

Дефектность структуры и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

В.П. Пащенко¹, А.А. Шемяков¹, А.В. Пащенко¹, В.К. Прокопенко¹,
Ю.Ф. Ревенко¹, В.А. Турченко¹, В.Н. Варюхин¹, В.П. Дьяконов^{1,2}, Г. Шимчак²

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: pashchen@pashchen.fti.ac.donetsk.ua

²Институт физики Польской академии наук, Варшава, 02-668, Польша

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2005 г. после переработки 30 ноября 2006 г.

Рентгеноструктурным, резистивным, магнитным, ЯМР ^{55}Mn методами исследованы керамические магниторезистивные манганит-лантановые перовскиты $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,02; 0,05; 0,1$), отожженные при 1170 и 1500 °С. Установлено, что повышение содержания Fe приводит к уменьшению температуры фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} и Кюри T_C , к увеличению пика магниторезистивного эффекта вблизи этих фазовых переходов и его росту при низких температурах, при которых магниторезистивный эффект обусловлен туннельными переходами носителей между кристаллитами. Широкий асимметричный спектр ЯМР ^{55}Mn , резонансная частота которого с увеличением x смещается в область меньших частот, подтверждает высокочастотный электронно-дырочный обмен между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} и высокую дефектность решетки, содержащей не только вакансии, но и кластеры. Гистерезис на полевых зависимостях намагниченности при 4,2 К обусловлен изменением доли низкоспинового Mn^{2+} в кластерах, магнетизм которых проявляется ниже 42 К. Увеличение энергии активации при повышении содержания Fe объяснено влиянием этих ионов на дефектность структуры, концентрацию носителей заряда и электронно-дырочный обмен между разновалентными ионами марганца в B -позициях.

Рентгеноструктурним, резистивним, магнітним, ЯМР ^{55}Mn методами досліджено керамічні магніторезистивні манганіт-лантанові перовскіти $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,02; 0,05; 0,1$), які відпалено при 1170 та 1500 °С. Встановлено, що підвищення вмісту Fe призводить до зменшення температури фазових переходів метал–напівпровідник T_{ms} і Кюрі T_C , до збільшення піка магніторезистивного ефекту поблизу цих фазових переходів і його росту при низьких температурах, при яких магніторезистивний ефект обумовлено тунельними переходами носіїв між кристалітами. Широкий асиметричний спектр ЯМР ^{55}Mn , резонансна частота якого зі збільшенням x зміщується в область менших частот, підтверджує високочастотний електронно-дірковий обмін між іонами Mn^{3+} та Mn^{4+} і високу дефектність ґратки, що містить не тільки вакансії, але й кластери. Гістерезис на польових залежностях намагніченості при 4,2 К обумовлено зміною частки низькоспинового Mn^{2+} у кластерах, магнетизм яких проявляється нижче 42 К. Збільшення енергії активації при підвищенні вмісту Fe пояснено впливом цих іонів на дефектність структури, концентрацію носіїв заряду й електронно-дірковий обмін між різновалентними іонами марганцю в B -позиціях.

PACS: 72.20.Mu Гальваномагнитные и другие магнитотранспортные эффекты;
75.50.Pp Магнитные полупроводники;
75.60.-d Влияние доменов, кривые намагничивания и гистерезис;
76.60.-k; Ядерный магнитный резонанс и релаксация

Ключевые слова: магнит-лантановые перовскиты, дефектность структуры, кластеры, фазовые переходы, магниторезистивный эффект, ЯМР ^{55}Mn

Введение

Неослабевающий интерес к манганит-лантановым перовскитам с колоссальным магниторезистивным эффектом [1–5] связан с дискуссионностью вопроса о природе уникальной взаимосвязи магнитных и электрических свойств и перспективой их практического применения.

Наиболее исследованы легированные манганит-лантановые перовскиты, причем не только в *A*-подрешетке [6–8]: $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{A}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3$, где A^{2+} — Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , но и в *B*-подрешетке: $\text{La}_{0,7}^{3+}\text{A}_{0,3}^{2+}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x^{\omega+}\text{O}_3$, где $\text{B}^{\omega+}$ — чаще ионы переходных металлов [9–12]. Несмотря на определяющую роль ионов марганца в магнитных и электрических свойствах этих перовскитов малочисленны исследования влияния «избыточного» сверхстехиометрического марганца [13, 14], а также ближайших к Mn ионов Cr [15, 16] и Fe [17, 18]. Влияние допирования *B*-подрешетки этими ионами на свойства манганитов до конца невыяснено. Следует учесть, что избыточный марганец может находиться либо в виде отдельной фазы, либо в виде кластеров, когерентно связанных с матричной структурой. Поэтому комплексные исследования структуры и свойств манганит-лантановых перовскитов, содержащих избыточный марганец и легированных одновременно в *A*(Sr)- и *B*(Fe)-подрешетках, представляются актуальными.

Методы получения и исследования образцов

Объектами исследования были керамические образцы из твердых растворов манганитов $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0; 0,02; 0,05; 0,10$), полученные из порошковых смесей оксидов La_2O_3 ($Ia\bar{3}$; $a = 11,98 \text{ \AA}$), Mn_3O_4 ($I4_1/amd$; $a = 5,76 \text{ \AA}$, $c = 9,44 \text{ \AA}$), SrCO_3 ($Pnma$; $a = 5,107 \text{ \AA}$, $b = 8,414 \text{ \AA}$, $c = 6,029 \text{ \AA}$) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($D_{3d}^6-R\bar{3}c$; $a = 5,434 \text{ \AA}$, $\alpha = 55^\circ 17'$). Синтезирующий обжиг шихты осуществляли при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (22 ч) и $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (24 ч). Спекание спрессованных образцов I серии проводили при температуре $T_{\text{ann}} = 1170 \text{ }^\circ\text{C}$ (24 ч), после чего образцы II серии дополнительно отжигали при температуре $T_{\text{ann}} = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч) в режиме медленного нагрева и охлаждения. Выбор таких температур спекания обусловлен тем, что $T_{\text{ann}} = 1170 \text{ }^\circ\text{C}$ расположена ниже температуры начала термической диссоциации в системе Fe–O ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$), а $T_{\text{ann}} = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ — выше.

Фазовый состав образцов, тип кристаллической структуры и параметры решетки определяли рентгеноструктурным методом на ДРОН-2 в Cu- и Fe-излучениях. Электросопротивление измеряли на постоянном токе стандартным четырехзондовым методом без магнитного поля и в поле $H = 5 \text{ кЭ}$. Для измерения намагниченности в интервале температур $4,2\text{--}90 \text{ К}$ использовали вибрационный метод. Температуру Кюри T_C ,

характер магнитного упорядочения и ширину магнитного фазового перехода определяли из температурных зависимостей ($77\text{--}400 \text{ К}$) абсолютных значений дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} , измеренной в модуляционном поле $0,1 \text{ Э}$ при частоте 600 Гц . Все измерения зависимости $\chi_{ac}(T)$ проводили в нулевом внешнем постоянном магнитном поле. Для определения абсолютных значений χ_{ac} использовали эталонный образец ферромагнитного никеля.

Исследования ЯМР ^{55}Mn проводили методом «спин-эхо» [19, 20]. Погрешности эксперимента при измерениях фазового состава не превышали 3%, параметров кристаллической решетки — 0,5%, намагниченности — 1%, магнитной восприимчивости — 3%, сопротивления — 0,3%, ЯМР ^{55}Mn — 0,5%, магниторезистивного эффекта (МРЭ) — 0,3%.

