

Дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезонансные и магнитотранспортные свойства керамики $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$

Н.А. Леденев¹, А.В. Пащенко¹, В.П. Пащенко¹, В.К. Прокопенко¹, Ю.Ф. Ревенко¹,
А.С. Мазур², В.Я. Сычева¹, В.И. Каменев¹, Г.Г. Левченко¹

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, г. Киев, 03680, Украина
E-mail: alpash@mail.ru

²Санкт-Петербургский государственный институт, г. Санкт-Петербург, 199034, Россия

Статья поступила в редакцию 16 марта 2016 г., после переработки 11 мая 2016 г.,
опубликована онлайн 24 октября 2016 г.

Рентгеноструктурным, термогравиметрическим, резистивным, магнитным, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивным методами исследованы структура, ее дефектность, магниторезонансные и магнитотранспортные свойства магниторезистивной керамики $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$. Установлено, что при изовалентном замещении лантана на А-катион европия с меньшим ионным радиусом происходит повышение дефектности структуры и изменение симметрии ромбоэдрически искаженной структуры перовскита $R\bar{3}c$ на ее псевдокубический тип. Показано, что реальная структура содержит анионные и катионные вакансии, концентрации которых повышаются с ростом концентрации Eu и температуры спекания t_{ann} . Понижение температур фазовых переходов «металл–полупроводник» T_{ms} и «ферромагнетик–парамагнетик» T_C , а также увеличение удельного сопротивления ρ и энергии активации E_a с ростом концентрации x вызвано повышением концентрации вакансий, ослабляющих высокочастотный электронный двойной обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Кристаллическая структура составов с $x = 0$ и $0,1$ содержит наноструктурные плоскостные кластеры, что является причиной появления аномального магнитного гистерезиса при температуре $T = 77$ К. Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn подтверждают высокочастотный электронный двойной обмен $\text{Mn}^{3+}(3d^4) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(2p^6) \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}(3d^3)$ и свидетельствуют о неоднородности окружения марганца другими ионами и вакансиями. При разложении асимметричных ЯМР спектров с использованием функции Гаусса определены эффективные локальные поля сверхтонкого взаимодействия H_{HF} на ядрах ^{55}Mn . Построенная экспериментальная фазовая диаграмма магнитного и проводящего состояний $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ устанавливает сильную взаимосвязь между составом, дефектностью структуры, фазовым состоянием и магнитотранспортными свойствами в редкоземельных манганитах.

Рентгеноструктурним, термогравіметричним, резистивним, магнітним, ЯМР ^{55}Mn та магніторезистивним методами досліджено структуру, її дефектність, магніторезонансні та магнітотранспортні властивості магніторезистивної кераміки $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$. Встановлено, що при ізовалентному заміщенні лантану на А-катіон європію з меншим іонним радіусом відбувається підвищення дефектності структури і зміна симетрії ромбоєдрично спотвореної перовскітової структури $R\bar{3}c$ на її псевдокубічний тип. Показано, що реальна структура містить аніонні та катіонні вакансії, концентрації яких підвищуються зі зростанням концентрації Eu та температури відпалу t_{ann} . Зниження температур фазових переходів «метал–напівпровідник» T_{ms} та «феромагнетик–парамагнетик» T_C , а також збільшення питомого опору ρ та енергії активації E_a із зростанням концентрації x викликано підвищенням концентрації вакансій, які послаблюють високочастотний електронний подвійний обмін $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Кристалічна структура сполук з $x = 0$ і $0,1$ містить наноструктурні площинні кластери, що є причиною появи аномального магнітного гистерезису при температурі $T = 77$ К. Широкі асиметричні спектри ЯМР ^{55}Mn підтверджують високочастотний електронний подвійний обмін $\text{Mn}^{3+}(3d^4) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(2p^6) \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}(3d^3)$ і свідчать про неоднорідність оточення марганцю іншими іонами і вакансіями. При розкладанні асиметричних ЯМР спектрів на три

складових гаусіана визначено ефективні локальні поля надтонкої взаємодії H_{HF} на ядрах ^{55}Mn . Побудовано експериментальну фазову діаграму магнітного та провідного станів $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$, яка встановлює сильний взаємозв'язок між складом, дефектністю структури, фазовим станом і магніто-транспортними властивостями у рідкісноземельних манганітах.

PACS: **61.72.-y** Дефекты и примеси в кристаллах; микроструктура;
75.47.Lx Магнитные оксиды;
75.47.-m Магнитотранспортные явления; материалы для магнитотранспорта;
76.60.-k Ядерный магнитный резонанс и релаксация.

Ключевые слова: манганиты, дефектность структуры, ЯМР ^{55}Mn , магниторезистивный эффект, фазовые переходы.

1. Введение

Среди редкоземельных (РЗ) манганитов с дискуссионной природой колоссального магниторезистивного (МР) эффекта [1–4] и реальной перспективой его практического применения [5–7] наиболее интересны Sr-содержащие составы [8], обладающие наиболее высокими температурами фазовых переходов «металл–полупроводник» T_{ms} и «ферро–парамагнетик» T_C , вблизи которых при температуре T_P наблюдается пик МР эффекта. Возникновение ферромагнитных (ФМ) корреляций в РЗ манганитах обусловлено появлением двойного обмена [9], для которого характерно нахождение марганца в одной и той же B-позиции кристаллической структуры в состоянии переменной валентности $[\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}]$. Усредненная валентность марганца, определяемая соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, сильно влияет на характер магнитных взаимодействий [10]. Одинаковые по стехиометрическому составу допированные стронцием манганиты $\text{Ln}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}^{3+}\text{Mn}_{0,3}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ (Ln–La или РЗ элемент) имеют различную температуру Кюри $T_C = 360$ К [11], 260 К [12], 243 К [13], 130 К [14] и 80 К [15] для составов с Ln = La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} и Eu^{3+} соответственно. Такие существенные отличия температур магнитного упорядочения не могут быть вызваны изменением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, поскольку при изовалентных замещениях оно остается постоянным. Отсутствие изменений $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и появление зависимости температуры T_C от вида иона Ln $^{3+}$ в манганитах $\text{Ln}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ позволяют сделать предположение о том, что такие изменения температуры T_C могут быть вызваны изменениями ионного радиуса A-катиона [16] или дефектности структуры вакансионного типа [17].

Ранее было показано [18,19], что реальная структура манганитов является дефектной и содержит катионные $V^{(c)}$ и анионные $V^{(a)}$ вакансии. В таких дефектных структурах сверхстехиометрический марганец, растворяясь в матричной структуре перовскита и доводя до комплектности B-подрешетку, существенно увеличивает МР эффект без снижения температуры его проявления [18,20]. Поэтому выбор состава $\text{La}_{0,6-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$, содержащего сверхстехиометрический марганец, не является случайным и связан с улучшением его МР

свойств. Повышенный интерес к исследованию составов со сверхстехиометрическим марганцем обусловлен также появлением структурной неоднородности [21], вызванной образованием наноструктурных плоскостных антиферромагнитных (АФМ) кластеров, образованных находящимися в A-позициях ионами Mn_A^{2+} с пониженным анионными вакансиями координационным числом [22].

Дефектность структуры манганитов зависит от состава и температуры спекания t_{ann} образцов [23]. Согласно установленному механизму дефектообразования [24], появление анионных вакансий $V^{(a)}$ происходит при нагреве образцов и обусловлено процессом восстановления марганца $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Появление и увеличение концентрации катионных вакансий $V^{(c)}$ происходит при их охлаждении в результате большей подвижности катионной подрешетки. Изменяя температуру спекания t_{ann} и режимы охлаждения образцов, можно контролировать величину дефектности структур.

На дефектность структуры манганитов $\text{La}_{0,6-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$, помимо условий получения керамических образцов, сильное влияние оказывает также и их состав. В ряде РЗ элементов Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu ... наблюдается эффект 4f-сжатия, согласно которому радиус РЗ иона монотонно уменьшается по мере возрастания количества 4f-электронов [25]. Согласно механизму дефектообразования [17], дефектность структуры также зависит от размера A-катиона, а точнее, от несоответствия радиуса A-катиона радиусу A-позиции в структуре перовскита. Отклонение от электронейтральности элементарной ячейки при появлении катионных вакансий в A-позициях компенсируется повышением усредненной валентности B-катионов. С увеличением валентности B-катионов связано уменьшение длин металлкислородных связей, что приводит к более плотной упаковке октаэдрических комплексов вокруг A-катиона, приближению радиуса A-позиции к радиусу A-катиона и, как следствие, к повышению устойчивости структуры. Существенное отличие ионного радиуса европия от радиуса лантана [26] явилось основанием для выбора Ln = Eu в исследованных составах $\text{La}_{0,6-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Выяснение причин изменения дефектности структуры и ее влияния на магнитное состояние и магнитотранспортные свойства РЗ манганитов при частичном и полном изовалентном замещении *A*-катиона La^{3+} ионами Eu^{3+} обуславливает актуальность исследования структурных, магнитных, магниторезонансных и магнитотранспортных свойств магниторезистивной керамики $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$, полученной при различных температурах спекания $t_{\text{ann}} = 1200$ и 1400 °С.

2. Методы получения и исследования образцов

Керамические образцы $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ были получены методом твердофазного синтеза из тщательно перемешанных и измельченных порошковых смесей $\text{La}(\text{OH})_3$, Mn_2O_3 , Eu_2O_3 , SrCO_3 марок ЧДА (99%). После синтезирующего отжига при 1000 °С в течение 20 ч, повторного измельчения, прессования (0,2 ГПа) и спекания при температурах $t_{\text{ann}} = 1200$ °С (20 ч) и 1400 °С (3,5 ч) в режиме медленного нагрева и охлаждения на воздухе была получена керамика $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ с концентрацией $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6$.

