., Rivadulla F., Lopez-Quintela M. A. (1999). Tuning of colossal magnetoresistance via grain size change in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, no. 86(7), pp. 3881–3884. doi: 10.1063/1.371303.
29. Pashchenko A. V., Pashchenko V. P., Prokopenko V. K., Revenko Yu. F., [et. al.]. (2016). The role of structural and magnetic inhomogeneities in the formation of magneto-transport properties of the $\text{La}_{0.6-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, no. 416, pp. 457–465. doi: 10.1016/j.jmmm.2016.05.010.
30. Coey J. M. D., Viret M., Molnar S. (1999). Mixed-valence manganites. *Adv. Phys.*, no. 48 (2), pp. 167–293. doi: 10.1080/000187399243455.