Результаты и их обсуждение

Согласно рентгеноструктурным данным, все керамические образцы практически однофазные с ромбоэдрически ($R\bar{3}c$) искаженной перовскитоподобной структурой. Параметры кристаллической решетки и свойства образцов, спеченных при $T_{\text{ann}} = 1170 \text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{\text{ann}} = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$, приведены в табл. 1. Увеличение параметра решетки a при повышении содержания Fe подтверждает его растворимость в перовскитоподобной структуре, поскольку ионный радиус замещающего Fe^{3+} ($\bar{r} = 0,645 \text{ \AA}$) или Fe^{2+} ($\bar{r} = 0,762 \text{ \AA}$) больше замещаемого усредненного радиуса Mn^{3+} и Mn^{4+} с учетом их долей ($\bar{r} = 0,623 \text{ \AA}$). При этом параметры решетки образцов одинакового состава, полученных при температурах 1170 и $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, близки, так как существенные различия термической диссоциации при этих температурах нивелируются в процессе медленного охлаждения образцов, а различная степень кластеризации слабо влияет на параметр решетки.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки a , α , температуры фазовых переходов T_{ms} , T_C , пика магниторезистивного эффекта T_p и магниторезистивный эффект $\Delta R / R_0$ керамических образцов $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, отожженных при 1170 и $1500 \text{ }^\circ\text{C}$

x	$T_{\text{ann}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$a, \text{ \AA}$	$\alpha, \text{ град}$	$T_{ms}, \text{ К}$	$T_p, \text{ К}$	$T_C, \text{ К}$	$\Delta R / R_0, \%$
0	1170	7,772	90,42	375	355	315	2,5
	1500	7,769	90,38	415	354	332	5,0
0,02	1170	7,773	90,35	366	350	299	3,0
	1500	7,770	90,40	357	340	318	6,0
0,05	1170	7,775	90,39	332	325	279	4,0
	1500	7,771	90,41	351	317	294	7,5
0,1	1170	7,778	90,40	206	273	216	5,0
	1500	7,772	90,42	282	266	228	13,0

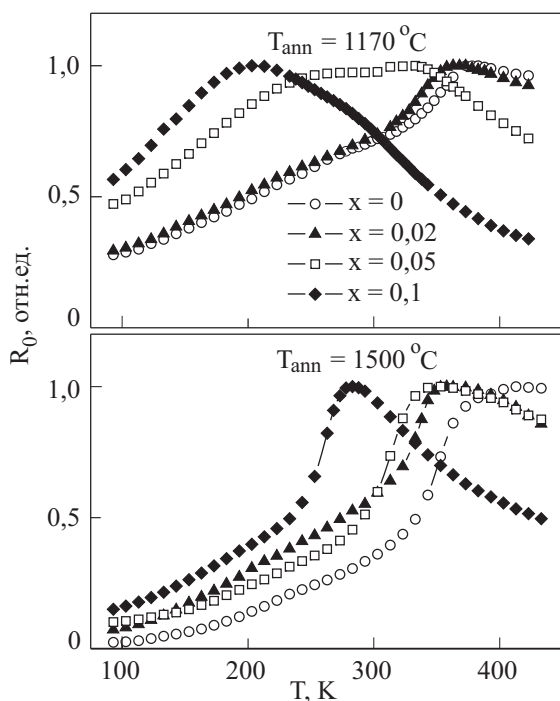


Рис. 1. Температурные зависимости относительного сопротивления керамических образцов $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при $H = 0$.

На рис. 1 при $H = 0$ изображена температурная зависимость относительного сопротивления $R_0(T) = R(T)/R(T_{ms})$ (T_{ms} — температура фазового перехода металл–полупроводник) образцов, спеченных при 1170 и 1500 °С. С ростом x в интервале температур $T < T_{ms}$ наблюдается более резкое падение сопротивления образцов, спеченных при 1500 °С. Примеси Fe (и вакансии) вносят возмущения в магнитную систему. Поэтому можно предположить, что заметное уменьшение T_{ms} и увеличение резистивности в области металлической проводимости при повышении содержания Fe для образцов, спеченных при разных температурах, связано с дополнительным рассеянием носителей на магнитных флуктуациях.

Температурную зависимость величины магниторезистивного эффекта ($\Delta R/R_0 = (R_0 - R_H)/R_0$) в поле $H = 5$ кЭ для различных значений x при $T_{\text{ann}} = 1170$ °С и $T_{\text{ann}} = 1500$ °С иллюстрирует рис. 2. Повышение концентрации железа приводит к росту пика магниторезистивного эффекта, который при T_p (T_p — температура пика МРЭ) почти в 2 раза выше для образцов с $T_{\text{ann}} = 1500$ °С по сравнению с пиками МРЭ для образцов, спеченных при 1170 °С. Это можно объяснить различным соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и степенью дефектности структуры образцов. Обращает на себя внимание рост МРЭ, особенно в образцах с $T_{\text{ann}} = 1500$ °С, при более низких температурах ($T < 200$ К), связанный с туннельными переходами носителей между кристаллитами через их границы (так называемое туннельное магнитосопротивление).

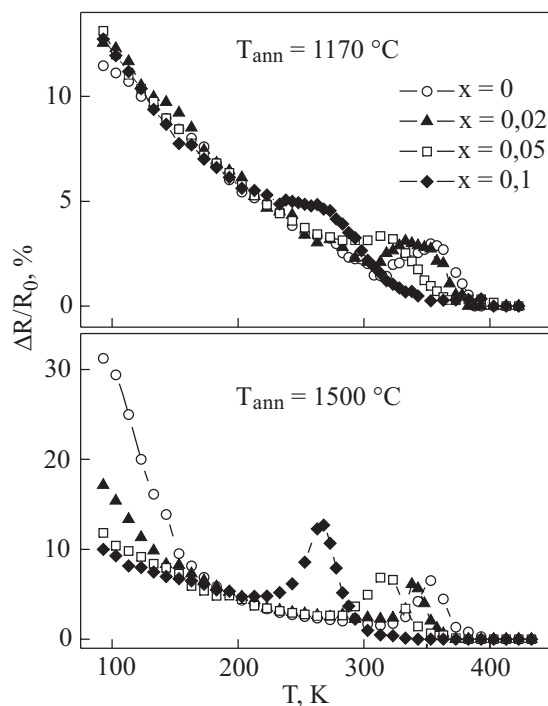


Рис. 2. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта образцов $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ в магнитном поле 5 кЭ.

Рисунок 3 демонстрирует температурную зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} исследованных образцов; видны различия, связанные с влиянием ионов железа и T_{ann} на степень магнитной неоднородности и температуру фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние T_C , которая соответствует максимальному значению магнитной восприим-

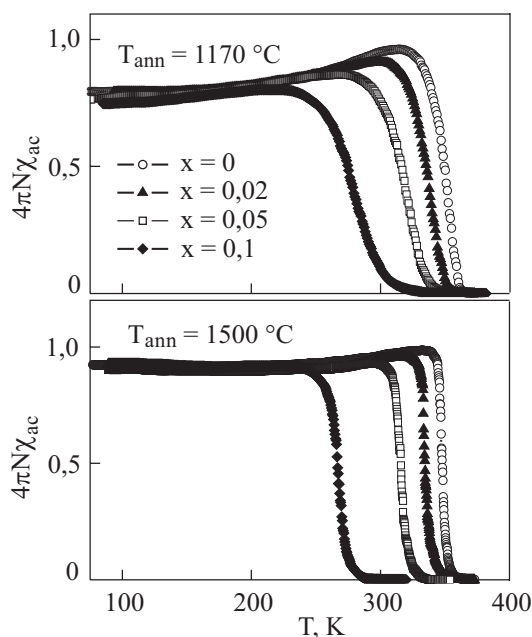


Рис. 3. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамических образцов $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$.