При исследовании структуры и ее дефектности, резистивных, магнитных, магниторезонансных и магниторезистивных свойств использовали следующие методы:

- рентгеноструктурный (на установке ДРОН-2 в $\text{Cu } K\alpha$ -излучении) и термогравиметрический $\Delta m/m$ (Δm — изменение массы образцов m после их синтеза) методы для исследования структуры и ее дефектности;

- 4-х контактный метод измерения удельного сопротивления ρ (измерительный ток 1–10 мА) для исследования резистивных свойств, определения температуры фазового перехода «металл–полупроводник» T_{ms} и энергии активации E_a ;

- метод дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} (напряженность модуляционного поля $h_{ac} = 0,1$ Э, частота 600 Гц) для исследования магнитных свойств, определения температуры фазового перехода «ферро–парамагнетик» T_C , появления ферромагнитных корреляций T_C^{onset} и максимальной магнитной неоднородности T^* . Калибровку магнитных измерений проводили на эталонном образце Ni сферической формы с дальнейшим пересчетом полезного сигнала на абсолютные значения магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}$ образцов (N — размагничивающий фактор). Измерения $4\pi N\chi_{ac}(T)$ и $4\pi N\chi_{ac}(H)$ зависимостей проводили в диапазонах температуры $T = 77$ – 400 К и магнитного поля $H = 0$ – $0,5$ кЭ;

- ЯМР ^{55}Mn (двухимпульсный метод Хана) при температуре $T = 77$ К для определения магнитного и валентного состояния ионов марганца, неоднородности его локального магнитного окружения и эффективных локальных полей сверхтонкого взаимодействия H_{HF} на ядрах ^{55}Mn ;

- магниторезистивный метод в магнитном поле $H = 5$ кЭ для определения магниторезистивного эффекта $\text{MR} = \Delta\rho/\rho = (\rho - \rho_H)/\rho$ по изменению удельного сопротивления $\Delta\rho$ образцов в температурном интервале $T = 77$ – 400 К.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные свойства

Согласно рентгеноструктурным данным, все исследованные образцы были однофазными. По мере замещения La^{3+} ионами Eu^{3+} ромбоэдрический $R\bar{3}c$ тип искажения структуры перовскита ($x = 0$) изменялся на псевдокубический тип ($x > 0$). Из концентрационной зависимости постоянной решетки a (см. рис. 1) керамики $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1400$ °С) видно, что с ростом концентрации x постоянная решетки уменьшается от $a = 3,872$ Å ($x = 0$) до $3,854$ Å ($x = 0,3$) и $3,834$ Å ($x = 0,6$). Угол α ромбоэдрического искажения $R\bar{3}c$ структуры равен $90,27^\circ$. Такое изменение постоянной a обусловлено уменьшением среднего ионного радиуса *A*-катиона при замещении La^{3+} с радиусом $r = 1,50$ Å меньшими ионами Eu^{3+} с $r = 1,38$ Å [16,26].

Используя механизм дефектообразования [17,27], основанный на цикличности изменений содержания кислорода при повышенных температурах синтеза и спекания, была определена дефектность структуры, молярные формулы которой приведены в табл. 1. При определении молярных формул учитывали вклад в концентрационные изменения постоянной решетки от уменьшения среднего ионного радиуса структуры перовскита \bar{R} при замещении La^{3+} ионами Eu^{3+} ($\Delta r = 0,12$ Å) и изменение дефектности структуры с ростом температуры спекания t_{ann} по данным термогравиметрического анализа $\Delta m/m$. Средний ионный радиус структуры перовскита \bar{R} определяли из уравнения [17]:

$$\bar{R} = (\bar{R}_A + \bar{R}_B + 3\bar{R}_X) / 5$$

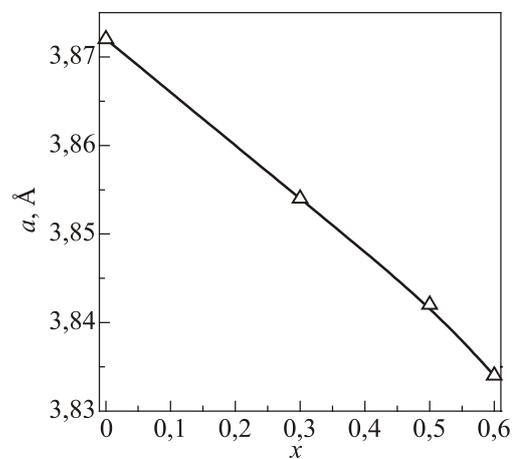


Рис. 1. Концентрационная зависимость постоянной решетки a керамики $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$, спеченной при $t_{\text{ann}} = 1400$ °С.

Таблица 1. Молярные формулы реальной структуры и концентрации анионных вакансий $V^{(a)}$ керамики $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$, спеченной при $t_{\text{ann}} = 1200$ и 1400 °С.

x	t_{ann} , °С	Молярные формулы дефектной структуры	$V^{(a)}$, %
0	1200	$\left\{ \text{La}_{0,56}^{3+}\text{Sr}_{0,28}^{2+}(\text{Mn}_{0,03}^{2+})_{cl}V_{0,13}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,71}^{3+}\text{Mn}_{0,29}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,795}^{2-}V_{0,205}^{(a)}$	6,8
	1400	$\left\{ \text{La}_{0,56}^{3+}\text{Sr}_{0,28}^{2+}(\text{Mn}_{0,02}^{2+})_{cl}V_{0,14}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,70}^{3+}\text{Mn}_{0,30}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,79}^{2-}V_{0,21}^{(a)}$	7,0
0,1	1200	$\left\{ \text{La}_{0,46}^{3+}\text{Eu}_{0,09}^{3+}\text{Sr}_{0,28}^{2+}(\text{Mn}_{0,02}^{2+})_{cl}V_{0,15}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,71}^{3+}\text{Mn}_{0,29}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,77}^{2-}V_{0,23}^{(a)}$	7,7
	1400	$\left\{ \text{La}_{0,46}^{3+}\text{Eu}_{0,08}^{3+}\text{Sr}_{0,29}^{2+}(\text{Mn}_{0,01}^{2+})_{cl}V_{0,16}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,70}^{3+}\text{Mn}_{0,30}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,76}^{2-}V_{0,24}^{(a)}$	8,0
0,2	1200	$\left\{ \text{La}_{0,37}^{3+}\text{Eu}_{0,18}^{3+}\text{Sr}_{0,28}^{2+}(\text{Mn}_{0,01}^{2+})_{cl}V_{0,16}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,72}^{3+}\text{Mn}_{0,28}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,755}^{2-}V_{0,245}^{(a)}$	8,2
	1400	$\left\{ \text{La}_{0,37}^{3+}\text{Eu}_{0,18}^{3+}\text{Sr}_{0,27}^{2+}V_{0,18}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,73}^{3+}\text{Mn}_{0,27}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,73}^{2-}V_{0,27}^{(a)}$	9,0
0,3	1200	$\left\{ \text{La}_{0,27}^{3+}\text{Eu}_{0,27}^{3+}\text{Sr}_{0,28}^{2+}V_{0,18}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,73}^{3+}\text{Mn}_{0,27}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,725}^{2-}V_{0,275}^{(a)}$	9,2
	1400	$\left\{ \text{La}_{0,26}^{3+}\text{Eu}_{0,26}^{3+}\text{Sr}_{0,29}^{2+}V_{0,19}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,72}^{3+}\text{Mn}_{0,28}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,71}^{2-}V_{0,29}^{(a)}$	9,7
0,4	1200	$\left\{ \text{La}_{0,18}^{3+}\text{Eu}_{0,36}^{3+}\text{Sr}_{0,27}^{2+}V_{0,19}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,73}^{3+}\text{Mn}_{0,27}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,715}^{2-}V_{0,285}^{(a)}$	9,5
	1400	$\left\{ \text{La}_{0,16}^{3+}\text{Eu}_{0,36}^{3+}\text{Sr}_{0,28}^{2+}V_{0,20}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,72}^{3+}\text{Mn}_{0,28}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,70}^{2-}V_{0,30}^{(a)}$	10
0,5	1200	$\left\{ \text{La}_{0,09}^{3+}\text{Eu}_{0,45}^{3+}\text{Sr}_{0,27}^{2+}V_{0,19}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,74}^{3+}\text{Mn}_{0,26}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,71}^{2-}V_{0,29}^{(a)}$	9,7
	1400	$\left\{ \text{La}_{0,08}^{3+}\text{Eu}_{0,45}^{3+}\text{Sr}_{0,26}^{2+}V_{0,21}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,73}^{3+}\text{Mn}_{0,27}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,69}^{2-}V_{0,31}^{(a)}$	10,3
0,6	1200	$\left\{ \text{Eu}_{0,53}^{3+}\text{Sr}_{0,26}^{2+}V_{0,21}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,73}^{3+}\text{Mn}_{0,27}^{4+} \right]_B \text{O}_{2,69}^{2-}V_{0,31}^{(a)}$	10,3
	1400	$\left\{ \text{Eu}_{0,53}^{3+}\text{Sr}_{0,26}^{2+}V_{0,21}^{(c)} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0,71}^{3+}\text{Mn}_{0,27}^{4+}V_{0,02}^{(c)} \right]_B \text{O}_{2,66}^{2-}V_{0,34}^{(a)}$	11,3

где \bar{R}_A и \bar{R}_B — средние радиусы A - и B -катионов, $\bar{R}_X = R_{O^{2-}}^{\{6\}} = 1,26$ Å — радиус аниона с координационным числом 6.