чивости на зависимостях $\chi_{ac}(T)$. Меньшее размытие фазового перехода T_C для образцов, отожженных при 1500 °С (рис. 3), свидетельствует об их меньшей магнитной неоднородности, обусловленной дефектами кластерного (плоскостного), но не вакансионного типа.

Особого внимания заслуживает монотонное снижение абсолютных значений χ_{ac} при понижении температуры в интервале $T < T_C$ (рис. 3). Такой эффект должен наблюдаться при антиферромагнитном (АФМ) характере упорядочения в керамике. Однако в пользу ферромагнитного (ФМ) характера магнитного упорядочения (отсутствия АФМ взаимодействия) свидетельствует тот факт, что для идеального ферромагнетика абсолютное значение χ_{ac} с учетом влияния внутренних размагничивающих полей, величина которых зависит от размагничивающего фактора N , определяется равенством $\chi_{ac} = (4\pi N)^{-1}$. Как видно на рис. 3, значения $4\pi N\chi_{ac}(T_C) \approx 1$, что подтверждает вывод о ФМ характере магнитного упорядочения. Следует отметить, что монотонное понижение χ_{ac} для ферромагнетиков в основном наблюдается либо на кондо-системах [21], либо в слоистых магнетиках. Предполагаем, что в нашем случае более вероятной причиной понижения χ_{ac} при $T < T_C$ является наноструктурная (кластеризованная) слоистость.

Как видно на рис. 4, температуры фазовых переходов T_C и T_{ms} и пика МРЭ T_p уменьшаются при увели-

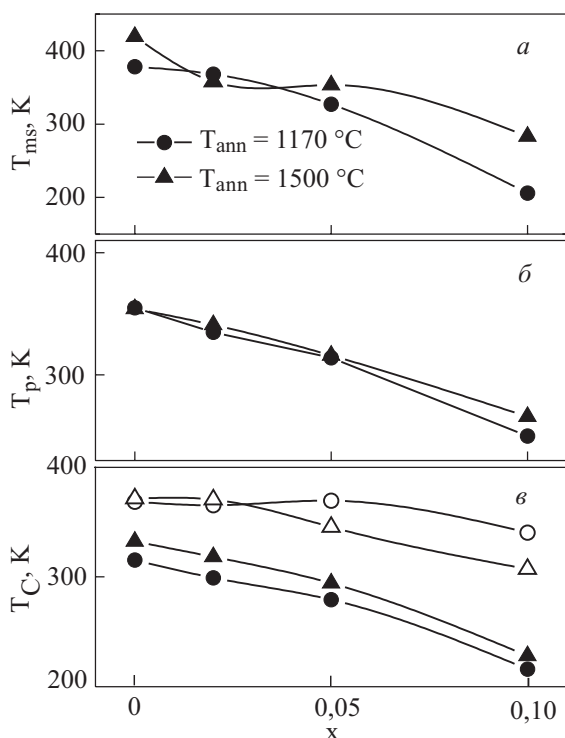


Рис. 4. Влияние содержания железа x на температуры T_{ms} (а), T_p (б) и T_C (в) керамики $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$. На зависимостях $T_C(x)$ темные значки соответствуют T_C (максимум на зависимостях $\chi_{ac}(T)$), светлые значки — температуре начала появления ФМ взаимодействий.

чению x . Эти температуры различаются, особенно для образцов с $T_{\text{ann}} = 1500$ °С, что ранее наблюдали и в других работах, в частности в [22]. Для образцов, спеченных при 1500 °С, значения температуры T_{ms} выше, а T_C ниже, чем для образцов, спеченных при 1170 °С. Такие различия объясняются неодинаковым влиянием на температуры фазовых переходов кислородной нестехиометрии и дефектности структуры [23], которые, в свою очередь, зависят от состава и температуры отжига. Для образцов с $T_{\text{ann}} = 1500$ °С характерна более высокая концентрация анионных вакансий (табл. 2), образовавшихся вследствие термической диссоциации и циклических изменений валентности ионов Mn (возможно, и Fe).

Для уточнения дефектности кристаллической решетки и выяснения взаимосвязи ее со свойствами изученных систем были проведены исследования ЯМР ^{55}Mn и анализ их спектров. На рис. 5 приведены спектры ЯМР ^{55}Mn при 77 К для трех образцов с $x = 0; 0,05$ и $0,1$, спеченных при 1170 и 1500 °С. С увеличением содержания железа резонансная частота F ЯМР ^{55}Mn образцов, спеченных при 1170 °С, уменьшается от 379,4 МГц ($x = 0$) до 374,3 МГц ($x = 0,1$) вследствие нарушения железом и вакансиями обменных взаимодействий между Mn^{3+} и Mn^{4+} . Ширина спектра ^{55}Mn на его полувысоте ΔF увеличивается от 22,1 до 37,4 МГц, т.е. в 1,7 раза, что, возможно, обусловлено повышением неоднородности. Заслуживает внимание и то, что для образца с $x = 0$ линия симметрична, а для образца $x = 0,1$ — асимметрична и неоднородно уширена, причем преимущественно в сто-

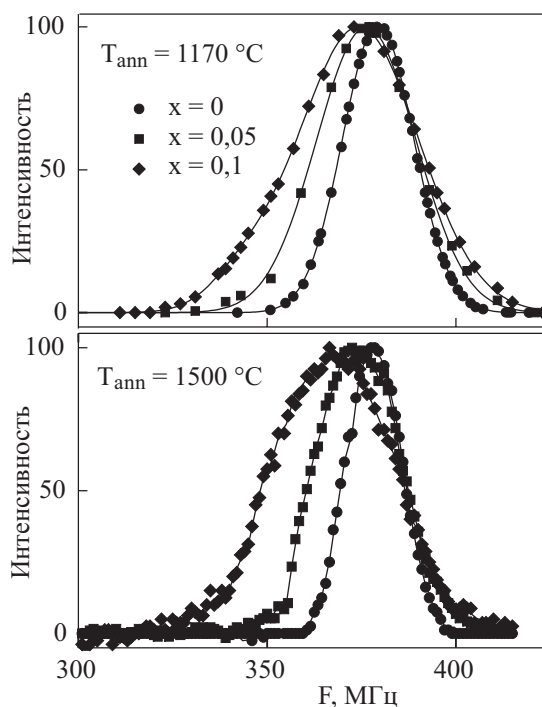


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{55}Mn при $T = 77$ К в $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$.

Таблица 2. Молярные формулы дефектной кластеризованной структуры с учетом распределения катионов, вакансий и кластеров (Cl) в манганит-лантан-стронциевых перовскитах, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, отожженных при $T_{\text{ann}} = 1170^\circ\text{C}$ и $T_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$