Как видно из данных таблицы, реальная структура является дефектной и содержит разновалентные ионы марганца и точечные дефекты вакансионного типа — анионные $V^{(a)}$ и катионные $V^{(c)}$ вакансии. С ростом концентрации x для образцов, спеченных при $t_{\text{ann}} = 1200$ °С, дефектность структуры повышается от $V^{(a)} = 6,8\%$ до $10,3\%$, что соответствует данным термогравиметрического анализа по увеличению убыли массы образцов после их синтеза от $\Delta m/m = 1,42\%$ ($x = 0$) до $1,88\%$ ($x = 0,6$). Увеличение $\Delta m/m$ от $1,47\%$ ($x = 0$) до $2,68\%$ ($x = 0,6$) для керамики, спеченной при $t_{\text{ann}} = 1400$ °С, соответствует росту дефектности от $V^{(a)} = 7,0\%$ ($x = 0$) до $11,3\%$ ($x = 0,6$).

3.2. Транспортные свойства

Из анализа температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ керамики $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ (см. рис. 2) следует, что для составов с $x = 0-0,4$ в температурном интер-

вале $T = 77-400$ К наблюдается фазовый переход «металл–полупроводник», температура которого T_{ms} понижается от 375 и 367 К ($x = 0$) до 338 и 333 К ($x = 0,1$), 315 и 303 К ($x = 0,15$), 272 и 263 К ($x = 0,2$), 203 и 197 К ($x = 0,3$), 140 и 133 К ($x = 0,4$) для образцов, спеченных при $t_{\text{ann}} = 1200$ и 1400 °С соответственно. Такое понижение температуры T_{ms} связано с увеличением дефектности структуры, а не с изменением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (см. табл. 1). С ростом концентрации x удельное сопротивление ρ при температуре T_{ms} повышается от $\rho(T_{ms}) = 13$ и 16 мОм·см ($x = 0$) до 72 и 89 мОм·см ($x = 0,2$) и 10 и $8,5$ Ом·см ($x = 0,4$) для образцов с $t_{\text{ann}} = 1200$ и 1400 °С соответственно. Из анализа температурных зависимостей $\rho(T)$ следует, что на изменение резистивных свойств керамики в области малых концентраций $x = 0-0,3$ большее влияние оказывает повышение дефектности, вызванное увеличением температуры спекания t_{ann} . В области больших концентраций $x \geq 0,4$ температура t_{ann} слабо влияет на T_{ms} и $\rho(T_{ms})$, а изменение дефектности вызвано расхождением ионных радиусов A -катионов лантана $r(\text{La}^{3+}) = 1,50$ Å и европия $r(\text{Eu}^{3+}) = 1,38$ Å.

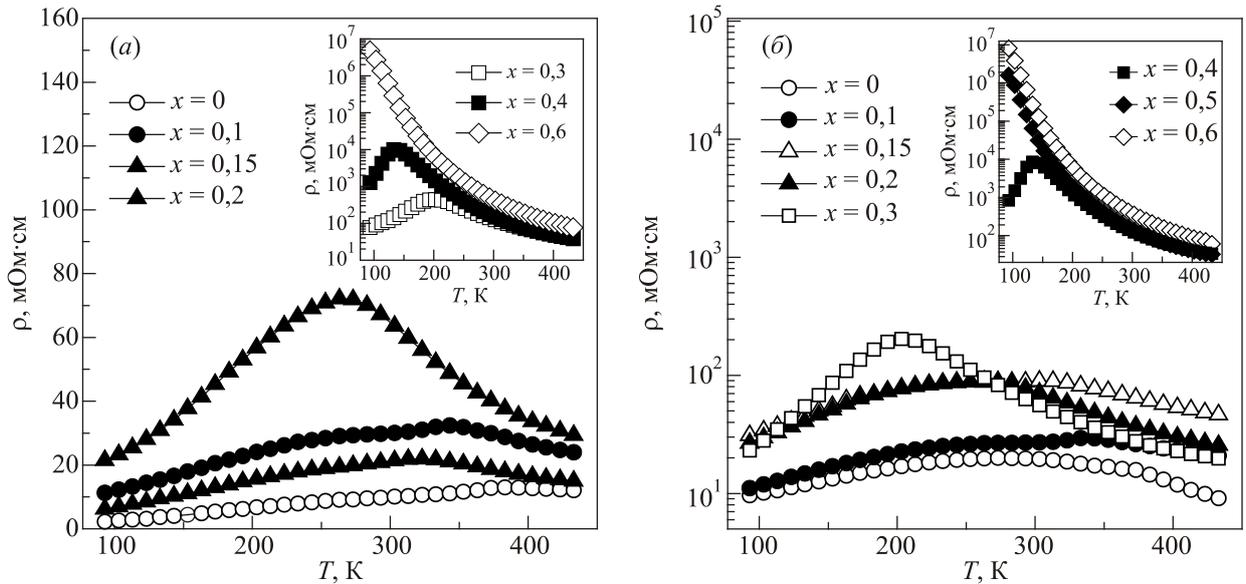


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления керамических образцов $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$, спеченных при t_{ann} , °C: 1200 (а), 1400 (б).

Понижение температуры T_{ms} и увеличение удельного сопротивления ρ в результате повышения дефектности структуры обусловлено нарушением анионными вакансиями $V^{(a)}$ высокочастотного электронного обмена $3d^4(\text{Mn}^{3+})-2p^6(\text{O}^{2-})-3d^3(\text{Mn}^{4+})-V^{(a)}-3d^4(\text{Mn}^{3+})$.

Важной характеристикой транспортных свойств РЗ манганитов является энергия активации E_a . В парамагнитной области при $T > T_C$ температурная зависимость $\rho(T)$ манганитов с хорошей точностью описывается уравнением диффузионного типа [28,29]:

$$\rho(T) = (k_B T / ne^2 D) \exp(E_a / k_B T),$$

где $D = a^2 \nu$ — коэффициент диффузии, e и n — заряд и его концентрация. Данный тип проводимости соответ-

ствует термоактивированному прыжковому механизму переноса заряда [28]. В манганитах прыжковый механизм проводимости реализуется за счет прыжка носителей заряда с частотой ν по квазилокализованным поляронным состояниям, находящимся друг от друга на расстоянии постоянной решетки a [22]. Анализ температурных зависимостей $\rho(T)$ позволил сделать вывод о монотонном увеличении E_a от 66 мэВ ($x = 0$) до 129 мэВ ($x = 0,3$) и 177 мэВ ($x = 0,6$) для $t_{\text{ann}} = 1200$ °C и немонотонном увеличении E_a от 166 мэВ ($x = 0$) до 87 мэВ ($x = 0,1$), 111 мэВ ($x = 0,15$) и 175 мэВ ($x = 0,6$) для $t_{\text{ann}} = 1400$ °C. Такой немонотонный ход концентрационных изменений энергии активации $E_a(x)$ обусловлен изменением симметрии структуры от ромбо-

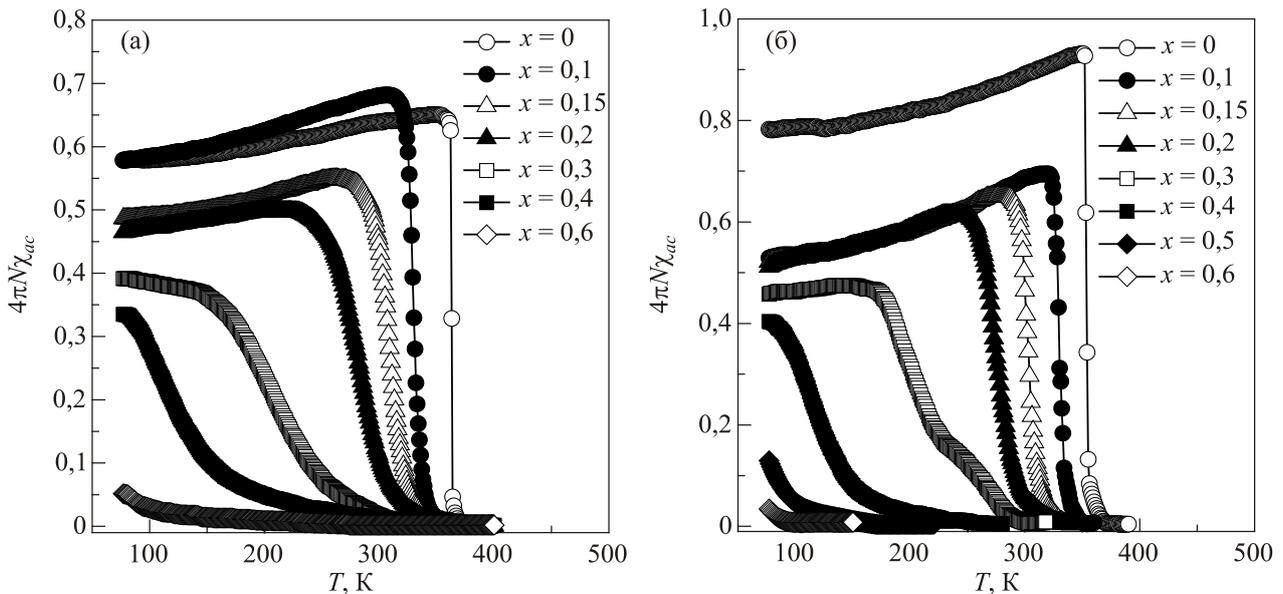


Рис. 3. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}(T)$ образцов $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$, спеченных при t_{ann} , °C: 1200 (а), 1400 (б).

эдрического $R\bar{3}c$ типа для $x = 0$ на псевдокубический тип для $x = 0,1-0,6$.

3.3. Магнитные и магниторезонансные свойства

Как видно из температурных зависимостей абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}(T)$ керамики $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ (см. рис. 3), температура Кюри T_C и температура появления ФМ корреляций T_C^{onset} с ростом концентрации x понижаются от $T_C = 348$ К и $T_C^{\text{onset}} = 384$ К ($x = 0$) до 307 и 369 К ($x = 0,1$), 270 и 366 К ($x = 0,15$), 229 и 357 К ($x = 0,2$), 138 и 338 К ($x = 0,3$), 79 и 320 К ($x = 0,4$) для образцов с $t_{\text{ann}} = 1200$ °С. Температуры T_C и T_C^{onset} определяли из условий $\chi(T_C) = \chi_{\text{max}}$ и $\chi(T_C^{\text{onset}}) \rightarrow 0$. Для образцов с $t_{\text{ann}} = 1400$ °С температуры понижаются от $T_C = 350$ К и $T_C^{\text{onset}} = 375$ К ($x = 0$) до 320 и 356 К ($x = 0,1$), 285 и 340 К ($x = 0,15$), 250 и 332 К ($x = 0,2$), 165 и 298 К ($x = 0,3$), 81 и 250 К ($x = 0,4$). Температурный диапазон

магнитного фазового расслоения $\Delta T_C = [T_C, T_C^{\text{onset}}]$ увеличивается с ростом концентрации x от $\Delta T_C = 36$ и 25 К ($x = 0$) до 62 и 36 К ($x = 0,1$), 96 и 55 К ($x = 0,15$), 128 и 82 К ($x = 0,2$), 200 и 133 К ($x = 0,3$), 241 и 169 К ($x = 0,4$) для образцов, спеченных при $t_{\text{ann}} = 1200$ и 1400 °С соответственно. Величина ФМ составляющей при T_C , определенная по максимуму магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}$, уменьшается от 65 и 93% ($x = 0$) до 33 и 40% ($x = 0,4$) для составов с $t_{\text{ann}} = 1200$ и 1400 °С, соответственно. Процентное содержание ФМ фазы при температуре $T = 77$ К также уменьшается от 58 и 78% ($x = 0$) до 33 и 40% ($x = 0,4$) для $t_{\text{ann}} = 1200$ и 1400 °С. Увеличение магнитной неоднородности ΔT_C и уменьшение содержания ФМ фазы вызваны нарушением двойного обмена $3d^4(\text{Mn}^{3+})-2p^6(\text{O}^{2-})-3d^3(\text{Mn}^{4+})-V^{(a)}-3d^4(\text{Mn}^{3+})$ за счет увеличения концентрации вакансий $V^{(a)}$ (см. табл. 1). Такой характер концентрационных изменений магнитных свойств свидетельствует о

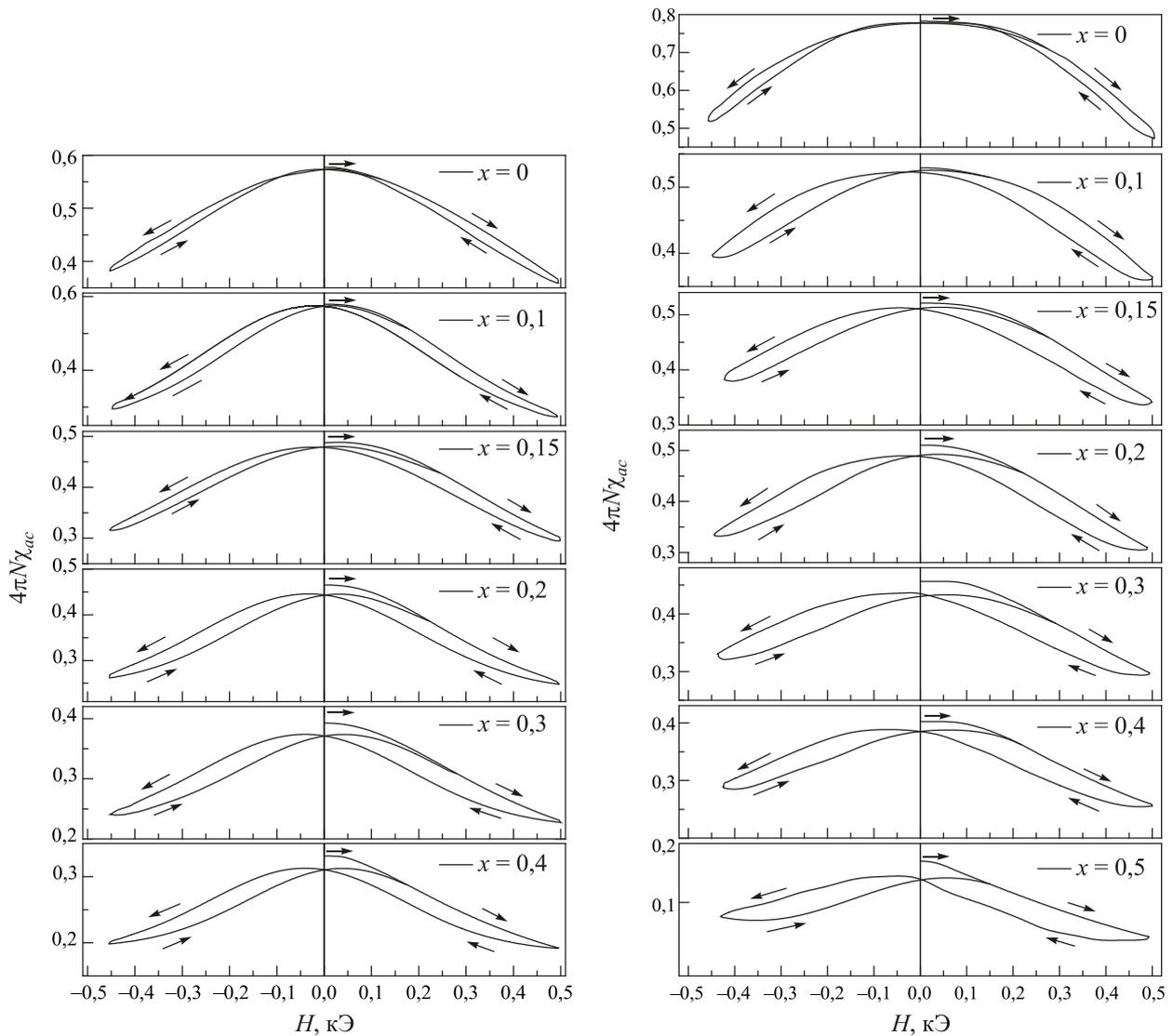


Рис. 4. Полевые зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}(H)$ керамики $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$, спеченной при $t_{\text{ann}} = 1200$ °С (слева) и 1400 °С (справа).

сильном влиянии дефектности структуры на формирование магнитных и магнитотранспортных свойств РЗ манганитов.

Заслуживает внимания температура максимальной магнитной неоднородности T^* , соответствующая точке перегиба на кривых $4\pi N\chi_{ac}(T)$ и определенная из условия $|\partial\chi_{ac}/\partial T| = \max$. Температура T^* находится в температурном диапазоне магнитного фазового расслоения ΔT_C и понижается от 363 и 353 К ($x = 0$) до 113 и 112 К ($x = 0,4$) для образцов с $t_{\text{ann}} = 1200$ и 1400 °С.

Отдельный интерес представляют полевые зависимости восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}(H)$, измеренные в магнитном поле $H = 0 - \pm 0,5$ кЭ при температуре $T = 77$ К (см. рис. 4). В керамике $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ с $x = 0$ и $0,1$ наблюдается аномальный гистерезис, обусловленный однонаправленной обменной анизотропией [30], возникающей на границе ФМ матричной структуры и плоскостного АФМ кластера. АФМ плоскостной кластер образован ионами Mn_A^{2+} с пониженными анионными вакансиями $V^{(a)}$ координационным числом до 8. Такой аномальный гистерезис ранее обнаружен в кобальтатах [31,32], ферритах [33] и манганитах [34]. В высокодефектных РЗ манганитах $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ для $x > 0,1$ наблюдается нормальный ход полевых зависимостей $4\pi N\chi_{ac}(H)$ (см. рис. 4) при отсутствии в А-позициях сверхстехиометрического марганца. Причиной отсутствия плоскостных кластеров и двухвалентного марганца в матричной структуре является ее высокая дефектность, в результате чего сверхстехиометрический Mn доводит до комплектности В-подрешетку без образования наноструктурных плоскостных кластеров (см. табл. 1).

Ценную информацию о локальной магнитной неоднородности окружения ионов марганца дают спектры ЯМР ^{55}Mn (см. рис. 5). Широкие асимметричные ЯМР

спектры свидетельствуют о высокочастотном электронном двойном обмене $\text{Mn}^{3+}(3d^4) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(2p^6) \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}(3d^3)$ и о локальной неоднородности окружения ионов марганца. Уменьшение нормированной на массу образца m амплитуды ЯМР сигнала, полученного путем экстраполяции амплитуды спинового эха к нулевой задержке $\tau_{12} \rightarrow 0$ между первым и вторым высокочастотными импульсами, связано с уменьшением количества ферромагнитных ЯМР центров. Этот вывод подтверждается данными об уменьшении содержания ФМ фазы при $T = 77$ К (см. рис. 3) от 58 и 78% ($x = 0$) до 33 и 40% ($x = 0,4$) для образцов с $t_{\text{ann}} = 1200$ и 1400 °С.