x	$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	Молярные формулы дефектной кластеризованной структуры	$V^{(c)}, \%$	$V^{(a)}, \%$
0	1170	$\{\text{La}_{0,58}^{3+}\text{Sr}_{0,19}^{2+}\text{V}_{0,07}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0,65}^{3+}\text{Mn}_{0,31}^{4+}]_B (\text{Mn}_{0,16}^{2+}\text{Mn}_{0,04}^{4+})_{\text{Cl}} \text{O}_{2,90}^{2-}\text{V}_{0,10}^{(a)}$	3,5	3,3
	1500	$\{\text{La}_{0,57}^{3+}\text{Sr}_{0,18}^{2+}\text{V}_{0,11}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0,67}^{3+}\text{Mn}_{0,28}^{4+}]_B (\text{Mn}_{0,14}^{2+}\text{Mn}_{0,03}^{4+})_{\text{Cl}} \text{O}_{2,84}^{2-}\text{V}_{0,16}^{(a)}$	5,5	5,3
0,02	1170	$\{\text{La}_{0,58}^{3+}\text{Sr}_{0,19}^{2+}\text{V}_{0,07}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0,63}^{3+}\text{Mn}_{0,31}^{4+}\text{Fe}_{0,02}^{3+}]_B (\text{Mn}_{0,16}^{2+}\text{Mn}_{0,04}^{4+})_{\text{Cl}} \text{O}_{2,90}^{2-}\text{V}_{0,10}^{(a)}$	3,5	3,3
	1500	$\{\text{La}_{0,57}^{3+}\text{Sr}_{0,18}^{2+}\text{V}_{0,11}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0,65}^{3+}\text{Mn}_{0,28}^{4+}\text{Fe}_{0,02}^{3+}]_B (\text{Mn}_{0,14}^{2+}\text{Mn}_{0,03}^{4+})_{\text{Cl}} \text{O}_{2,83}^{2-}\text{V}_{0,17}^{(a)}$	5,5	5,7
0,05	1170	$\{\text{La}_{0,58}^{3+}\text{Sr}_{0,19}^{2+}\text{V}_{0,07}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0,60}^{3+}\text{Mn}_{0,31}^{4+}\text{Fe}_{0,05}^{3+}]_B (\text{Mn}_{0,16}^{2+}\text{Mn}_{0,04}^{4+})_{\text{Cl}} \text{O}_{2,90}^{2-}\text{V}_{0,10}^{(a)}$	3,5	3,3
	1500	$\{\text{La}_{0,57}^{3+}\text{Sr}_{0,18}^{2+}\text{V}_{0,12}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0,64}^{3+}\text{Mn}_{0,28}^{4+}\text{Fe}_{0,05}^{3+}]_B (\text{Mn}_{0,13}^{2+}\text{Mn}_{0,03}^{4+})_{\text{Cl}} \text{O}_{2,81}^{2-}\text{V}_{0,19}^{(a)}$	6,0	6,3
0,10	1170	$\{\text{La}_{0,58}^{3+}\text{Sr}_{0,19}^{2+}\text{V}_{0,07}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0,55}^{3+}\text{Mn}_{0,31}^{4+}\text{Fe}_{0,10}^{3+}]_B (\text{Mn}_{0,16}^{2+}\text{Mn}_{0,04}^{4+})_{\text{Cl}} \text{O}_{2,90}^{2-}\text{V}_{0,10}^{(a)}$	3,5	3,3
	1500	$\{\text{La}_{0,58}^{3+}\text{Sr}_{0,17}^{2+}\text{V}_{0,16}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0,61}^{3+}\text{Mn}_{0,26}^{4+}\text{Fe}_{0,10}^{3+}]_B (\text{Mn}_{0,11}^{2+}\text{Mn}_{0,03}^{4+})_{\text{Cl}} \text{O}_{2,76}^{2-}\text{V}_{0,24}^{(a)}$	8,0	8,0

рону низких частот. Аналогичный характер влияния Cr на спектр ЯМР ^{55}Mn в $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ наблюдали в работе [24], в которой сделан вывод о мезоскопической неоднородности дефектной перовскитовой структуры. Следует отметить, что основная резонансная частота ЯМР ^{55}Mn близка к частотам, наблюдаемым в спектрах ЯМР манганит-лантановых перовскитов при 4,2 К [25,26], и находится в диапазоне 320–410 МГц, характерном для Mn^{4+} (320 ИГц)– Mn^{3+} (410 МГц) с усредненной валентностью $\text{Mn}^{\bar{\omega}}$, где $\bar{\omega} = 3,2\text{--}3,3$ для ионов марганца в октапозициях основной перовскитовой структуры.

Спектры ЯМР ^{55}Mn образцов, спеченных при 1500°C , более симметричны для всех составов, т.е. их реальная структура мезоскопически более однородна (менее кластеризована), что свидетельствует о близком к равновесному распределению марганца и вакансий в матричной перовскитовой структуре таких металлооксидов. Частота ЯМР ^{55}Mn этих образцов с увеличением x от 0 до 0,1 уменьшается от 378,3 до 367,6 МГц вследствие уменьшения соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и нарушения их обменных взаимодействий ионами Fe^{3+} , вакансиями и рассеянием на неоднородностях. Ширина спектра ΔF при этом увеличивается от 17,1 до 37,3 МГц, т.е. более чем в два раза. Наблюдаемое уширение линий резонансных частот для обоих типов образцов, по-видимому, обусловлено увеличением локальных искажений, дефектности структуры и магнитной неоднородности в легированных железом манганит-лантановых перовскитах.

Учитывая механизм дефектообразования [27,28] и то, что термическая диссоциация и разрыв связи $\text{Fe}\text{--}\text{O}$ происходят при температуре выше 1200°C , нами была рассчитана дефектность кристаллической решетки исследованных манганит-лантан-стронциевых перовскитов, легированных железом. Расчеты проводили согласно фазовым диаграммам, в частности $\text{Mn}\text{--}\text{O}$, и механизму электронейтральности при изменении валентности катионов в металлооксидах, с учетом суперпозиции разновалентных состояний ионов марган-

ца и цикличности изменений их валентностей, содержания кислорода, концентрации анионных и катионных вакансий при нагреве, отжиге и охлаждении образцов. При повышенных температурах вследствие термической диссоциации образуются анионные вакансии, а при охлаждении и поступлении кислорода образуются и катионные вакансии. В расчетах использовали условие сохранения электронейтральности и кристаллохимические особенности, с учетом возможности и (или) необходимости кластеризации. Молярные формулы дефектной перовскитовой структуры образцов, спеченных при $T_{\text{ann}} = 1170^\circ\text{C}$ и $T_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$, с учетом кластеризации, приведены в табл. 2. Согласно этим данным, реальная перовскитовая структура всех образцов содержит одновременно катионные $V^{(c)}$ и анионные $V^{(a)}$ вакансии, концентрации которых для образцов, спеченных при 1170°C , практически не изменяются ($V^{(c)} \sim 3,5\%$; $V^{(a)} \sim 3,3\%$) при изменении x . Для образцов с $T_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$ дефектность вакансионного типа значительно выше, причем существеннее для анионных вакансий (так, концентрация катионных вакансий — 6,0 %, анионных — 6,7 %). Более существенное увеличение концентрации вакансий, особенно анионных, обусловлено не только циклическими изменениями валентности ионов марганца, но и возможным переходом части $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ с образованием дополнительных анионных вакансий. Охлаждение, сопровождаемое окислением и повышением валентности марганца и железа, приводит к дополнительному образованию катионных вакансий, концентрация и расположение которых приведены в табл. 2. Видно, что реальная перовскитовая структура содержит не только точечные дефекты (вакансии), но и мезоскопические дефекты кластерного типа. Плоскостные наноструктурные кластеры, по нашему мнению, когерентно связаны с матричной перовскитовой структурой. Это принципиально отличает их от обособленной индивидуальной фазы Mn_2O_3 (или Mn_3O_4), к которым они близки по составу. Достоверность такой модели дефектной кластеризованной структуры подтверждается хорошим согласием экспериментальных данных о влиянии ионов Fe и вакансий на резонансную частоту ЯМР ^{55}Mn и данных, рассчитанных из молярных формул

(табл. 2), с учетом изменения соотношения разновалентных ионов марганца, влияния Fe^{3+} и вакансий (рис. 6). Из анализа концентрационной зависимости F следует, что с увеличением x и температуры спекания резонансная частота ЯМР ^{55}Mn уменьшается вследствие изменения соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и ослабления обменных взаимодействий ионами Fe и вакансиями. Согласование экспериментальных и расчетных значений резонансных частот ЯМР ^{55}Mn (рис. 6) получается, если для образцов, спеченных при 1170 °С, основная (предельная) составляющая резонансной частоты $F(\text{Mn}^{3+}) = 410$ МГц, $F(\text{Mn}^{4+}) = 320$ МГц. Для образцов, спеченных при 1500 °С, основная частота $F(\text{Mn}^{3+}) = 405$ МГц, $F(\text{Mn}^{4+}) = 307$ МГц, т.е. ниже вследствие более высокой концентрации вакансий, нарушающих обменное взаимодействие. Основные предельные значения частот ЯМР $^{55}\text{Mn}^{3+}$ и $^{55}\text{Mn}^{4+}$ согласуются с результатами работ [26, 29]. Согласно [30], понижение частоты F одной вакансией в таких металлооксидах, как никелевый феррит с избыточным железом, составляет 1 МГц, что наряду с соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ было учтено нами при расчетах резонансной частоты.