Уширение спектра ЯМР ^{55}Mn на его полувысоте ΔF_0 с ростом концентрации x (см. рис. 6(а), (в)) вызвано увеличением локальной магнитной неоднородности окружения марганца в результате неравномерного распределения магнитных катионов (Mn_B^{4+} , Mn_B^{3+} , Mn_A^{2+}) и точечных дефектов вакансионного типа — анионных $V^{(a)}$ и катионных $V^{(c)}$ вакансий. Уменьшение основной резонансной частоты F_0 (см. рис. 6(б), (г)) с ростом x от $F_0 = 373,1$ и $374,5$ МГц ($x = 0$) до $363,3$ и $370,1$ МГц ($x = 0,4$) происходит за счет увеличения средней валентности \bar{m}_{Mn} ионов Mn от 3,41 и 3,39 ($x = 0$) до 3,52 и 3,44 ($x = 0,4$) для образцов с $t_{\text{ann}} = 1200$ и 1400 °С [22]. Данное изменение валентности Mn при изовалентном замещении А-катиона можно объяснить только за счет изменения дефектности структуры (см. табл. 1).

На рис. 7 на примере образца с $x = 0,4$ представлены компьютерные разложения асимметричных ЯМР спектров с основной резонансной частотой F_0 на три аддитивные функции Гаусса с резонансными частотами F_1 , F_2 и F_3 .

Средние значения магнитного момента μ ионов марганца и эффективного локального магнитного поля сверхтонкого взаимодействия H_{HF} определены из ус-

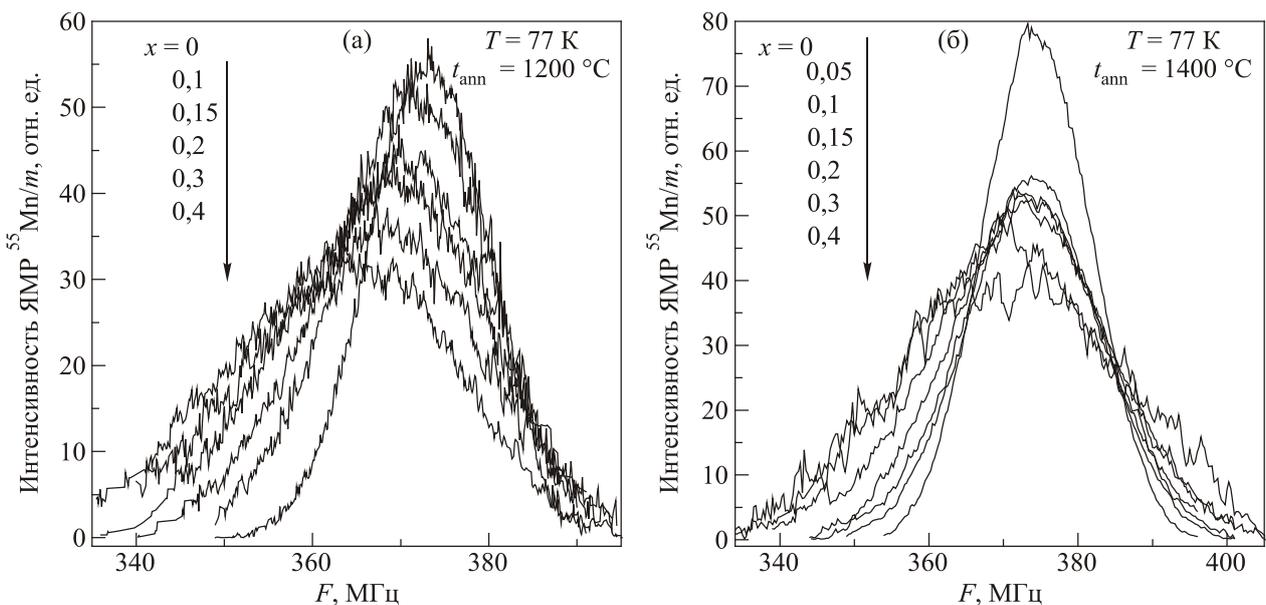


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{55}Mn керамики $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$, спеченной при t_{ann} , °С: 1200 (а), 1400 (б).

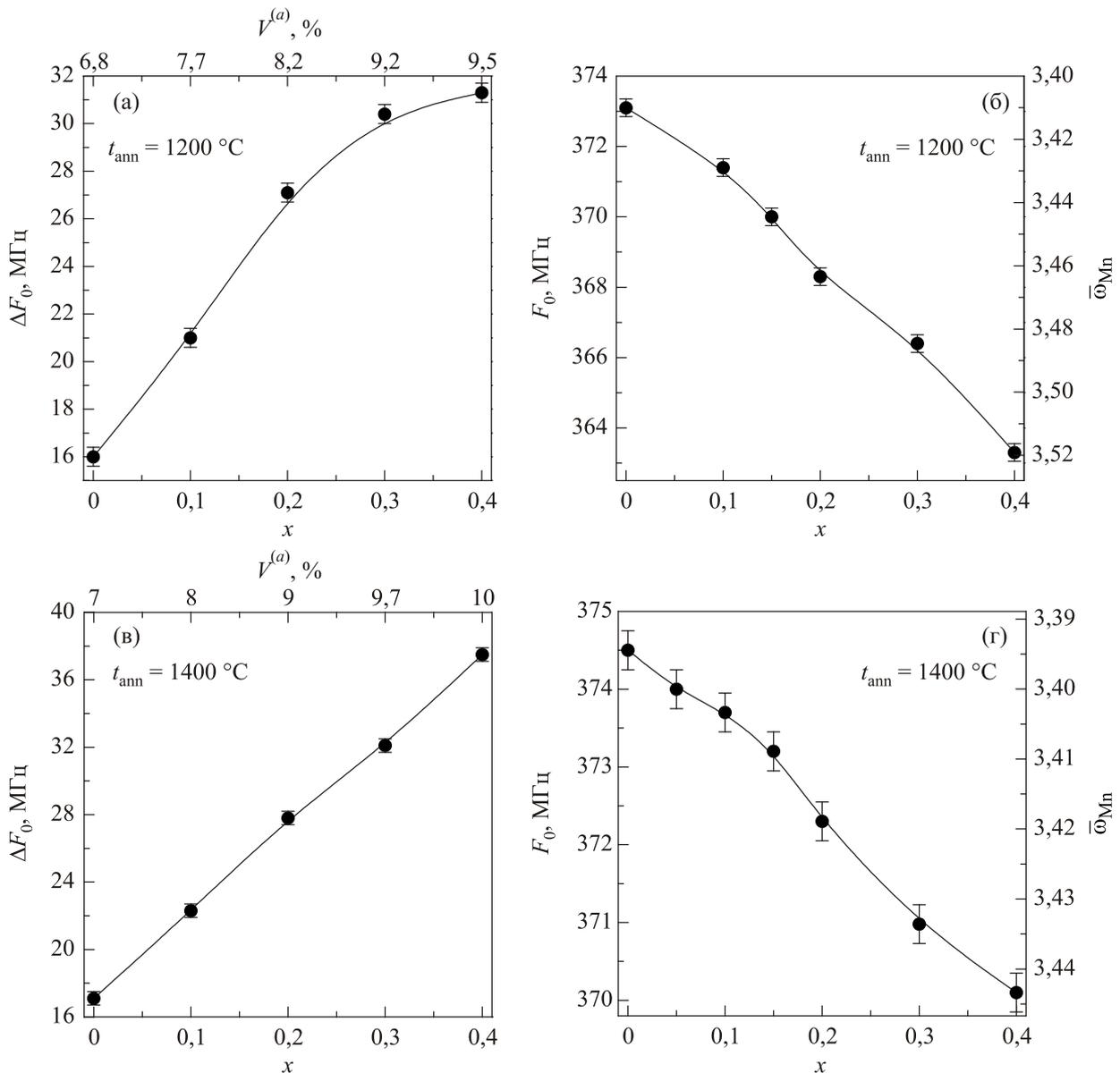


Рис. 6. Концентрационные зависимости ширины спектра ЯМР ^{55}Mn на полувысоте ΔF_0 и его основной резонансной частоты F_0 для керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, спеченной при $t_{\text{ann}} = 1200$ и $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Для наглядности указано соответствие концентрации примеси замещения x концентрации анионных вакансий $V^{(a)}$ ((а) и (б)) и соответствие частоты F_0 усредненной валентности марганца $\bar{\omega}_{\text{Mn}}$ ((б) и (г)).

ловия резонанса $F = \gamma H_{\text{HF}}$ для каждой компоненты разложения ЯМР спектра, где F — резонансная частота, $\gamma = 1055,45\text{ (с}\cdot\text{Э)}^{-1}$ — гиромангнитное отношение для ядер ^{55}Mn [35]. Эффективное локальное поле сверхтонкого взаимодействия H_{HF} наводится на ядрах ^{55}Mn в результате поляризационных эффектов «собственной» электронной оболочки (контактное поле Ферми H_F) и «чужих» магнитных ионов (поле диполь-дипольного взаимодействия H_D) [36,37].