Наиболее вероятно, что состав кластеров близок к Mn_2O_3 с суперпозицией $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow (\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{4+})_{\text{Cl}}$ и содержит вакансии. Заслуживает внимания тот факт, что ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} кластера вместе с вакансиями дополняют до комплектности A - и B -позиции соответственно. При этом из принципа локальной электронной нейтральности вблизи Mn_A^{2+} должны находиться анионные, а вблизи Mn_B^{4+} — катионные вакансии. Согласно табл. 2, содержание вакансий с увеличением T_{ann} увеличивается, а содержание кластеров уменьшается. Это согласуется с общепринятыми представлениями о том, что с повышением температуры повышается концентрация вакансий и равномерность их распределения при одновременном понижении неоднородности,

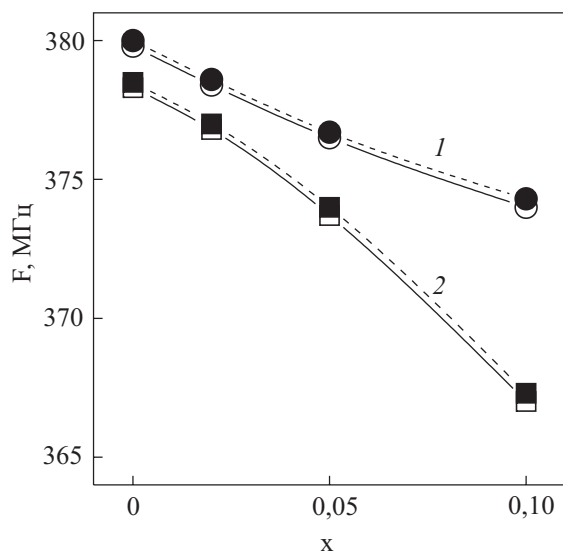


Рис. 6. Концентрационные зависимости частот ЯМР ^{55}Mn по экспериментальным (O, □) и расчетным (●, ■) данным для керамики, отожженной при 1170 °С (1) и 1500 °С (2).

ти, в нашем случае – кластерного типа. Тогда уменьшение резонансной частоты при повышении температуры спекания от 1170 до 1500 °С можно объяснить повышением концентрации катионных вакансий и уменьшением неоднородности. Следует отметить более существенное уменьшение частоты F при росте x от 0 до 0,1 для образцов, спеченных при 1500 °С (на 10,7 МГц), чем для образцов, спеченных при 1170 °С (на 4 МГц). Такие различия свидетельствуют о том, что на резонансную частоту наряду с соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ влияют вакансии, а на уширение резонансной кривой – и кластеры.

Специфический характер температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ в низкотемпературной области подтвердил наличие таких кластеров. На рис. 7 приведены зависимости $M(T)$, полученные при нагреве образца после его охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC, zero field cooling) и после повторного охлаждения образца в присутствии магнитного поля (FC, field cooling). Видно, что при 42 К наблюдается рост FC и возникает различие FC- и ZFC-намагниченностей (т.е. температурный гистерезис). Эти особенности магнитного поведения при $T_{\text{CANT}} = 42$ К, наиболее вероятно, связаны с переходом из ФМ состояния в скошенную спиновую структуру в кластерах разновалентных ионов марганца, как показано в работе [31]. Выполнение неравенства $(M_{\text{FC}} - M_{\text{ZFC}})_{1170^\circ\text{C}} > (M_{\text{FC}} - M_{\text{ZFC}})_{1500^\circ\text{C}}$ подтверждает, что образцы, отожженные при 1170 °С, более кластеризованы. Возникновение температурного гистерезиса связано с тем, что при охлаждении образца в магнитном поле магнитная структура, соответствующая температуре 42 К, замораживается и потом слабо меняется при нагреве образца от 4,2 К вплоть до T_{CANT} . Величина температурного гистерезиса зависит от x , температуры спекания и напряженности магнитного поля (рис. 7). Она существенней в образцах с $T_{\text{ann}} = 1170$ °С и в более сильных полях (рис. 7,а). Это подтверждает сделанный нами ранее вывод о большей степени кластеризации в образцах, спеченных при 1170 °С.

Используя молярные формулы дефектной структуры с учетом кластеризации (табл. 2), мы рассчитали вклады в удельную намагниченность образцов от каждой из подрешеток, состоящих из ионов Mn и Fe, при условии их насыщения. Удельные намагниченности насыщения σ_{sat} Mn^{2+} -, Mn^{3+} -, Mn^{4+} - и Fe^{3+} - подрешеток приведены в табл. 3. Расчет проводили с учетом степени заполнения кристаллографических позиций элементарной ячейки соответствующими разновалентными ионами. При этом учитывали эффект замораживания орбитального магнитного момента $3d$ -элементов марганца и железа, для которых вклад в полный магнитный момент определяется величиной спина, что вполне согласуется с экспериментальными данными для октаэдрического окружения [32].

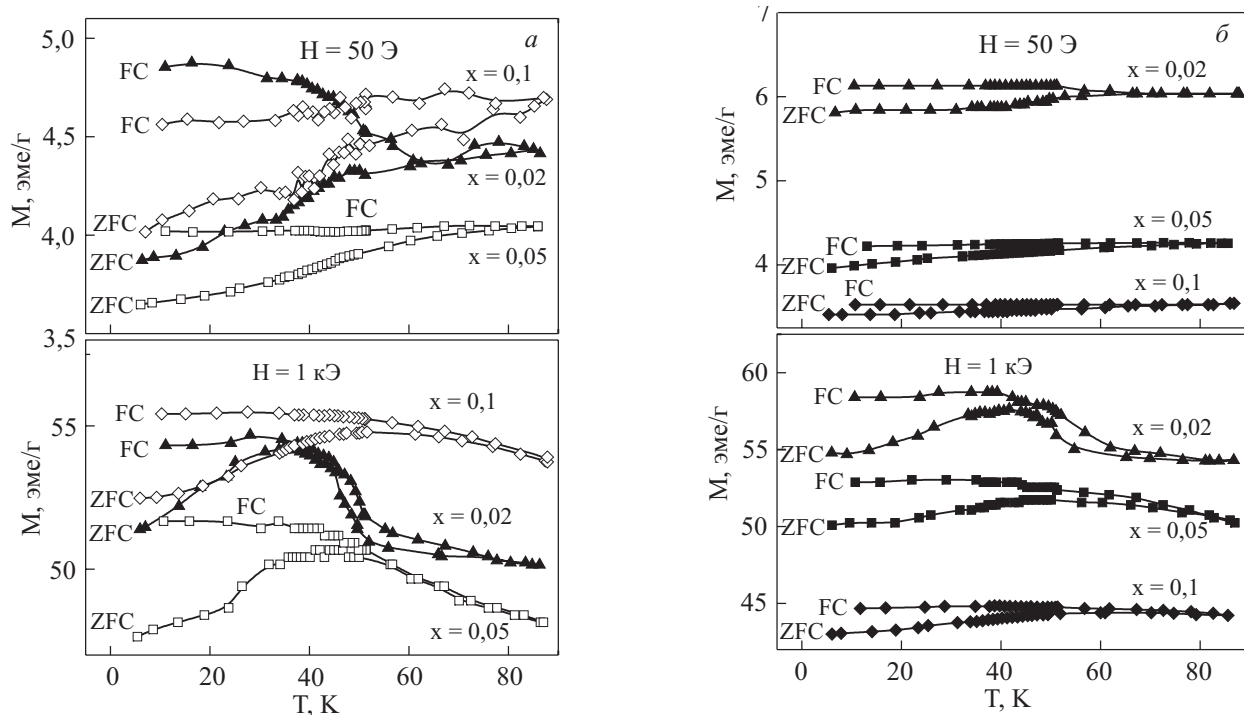


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности, обусловленные кластерами, при $H = 50$ Э и 1 кЭ в керамиках, отожженных при 1700 °C (а) и 1500 °C (б).

Для изучения влияния ионов железа на обменные взаимодействия магнитной подсистемы марганца нами были исследованы изотермы намагниченности $M(H)$ в магнитном поле до 12 кЭ при $T = 4,2$ К (рис. 8). Детальный анализ зависимостей $M(H)$ показал, что все образцы являются магнитомягкими материалами с низкими значениями остаточной намагниченности B_r и

коэрцитивной силы H_C . Ионы железа практически не влияют на область насыщения, которая наблюдается при $H \geq 10$ кЭ. Однако в магнитных полях $H < 10$ кЭ на зависимостях $M(H)$ для всех x наблюдается полевой гистерезис намагниченности ΔM , возникающий при циклическом изменении внешнего магнитного поля в противоположных направлениях. При $H \approx 3$ кЭ макси-

Таблица 3. Расчетные значения намагниченности насыщения σ_{sat} подрешеток разновалентного марганца и железа в реальной кластеризованной перовскитовой структуре $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ с учетом нахождения Mn^{2+} в высокоспиновом (HS) или низкоспиновом (LS) состояниях

x	$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{sat}}, \text{эмe/г}$									
		$T < 42\text{ К}$						$T > 42\text{ К}$			
		В-позиция			Кластер			В-позиция			Кластер
		Mn^{3+}	Mn^{4+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}		Mn^{4+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}	Fe^{3+}	Mn^{3+}
HS	LS										
0	1700	85,7	32,3	0	25,5	16,7	4,2	101,6	19,8	0	26,4
	1500	93,3	19,8	0	23,5	15,4	3,3	108,6	7,7	0	23,7
0,02	1700	83,1	32,3	3,2	25,5	16,7	4,2	98,9	19,8	3,2	26,4
	1500	88,1	30,0	3,3	22,9	15,0	3,2	103,0	18,2	3,3	23,0
0,05	1700	79,1	32,3	8,0	25,5	16,7	4,2	95,0	19,8	8,0	26,4
	1500	86,6	30,0	8,2	21,3	13,9	3,2	100,2	19,3	8,2	21,7
0,10	1700	72,5	32,3	15,9	25,5	16,7	4,2	88,3	19,8	15,9	26,4
	1500	84,3	28,4	16,7	18,4	12,0	3,3	95,4	19,7	16,7	19,3

мальное различие намагниченностей $4 \text{ эме/г} \leq \Delta M \leq 9 \text{ эме/г}$. Наличие такого гистерезиса на зависимостях $M(H)$ для магнитомягких материалов ($B_r \approx 0$ и $H_C \approx 0$) трудно объяснить. На наш взгляд, это может быть связано с проявлением магнитных свойств плоскостного кластера, который выше 42 К содержит цепочки $V^{(a)} - \text{Mn}^{\omega_1+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{\omega_2+} - \text{O}^{2-} - V^{(c)}$, где $\omega_1 < \omega_2$. Наличие анионных и катионных вакансий по краям кластера ослабляет, но не устраняет его связь с матричной структурой, что приводит к проявлению особенностей его магнитных свойств при $T < 42 \text{ К}$. Одним из таких проявлений может быть нарушение высокочастотных сверхобменных взаимодействий между трехвалентными ионами марганца, приводящее к локализации электрона вблизи одной из B -позиций из-за наличия анионных вакансий $V^{(a)}$. Как результат, ниже 42 К кластер будет содержать цепочки $V^{(a)} - \text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-} - V^{(c)}$, где ионы Mn могут находиться в суперпозиции высоко- и низкоспинового состояний. В случае обменного взаимодействия между ионами марганца внутри кластера в магнитном поле может наблюдаться изменение доли низкоспиновых состояний, что приведет к появлению гистерезиса на кривых $M(H)$. Подтверждением наших рассуждений могут служить данные экспериментальных работ [25,33], в которых авторы в спектре ЯМР ^{55}Mn обнаружили максимум при $F = 620 \text{ МГц}$, соответствующий Mn^{2+} при $T < 42 \text{ К}$, и его отсутствие при $T > 42 \text{ К}$.

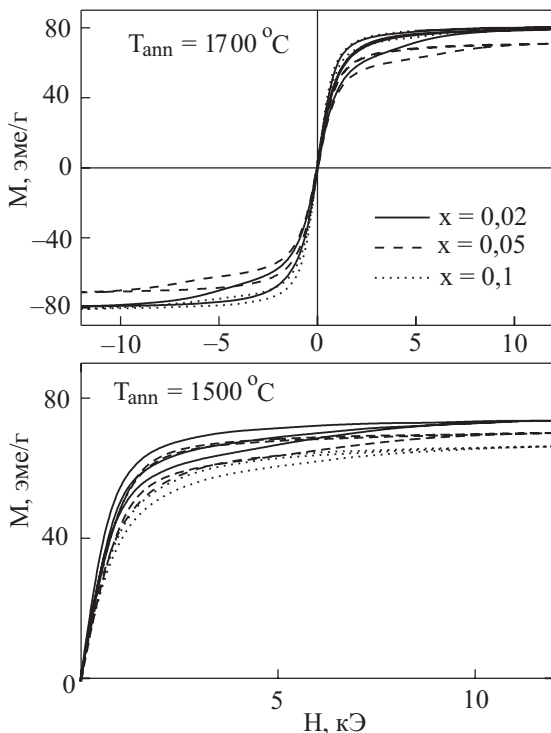


Рис. 8. Изотермы намагниченности $M(H, T = 4,2 \text{ К})$ керамик $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, отожженных при различных $T_{\text{анн}}$.