Наиболее интенсивный спектр ЯМР с частотой $F_2 = (367,7 \pm 1,1)$ МГц, совпадающей для составов с $t_{\text{ann}} = 1200$ и $1400\text{ }^\circ\text{C}$, соответствует ионам $\text{Mn}^{3,47+}$ с магнитным моментом $\mu(\text{Mn}^{3,47+}) = 4,42\mu_B$, находящимся

в бездефектной матричной структуре. Этот спектр с частотой F_2 характеризуется отсутствием в ближайшем окружении марганца катионных и анионных вакансий и одинаковым соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Спектр с пониженными значениями частоты F_1 , равными $(351,9 \pm 1,2)$ МГц ($t_{\text{ann}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$) и $(352,9 \pm 1,2)$ МГц ($t_{\text{ann}} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$), обусловлен частичной локализацией ионов марганца повышенной валентности со средним значением магнитного момента $\mu(\text{Mn}^{3,65+}) = 0,35\cdot\mu_{\text{eff}}(\text{Mn}^{3+}) + 0,65\cdot\mu_{\text{eff}}(\text{Mn}^{4+}) = 4,24\mu_B$ ($t_{\text{ann}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$) и $\mu(\text{Mn}^{3,63+}) = 0,37\cdot\mu_B + 0,63\cdot3,87\mu_B = 4,25\mu_B$ ($t_{\text{ann}} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$), вблизи которых, из принципа локальной электронейтральности, должны находиться катионные вакансии $V^{(c)}$.

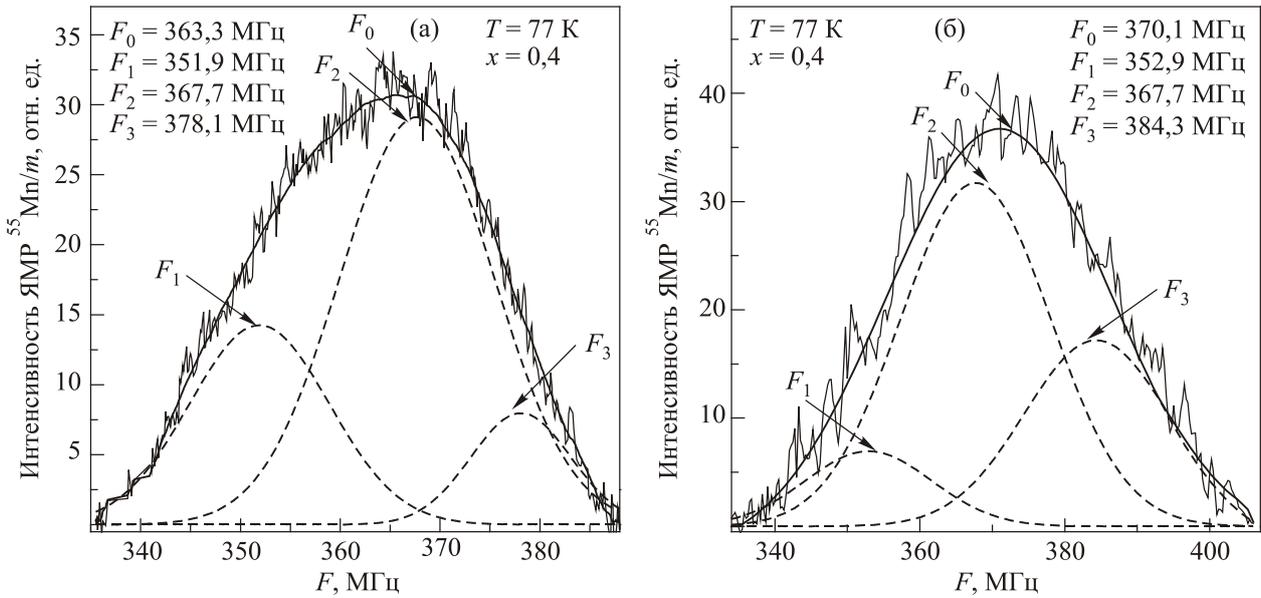


Рис. 7. Разложение ЯМР спектра с основной резонансной частотой F_0 на 3 функции Гаусса с F_1 , F_2 и F_3 керамики $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,4$), полученной при t_{ann} , °C: 1200 (а), 1400 (б).

Спектр с повышенной резонансной частотой $F_3 = (378,1 \pm \pm 1,2)$ МГц ($t_{\text{ann}} = 1200$ °C) и $(384,3 \pm \pm 1,2)$ МГц ($t_{\text{ann}} = 1400$ °C) обусловлен частичной локализацией ионов марганца пониженной валентности, близкой к усредненной валентности $\text{Mn}^{3,35+}$ и $\text{Mn}^{3,29+}$ и магнитным моментом $\mu(\text{Mn}^{3,35+}) = 4,54\mu_B$ и $\mu(\text{Mn}^{3,29+}) = 4,61\mu_B$, вблизи которых находятся анионные вакансии $V^{(a)}$, нарушающие электронный двойной обмен $3d^4(\text{Mn}^{3+}) - 2p^6(\text{O}^{2-}) - 3d^3(\text{Mn}^{4+}) - V^{(a)} - 3d^4(\text{Mn}^{3+})$.

Необходимо отметить, что с усредненной валентностью марганца в манганитах в условиях высокочастотного электронного двойного обмена связана вероятность локализации e_g -электрона на марганце в B -позиции, что определяет его электронную конфигурацию и значение магнитного момента. При расчете усредненной валентности марганца $\bar{\omega}_{\text{Mn}}$ для резонансных частот локализованных состояний Mn^{4+} и Mn^{3+} принимали значения 320 и 410 МГц соответственно [22,38,39].

Для каждой из трех резонансных частот F_1 , F_2 и F_3 были рассчитаны сначала эффективные локальные поля сверхтонкого взаимодействия H_{HF} из условия резонанса и поля диполь-дипольного взаимодействия H_D [40], а затем контактное поле Ферми H_F . В расчете не учитывались внешнее магнитное поле $\sim 0,1$ Э, квадрупольные и корреляционные эффекты в связи с малостью этих величин [36]. Для образцов с $t_{\text{ann}} = 1200$ °C эффективные поля на ядрах ^{55}Mn имеют значения $H_{\text{HF}}(F_1) = -333,4$ кЭ, $H_{\text{HF}}(F_2) = -348,4$ кЭ и $H_{\text{HF}}(F_3) = -358,2$ кЭ, $H_D(F_1) = +2,1$ кЭ, $H_D(F_2) = +2,2$ кЭ и $H_D(F_3) = +2,3$ кЭ, а также $H_F(F_1) = -335,5$ кЭ, $H_F(F_2) = -350,6$ кЭ и $H_F(F_3) = -360,5$ кЭ. Аналогичные изменения наблюдаются для керамики с $t_{\text{ann}} = 1400$ °C: $H_{\text{HF}}(F_1) = -334,4$ кЭ, $H_{\text{HF}}(F_2) = -348,4$ кЭ и $H_{\text{HF}}(F_3) =$

$-364,1$ кЭ, $H_D(F_1) = +1,8$ кЭ, $H_D(F_2) = +1,9$ кЭ и $H_D(F_3) = +2,0$ кЭ, а также $H_F(F_1) = -336,2$ кЭ, $H_F(F_2) = -350,3$ кЭ и $H_F(F_3) = -366,1$ кЭ.

Полученные значения полей сверхтонкого взаимодействия H_{HF} для марганца с усредненной валентностью находят подтверждение в марганцевом феррите со шпинельной структурой $H_{\text{HF}}(\text{Mn}^{3+}) = -360$ кЭ [41]. Следует отметить, что контактное поле Ферми H_F больше для образца с $t_{\text{ann}} = 1400$ °C, для которого характерно увеличение вероятности нахождения e_g -электрона и его локализации на ионе Mn^{3+} за счет увеличения концентрации анионных вакансий $V^{(a)}$ (см. табл. 1). Данный вывод подтверждается незначительным уменьшением основной резонансной частоты F_0 ($\bar{\omega}_{\text{Mn}}$) и большим увеличением магнитной неоднородности ΔF_0 для образцов с $t_{\text{ann}} = 1400$ °C по сравнению с 1200 °C (см. рис. 6).

Три различных значения H_{HF} , полученные для одной B -позиции, свидетельствуют о существовании трех неэквивалентных состояний ионов марганца с тремя различными значениями валентного, электронного и магнитного состояний. Существование таких неэквивалентных состояний обусловлено неоднородностью ближайшего окружения марганца другими ионами и точечными дефектами вакансионного типа.