Таблица 4. Экспериментальные значения рентгеновской плотности ρ , намагниченности насыщения σ_{sat} , изменения намагниченности ΔM при $H = 3 \text{ кЭ}$ в гистерезисной области кривых $M(H, T = 4,2 \text{ К})$, энергии перемагничивания W_M и расчетные значения изменения намагниченности $\Delta M(\text{Mn}^{2+})$, вызванного переходом из низкоспинового в высокоспиновое состояние в манганит-лантан-стронциевых перовскитах $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, отожженных при $T_{\text{анн}} = 1170^\circ\text{C}$ и $T_{\text{анн}} = 1500^\circ\text{C}$.

x	$T_{\text{анн}}$, °C	ρ , кг/м ³	σ_s , эме/г	$\Delta M(3 \text{ кЭ})$, эме/г	$\Delta M(\text{Mn}^{2+})$, эме/г	W_M , Дж/кг (кДж/м ³)
0	1170	5868	–	–	8,8	–
	1500	5566	–	–	8,1	–
0,02	1170	5851	79	8,8	8,8	2,4 (14,0)
	1500	5715	74	8,0	7,9	2,1 (11,9)
0,05	1170	5863	80	8,8	8,8	2,3 (13,5)
	1500	5720	70	7,9	7,9	1,9 (11,0)
0,10	1170	5857	71	8,8	8,8	1,4 (8,5)
	1500	5601	66	5,8	6,4	1,2 (6,8)

Интересным представлялось определение энергии перемагничивания W_M , соответствующей гистерезисной области кривых $M(H)$ на рис. 8. В табл. 4 приведены значения

$$W_M = \frac{1}{8\pi} \oint \mathbf{B}(H) d\mathbf{H} = \frac{1}{2} \int M(H) dH,$$

(где $\mathbf{B}(H) = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$) для области $\mathbf{B} \geq 0$, определенные методом численного интегрирования для составов с $x = 0,02; 0,05; 0,1$ в предположении, что для магнитомягких материалов ($B_r \approx 0$, $H_C \approx 0$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{H}$) скалярное произведение $(\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}) = H^2 + 4\pi MH$. Как видно из табл. 4, с увеличением содержания железа энергия W_M уменьшается. Несомненно, интересен и тот факт, что максимальное изменение намагниченности ΔM в гистерезисной области экспериментальных кривых $M(H)$ при $H \approx 3 \text{ кЭ}$ практически совпадает с расчетным значением изменения $\Delta M(\text{Mn}^{2+})$, вызванного переходом Mn^{2+} из низкоспинового (LS) в высокоспиновое (HS) состояние (табл. 4). Расчет проводился с учетом количества ионов двухвалентного марганца, содержащегося в дефектной кластеризованной структуре (табл. 2).

Как известно [34], манганит-лантановые перовскиты относятся к классу магнитных полупроводников, для которых температурный ход зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ в парамагнитной области можно с хорошей точностью описать простым активационным процессом [35]:

$$\rho(T) = \rho_\infty \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где ρ_∞ – остаточное, температурно-независимое сопротивление, обусловленное рассеянием на спиновом

беспорядке при температурах $T \rightarrow \infty$ или диффузионным процессом [36]:

$$\rho(T) = \frac{kT}{nve^2a^2} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

при котором перенос заряда e , концентрация которого n , происходит путем преодоления активационного барьера (E_a – энергия активации) за счет перескока (с частотой ν) с узла на узел, расстояние между которыми a имеет смысл длины свободного пробега и по величине соответствует параметру элементарной ячейки.

По температурным зависимостям относительного сопротивления $R_0(T)$ (см. рис. 1) методом наименьших квадратов нами рассчитана энергия активации диффузионного процесса с использованием выражения (2). Температурный интервал, в котором выполнялся линейный ход зависимости

$$\ln(R_0(T)) = \ln(A) + \ln(T) + E_a(kT)^{-1},$$

где $A = k/(nve^2a^2)$, был выбран так, чтобы среднеквадратичная погрешность метода не превосходила погрешности эксперимента. Как видно на рис. 9, на котором изображена концентрационная зависимость энергии активации керамики $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, отожженной при 1170 °C (кривая 1) и 1500 °C (кривая 2), E_a имеет тенденцию к увеличению от 50 мэВ ($x=0$) до 100 мэВ ($x=0,1$). Это свидетельствует о том, что ионы Fe препятствуют высокочастотному электронному обмену между разновалентными ионами марганца в В-позициях вследствие сегрегации и кластеризации, а также возможности образования когерентно-связанных электронно-дырочных пар (экситонов или поляронов). Последнее подтверждается более резким увеличением E_a в образцах с $T_{\text{ann}} = 1170^\circ\text{C}$, в которых степень кластеризация перовскитовой структуры выше.

Повышение содержания железа практически не изменяет концентрацию точечных дефектов – вакансий в образцах, спеченных при 1170 и 1500 °C (табл. 2). Анализ влияния дефектности кристаллической решетки, в частности анионных вакансий, на температуры фазовых переходов T_{ms}, T_p, T_C и магниторезистивный эффект в образцах с $T_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$ показал (рис. 10), что с повышением дефектности эти температуры уменьшаются практически линейно вследствие ослабления обменных взаимодействий между разновалентными ионами Mn. Магниторезистивный эффект при этом увеличивается, причем более существенно для образцов, отожженных при 1500 °C (рис. 2 и 10).

Установленный характер влияния ионов Fe и температуры спекания на локализованную и делокализованную неоднородность структуры, на температуры фазовых переходов исследованных образцов свидетельствуют о существенном, а возможно, и определяющем, влиянии на МРЭ не только соотношения раз-

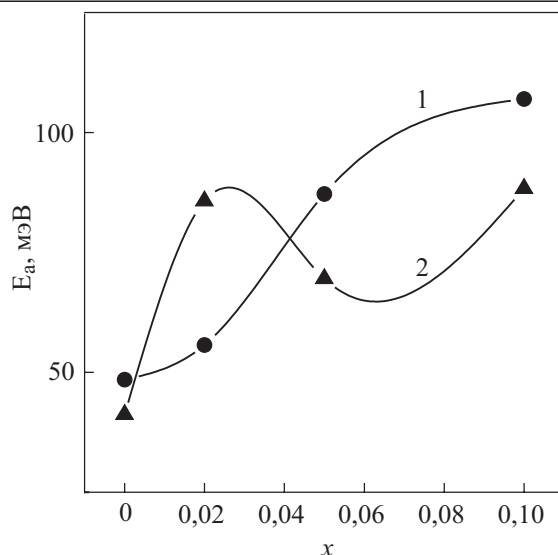


Рис. 9. Концентрационные зависимости энергии активации керамики $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, отожженной при 1170 °C (1) и 1500 °C (2).

новалентных ионов марганца, но и дефектности структуры, которая связана с фоновой частью спектра решетки.

Заключение

На основании комплексных исследований керамики $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($T_{\text{ann}} = 1170^\circ\text{C}$ и $T_{\text{ann}} = 1500^\circ\text{C}$), выполненных рентгеноструктурным, резистивным, магнитным и ЯМР ^{55}Mn методами, сделаны следующие выводы.

1. При замещении марганца железом в пределах $0 \leq x \leq 0,1$ наблюдается тенденция к увеличению пара-

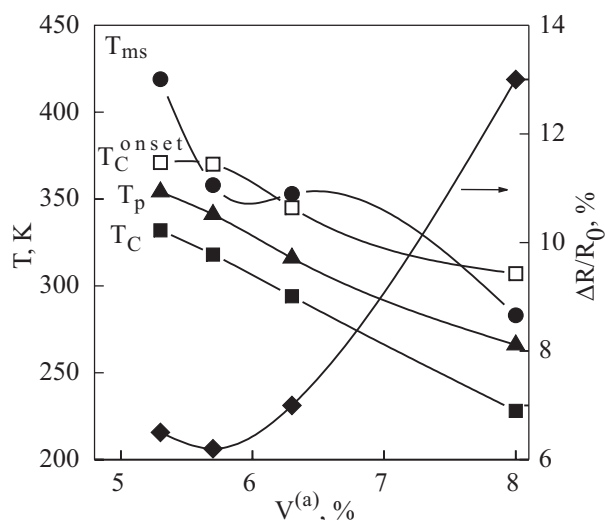


Рис. 10. Влияние анионных вакансий на температуры фазовых переходов и МРЭ при T_p в керамике, отожженной при 1500 °C. T_C (■) и T_C^{onset} (□) – температуры установления дальнего и ближнего порядков соответственно.

метра решетки и степени ромбоэдрического искажения перовскитовой структуры.

2. Увеличение содержания железа приводит к существенному понижению температур фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} , ферро–парамагнетик T_C и пика МРЭ T_p вследствие нарушения обменных взаимодействий ионами железа, вакансиями и плоскостными неоднородностями кластерного типа.