3.4. Магниторезистивные свойства и фазовая диаграмма

Поскольку РЗ манганиты до сих пор являются актуальными объектами исследования в связи с практическим применением МР эффекта [6,7], на рис. 8 приведены температурные зависимости магнитосопротивления $MR(T)$ в поле $H = 5$ кЭ для образцов $\text{La}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_{3-\delta}$ с

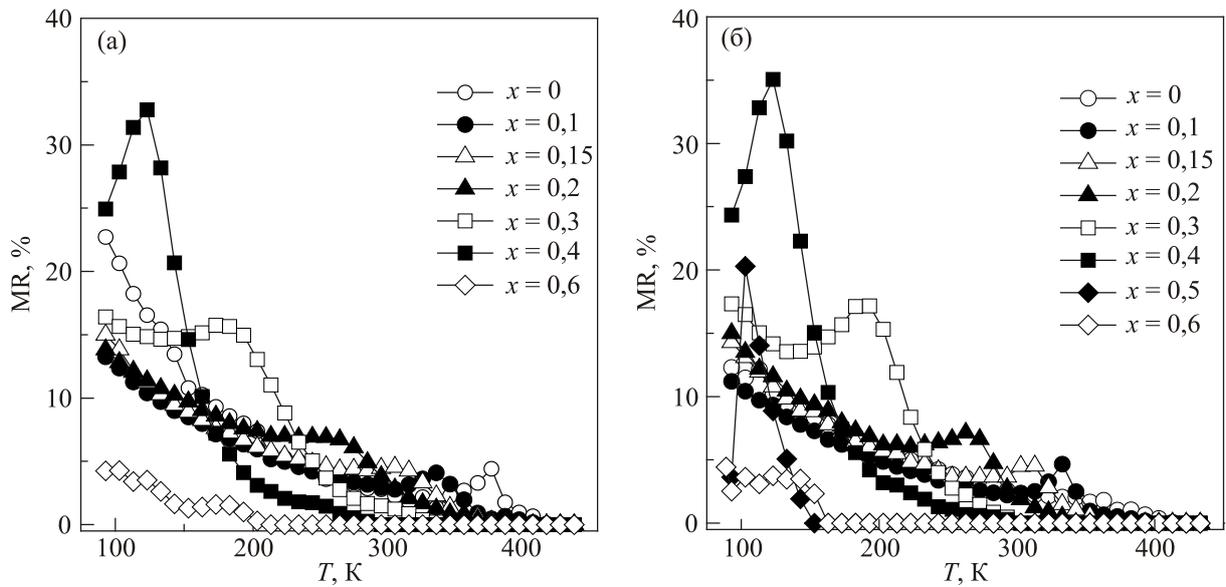


Рис. 8. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта $MR(T)$ керамики $La_{0,6-x}Eu_xSr_{0,3}Mn_{1,1}O_{3-\delta}$, спеченной при t_{ann} , °C: 1200 (а), 1400 (б).

$x = 0-0,6$. На рис. 8 видно, что температура T_P , при которой наблюдается пик МР эффекта, находится вблизи температур фазовых переходов «металл–полупроводник» T_{ms} и «ферромагнетик–парамагнетик» T_C . Температура T_P уменьшается с ростом концентрации x от 370 и 363 К ($x = 0$) до 303 и 313 К ($x = 0,15$), 252 и 263 К

($x = 0,2$), 182 и 193 К ($x = 0,3$) и 118 и 123 К ($x = 0,4$) для образцов с $t_{ann} = 1200$ и 1400 °C соответственно. Величина МР эффекта при T_P увеличивается от 4,4% и 1,8% ($x = 0$) до 4,5 и 4,7% ($x = 0,1$), 6,9 и 7,1% ($x = 0,2$), 15,8 и 17,2% ($x = 0,3$) и 32,8 и 35,1% ($x = 0,4$) для керамики, спеченной при $t_{ann} = 1200$ и 1400 °C. Этот тип МР

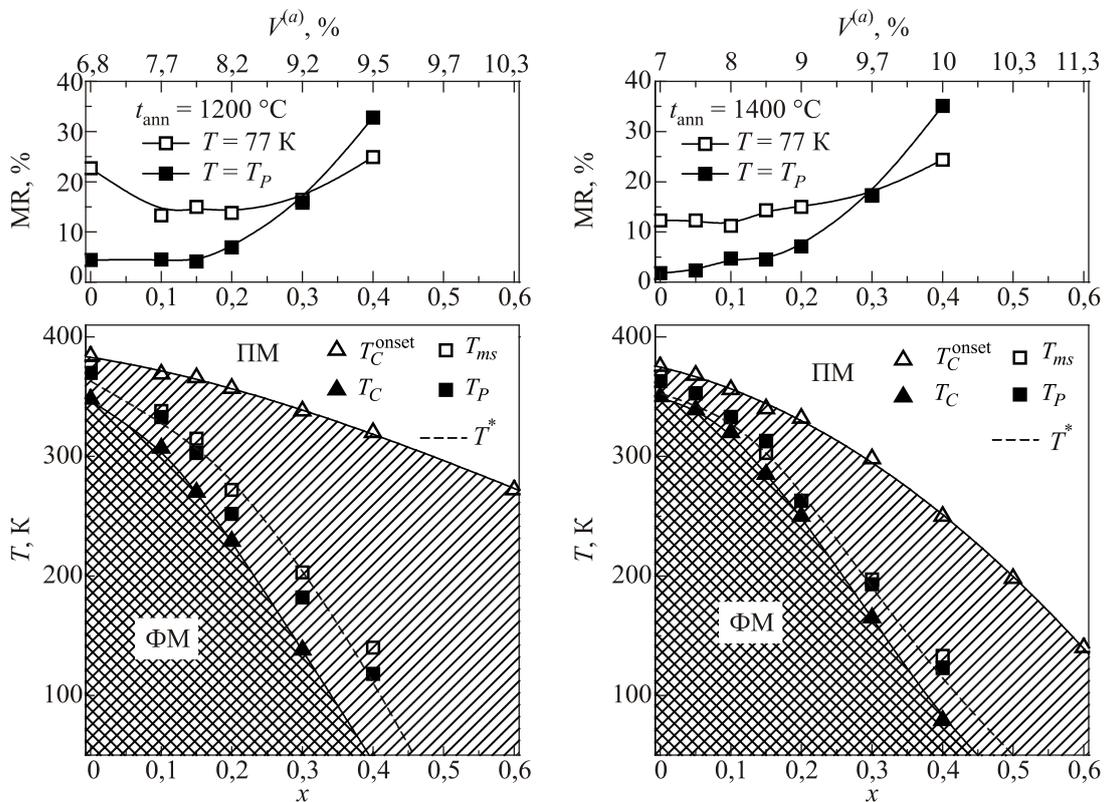


Рис. 9. Фазовые диаграммы «состав–дефектность структуры–свойства» керамики $La_{0,6-x}Eu_xSr_{0,3}Mn_{1,1}O_{3-\delta}$, спеченной при $t_{ann} = 1200$ и 1400 °C (T_C^{onset} — температура появления ферромагнитных корреляций, T_C — температура Кюри, T_{ms} — температура фазового перехода «металл–полупроводник», T_P — температура пика МР эффекта, T^* — температура максимальной магнитной неоднородности, ПМ и ФМ — парамагнитное и ферромагнитное состояния).

эффекта связан с рассеянием спин-поляризованного зарядового транспорта на внутрикристаллитных магнитных неоднородностях матричной дефектной структуры, содержащей разновалентные ионы марганца, анионные $V^{(a)}$ и катионные $V^{(c)}$ вакансии, а также наноструктурные АФМ кластеры $Mn_B^{4+} - O^{2-} - Mn_A^{2+} - V^{(a)}$. В низкотемпературной области при $T < 120$ К наблюдается другой тип МР эффекта, связанный с туннелированием на мезоструктурных неоднородностях межкристаллитных зон [42]. При замещении La^{3+} ионами Eu^{3+} для образцов с $t_{ann} = 1200$ °С вклад туннельного магнитосопротивления в МР эффект при $T = 77$ К для всех концентраций x изменяется немонотонно и находится в диапазоне от 13,3% до 24,9% (см. рис. 9). Для образцов с $t_{ann} = 1400$ °С такой вклад в МР эффект увеличивается с ростом x от 12,3% ($x = 0$) до 15,0% ($x = 0,2$) и 24,4% ($x = 0,4$). Величина туннельного магнитосопротивления зависит от размеров кристаллитов, с которыми связана протяженность межкристаллитных зон [42].

Обобщающим результатом взаимосвязи «состав–дефектность структуры–свойства» является построенная экспериментальная фазовая диаграмма (см. рис. 9), видно, что при изовалентном замещении в РЗ манганитах $La_{0,6-x}Eu_xSr_{0,3}Mn_{1,1}O_{3-\delta}$ наблюдается увеличение дефектности структуры $V^{(a)}$. На величину дефектности влияют температуры спекания t_{ann} и состав манганита. Температура максимума МР эффекта T_p с хорошей точностью совпадает с температурой максимальной магнитной неоднородности T^* . Повышение дефектности структуры приводит к понижению температур фазовых переходов T_{ms} и T_C , увеличению МР эффекта при T_p , а также к увеличению температурного диапазона магнитного фазового расслоения $\Delta T_C = [T_C, T_C^{onset}]$, для которого характерно сосуществование ФМ и ПМ областей с металлическим и полупроводниковым типами проводимости.

4. Выводы

На основании анализа результатов рентгеноструктурных, термогравиметрических, резистивных, магнитных, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивных исследований керамических образцов $La_{0,6-x}Eu_xSr_{0,3}Mn_{1,1}O_{3-\delta}$ ($x = 0-0,6$), синтезированных при 1000 °С (20 ч) и спеченных при 1200 и 1400 °С, сделаны следующие выводы.

С ростом концентрации x происходит уменьшение постоянной решетки элементарной ячейки ромбоэдрически $R\bar{3}c$ искаженной структуры перовскита, которая при $x > 0$ становится псевдокубической. Уменьшение постоянной решетки a обусловлено уменьшением среднего ионного радиуса структуры перовскита \bar{R} при замещении лантана ионами европия и увеличением дефектности структуры.

Установлено, что основное влияние на изменение магнитотранспортных свойств при изовалентном замещении А-катиона лантана ионами европия оказывает

повышение дефектности структуры, вызванное эффектом 4f-сжатия.