3. С увеличением содержания железа и температуры отжига МРЭ при T_p увеличивается, а его рост при низких температурах обусловлен туннельными переходами носителей заряда между кристаллитами.

4. Кристаллическая решетка манганит-лантановых перовскитов некомплектна одновременно в катионной и анионной подрешетках и содержит как точечные (вакансии), так и кластеризованные (плоскостные) дефекты.

5. Уменьшение резонансной частоты и уширение асимметричных спектров ЯМР ^{55}Mn при увеличении x обусловлены изменениями соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и неэквивалентности их окружения ионами La^{3+} , Sr^{2+} и дефектами, из которых дефекты вакансионного типа преимущественно уменьшают резонансную частоту, а кластерного — уширяют резонансную кривую.

6. Температурный гистерезис намагниченности ниже 42 К, выражающийся в необратимости кривых $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$, связан с проявлением магнетизма кластеров.

7. Возникновение гистерезиса на изотермах намагниченности $M(H)$ при 4,2 К обусловлено изменением доли низкоспинового состояния Mn^{2+} в кластере.

8. Увеличение энергии активации при повышении содержания железа и температуры отжига объяснено изменениями дефектности и неоднородности структуры, вызванными присутствием ионов Fe, вакансий и кластеров.

Авторы выражают благодарность С.А. Арискиной за оказанную техническую помощь.

Работа выполнена при частичной поддержке Project PBZ-KBN-115/T08/01.

1. Э.Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996).
2. A.R. Ramirez, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
3. С.И. Харцев, В.Н. Криворучко, В.П. Пашенко, *ФНТ* **23**, 840 (1997).
4. E. Reziescu and N. Reziescu, *JMMM* **193**, 501 (1999).
5. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
6. Z.L. Wang, J.S. Yin, and Y.D. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3362 (1997).
7. В. Fisher, L. Patlagan, and G.M. Reisner, *Phys. Rev.* **B54**, 9359 (1996).
8. Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B63**, 024421 (2000).
9. Young Sun, Wei Tong, and Yuheng Zhang, *JMMM* **232**, 205 (2001).

10. A.I. Tovstolytkin, A.N. Pogorilyi, A.G. Belous, and O.Z. Yanchevski, *Fiz. Nizk. Temp* **27**, 500 (2001).
11. L.W. Zhang, Gong Feng, He Liang, B.S. Cao, Zhu Meihong, and Y.G. Zhao, *JMMM* **219**, 236 (2000).
12. C.L. Yuan, Y. Zhu, and P.P. Ong, *Solid State Commun.* **120**, 495 (2001).
13. V. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Pashchenko, and V. Prokopenko, *JMMM* **246**, 40 (2002).
14. W. Bazela, V. Dyakonov, V. Pashchenko, V. Penc, and H. Szymczak, *J. Phys. Stat. Solidi.* **B236**, 458 (2003).
15. O. Cabeza, O. Barca, G. Francesconi, M.A. Bari, C. Severack, C.M. Muirhead, and F. Miguez, *JMMM* **196–197**, 504 (1999).
16. R. Mahendiran, M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau, *Solid State Commun.* **114**, 429 (2000).
17. I.V. Medvedeva, K. Barner, G.H. Rao, N. Hamad, Yu.S. Bersenev, and J.R. Sun, *Physica* **B292**, 250 (2000).
18. M. Wang, G. Ni, Q.Y. Xu, H. Sang, and Y.W. Du, *JMMM* **234**, 371 (2001).
19. Е.А. Туров, М.П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
20. А.А. Shemyakov, V.P. Pashchenko, and A. Loyko, *Appl. Magn. Reson.* **16**, 403 (1999).
21. В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин, *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях*, УрО РАН, Екатеринбург (2004).
22. В.П. Пашенко, С.С. Кучеренко, П.И. Поляков, А.А. Шемяков, *ФНТ* **27**, 1010 (2001).
23. В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.П. Пашенко, В.Н. Деркаченко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, Н.В. Давыдейко, В.Я. Сычева, В.П. Дьяконов, А.В. Климов, Г. Шимчак, *ФНТ* **29**, 380 (2003).
24. V.P. Pashchenko, A.A. Shemyakov, V.K. Prokopenko, V.N. Derkachenko, O.P. Cherenkov, V.I. Mihajlov, V.N. Varyukhin, V.P. Dyakonov, and H. Szymczak, *JMMM* **220**, 52 (2000).
25. G.J. Tomka, P.C. Ried, Gr. Kapusta, G. Balakrishnan, D.Mck. Paul, M.R. Lees, and J. Barrutt, *J. Appl. Phys.* **83**, 7151 (1998).
26. G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, T.G. Maris, G. Kallias, M. Pissas, D. Diarchos, C. Dimitropoulos, and J. Dolinsek, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 761 (2000).
27. В.П. Пашенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев, *Неорганические материалы* **35**, 1509 (1999).
28. V.S. Abramov, V.P. Pashchenko, S.I. Khartsev, and O.P. Cherenkov, *Funct. Mater.* **6**, 64 (1999).
29. M.M. Savosta and P. Novak, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137204 (2001).
30. В.П. Пашенко, Ю.И. Прохоренко, А.А. Шемяков, *Неорганические материалы* **14**, 2292 (1978).
31. Э.Е. Зубов, В.П. Дьяконов, А. Шевчик, Р. Жубарек, Г. Шимчак, *ЖЭТФ* **122**, 1212 (2002).
32. N. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Cornell University, USA (1976).

33. D.Abou-Ras, W. Boujelden, A. Cheikh-Rouhou, J. Pierre, J.-P. Renurd, L. Reversat, and K. Shimuzu, *JMMM* **233**, 147 (2001).
34. J.M.D. Coey, M. Viret, and S. Von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
35. З. Метфессель, Д. Маттис, *Магнитные полупроводники*, Мир, Москва (1972).
36. N.F. Mott, *Adv. Phys.* **50**, 865 (2001).

Crystal defects and magnetoresistive properties
of ceramic $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

V.P. Pashchenko, A.A. Shemyakov,
A.V. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko,
V.A. Turchenko, V.N. Varyukhin,
V.P. Dyakonov, and H. Szymczak

The ceramic magnetoresistive lanthanum-strontium manganites $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.02; 0.05; 0.1$) were prepared at temperatures of 1170°C and 1500°C and have been investigated by x-ray, magnetic and ^{55}Mn NMR methods. The decrease in the temperature of the metal–semiconductor phase transition T_{ms} and the Curie temperature T_C were observed at increasing Fe contents. Also, the magnetoresistance increased near the phase transition and

then decreased at lower temperatures. The broad asymmetric ^{55}Mn NMR spectrum whose resonance frequency shifts towards lower frequencies confirms the existence of a high-frequency electron–hole exchange between Mn^{3+} and Mn^{4+} ions and large contents of defects in the lattice, containing not only vacancies, but clusters, as well. The hysteresis in the field dependences of magnetization at 4.2 K is due to the change in the share of low-spin Mn^{2+} states in the clusters, whose magnetism reveals itself below 42 K. The increase of activation energy with the Fe content is attributed to the influenced the Fe ions on the structure defects, the concentration of charge carriers and the electron–hole exchange between–different valence Mn ions in the B-position.

PACS: 72.20.My Galvanomagnetic and other magnetotransport effects;
75.50.Pp Magnetic semiconductors;
75.60.–d Domain effects, magnetization curves, and hysteresis;
76.60.–k Nuclear magnetic resonance and relaxation;

Keywords: manganite-lanthanum ceramic, deficiency of structure, cluster, phase transitions, magnetoresistive effect, NMR ^{55}Mn .