Определены молярные формулы реальной структуры керамики $La_{0,6-x}Eu_xSr_{0,3}Mn_{1,1}O_{3-\delta}$ для концентрации $x = 0-0,6$. Реальная структура является дефектной, содержит анионные и катионные вакансии, концентрации которых повышаются с ростом концентрации x и температуры спекания t_{ann} . Повышение концентрации точечных дефектов вакансионного типа $V^{(a)}$ и $V^{(c)}$ с ростом концентрации x подтверждается повышением относительной убыли массы образцов $\Delta m/m$ после их спекания.

Понижение температур фазовых переходов «металл–полупроводник» T_{ms} и «ферро–парамагнетик» T_C , а также повышение удельного сопротивления ρ и энергии активации E_a с ростом x обусловлены повышением концентрации анионных вакансий, нарушающих высокочастотный электронный двойной обмен $3d^4(Mn^{3+})-2p^6(O^{2-})-3d^3(Mn^{4+})-V^{(a)}-3d^4(Mn^{3+})$. С ростом концентрации x происходит уменьшение доли ФМ составляющей и повышение магнитной неоднородности ΔT_C . Для составов с $x = 0$ и 0,1 наблюдается аномальный магнитный гистерезис, обусловленный однонаправленной обменной анизотропией, возникающей в результате наличия в ФМ матричной структуре плоскостного АФМ кластера, образованного ионами Mn_A^{2+} с пониженным анионными вакансиями координационным числом.

Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn и их компьютерное разложение на три аддитивные функции Гаусса свидетельствуют о высокочастотном электронном двойном обмене $Mn^{3+}(3d^4) \leftrightarrow O^{2-}(2p^6) \leftrightarrow Mn^{4+}(3d^3)$ и о существовании трех неэквивалентных состояний марганца с различными значениями эффективного локального поля сверхтонкого взаимодействия H_{HF} . Появление неэквивалентных магнитных и валентных состояний марганца вызвано его частичной локализацией, неоднородностью его ближайшего окружения другими ионами и точечными дефектами вакансионного типа. Изменение поля диполь–дипольного взаимодействия H_D подтверждает изменение неоднородного локального магнитного окружения ионов марганца.

В магнитоупорядоченном состоянии наблюдаются два типа магниторезистивного эффекта. Первый тип вблизи температуры Кюри обусловлен процессами рассеяния носителей заряда на внутрикристаллитных магнитных неоднородностях дефектной структуры, а второй, в низкотемпературной области $T < 120$ К, с туннелированием на мезоструктурных неоднородностях межкристаллитных зон. Построенная экспериментальная фазовая диаграмма устанавливает сильную корреляционную взаимосвязь между составом, дефектностью структуры, магнитными, проводящими и магниторезистивными свойствами, что позволяет определять состав редкоземельных манганитоперовскитов $La_{0,6-x}Eu_xSr_{0,3}Mn_{1,1}O_{3-\delta}$ с заданными магнитными и магнитотранспортными свойствами.

Данная работа содержит результаты исследований, полученных при частичной грантовой поддержке Государственным Фондом Фундаментальных Исследований Украины по конкурсному проекту Ф71/61–2016.

1. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
2. M.B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
3. E.L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
4. D.M. Edwards, *Adv. Phys.* **51**, 1259 (2002).
5. В.П. Пашенко, Н.И. Носанов, А.А. Шемяков, *Патент UA № 451Бюл. 9* (2005).
6. S. Khizroev, Y. Hijazi, R. Chomko, S. Mukherjee, R. Chantrell, X. Wu, R. Carley, and D. Litvinov, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 042502 (2005).
7. F. Yang, L. Méchin, J.-M. Routoure, B. Guillet, and R.A. Chakalov, *J. Appl. Phys.* **99**, 024903 (2006).
8. P. Mandal and B. Ghosh, *Phys. Rev. B* **68**, 014422 (2003).
9. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрыбин, *УФН* **171**, 121 (2001).
10. J.M.D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
11. J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1953 (1998).
12. J.P. Zhou, J.T. McDevitt, J.S. Zhou, H.Q. Yin, J.B. Goodenough, Y. Gim, and Q.X. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 8 (1999).
13. N.V. Khiem, L.V. Bau, L.H. Son, N.X. Phuc, and D.N.H. Nam, *J. Magn. Magn. Mater.* **262**, 490 (2003).
14. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **60**, 12191 (1999).
15. I.O. Troyanchuk, N.V. Samsonenko, N.V. Kasper, H. Szymczak, and A. Nabialek, *Phys. Solid State A* **160**, 195 (1997).
16. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
17. A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, Yu.S. Prylipko, N.A. Ledenev, G.G. Levchenko, G.G. Dyakonov, and H. Szymczak, *Acta Mater.* **70**, 218 (2014).
18. А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.А. Турченко, В.Я. Сычева, Б.М. Эфрос, В.П. Комаров, Л.Г. Гусакова, *Металлоф. новейшие технол.* **32**, 487 (2010).
19. А.В. Пашенко, *ФТВД* **20**, 42 (2010).
20. В.П. Пашенко, А.В. Пашенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.А. Шемяков, А.Г. Сильчева, *ЖТФ* **82**, 43 (2012).
21. З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, С.Ю. Прилипка, Ю.Ф. Ревенко, Н.Г. Кисель, *Неорган. матер.* **47**, 1122 (2011).
22. А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, В.К. Прокопенко, А.Г. Сильчева, Ю.Ф. Ревенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.П. Комаров, В.Я. Сычева, С.В. Горбань, В.Г. Погребняк, *ФТТ* **54**, 720 (2012).
23. В.А. Турченко, В.П. Пашенко, В.К. Прокопенко, А.В. Пашенко, Ю.Ф. Ревенко, В.Я. Сычева, В.Д. Бахмацкий, А.И. Бажин, И.В. Жихарев, *Порошковая металлургия* **9/10**, 35 (2006) [*Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **9**, 432 (2006)].
24. A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, Yu.F. Revenko, V.K. Prokopenko, A.A. Shemyakov, G.G. Levchenko, N.E. Pismenova, V.V. Kitaev, Yu.M. Gufan, A.G. Sil'cheva, and V.P. Dyakonov, *J. Magn. Magn. Mater.* **369**, 122 (2014).
25. A.F. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York (1980).
26. Chi Eun-Ok, Kwon Young-Uk, and Hwi Hur Nam, *Bull. Korean Chem. Soc.* **21**, 259 (2000).
27. А.В. Пашенко, А.А. Шемяков, В.П. Пашенко, В.А. Турченко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, Ю.В. Медведев, Б.М. Эфрос, Г.Г. Левченко, *ФТТ* **51**, 1127 (2009).
28. N.F. Mott, *Adv. Phys.* **50**, 865 (2001).
29. M. Triki, E. Dhahri, E.K. Hlil, and J.L. Garden, *J. Appl. Phys.* **115**, 103709 (2014).
30. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
31. W.H. Meiklejohn and C.P. Bean, *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).
32. А.И. Мицек, В.Н. Пушкарь, *Реальные кристаллы с магнитным порядком*, Наукова думка, Киев (1978).
33. К.П. Белов, *УФН* **169**, 797 (1999).
34. 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) [*Low Temp. Phys.* **29**, 285 (2003)].
35. G.H. Fuller, *J. Phys. Chem.* **5**, 835 (1976).
36. R.E. Watson and A.J. Freeman, *Phys. Rev.* **123**, 2027 (1961).
37. Е.А. Туров, М.П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
38. G. Papavassiliou, M. Pissas, M. Belesi, M. Fardis, J. Dolinsek, J. Dimitropoulos, and J.P. Ansermet, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 147205 (2003).
39. M.M. Savosta, P. Novák, Z. Jiráček, J. Hejtmánek, and M. Maryško, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4278 (1997).
40. S. Jafarey, Yung-Li Wang, S.A. Friedberg, and J.D. Warner, *Phys. Rev. B* **20**, 3809 (1979).
41. Takeji Kubo, Akira Hirai, and Hisashi Abe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 1094 (1969).
42. L.E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, and M.A. Lopez-Quintela, *J. Appl. Phys.* **86**, 3881 (1999).

Structure defects, phase transitions, magnetic resonance and magneto-transport properties of $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics

N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, A.S. Mazur, V.Ya. Sycheva, V.I. Kamenev, and G.G. Levchenko

Structure and its defects, magnetic resonance and magneto-transport properties of $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ magnetoresistance ceramics have been investigated by x-ray diffraction, thermogravimetric, resistance, magnetic, ^{55}Mn NMR and magnetoresistance methods. It was determined that an isovalent substitution of lan-

thanum for europium A -cation with a smaller ionic radius increases structure defects and changes rhombohedral $R\bar{3}c$ symmetry of the perovskite structure distortion into its pseudocubic type. It has been shown that a real structure contains anionic and cationic vacancies and their concentrations rise with increasing Eu concentration and annealing temperature t_{ann} . The reducing of the phase transitions “metal–semiconductor” T_{ms} and “ferromagnetic–paramagnetic” T_C temperatures as well as the increasing of the resistivity ρ and activation energy E_a with increasing x are caused by rising vacancy concentrations. Anionic vacancies decrease the high frequency $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ electron double exchange. The crystalline structure of the compositions with $x = 0$ and 0.1 contains the nanostructured planar clusters. Discovered anomalous magnetic hysteresis at $T = 77$ K is caused by nanostructured planar clustering process. Broad asymmetric ^{55}Mn NMR spectra indicate the high frequency $\text{Mn}^{3+}(3d^4) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(2p^6) \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}(3d^3)$ electron double exchange and testify the heterogeneity envi-

ronment of manganese by another ions and vacancies. Effective local fields of the hyperfine interaction H_{HF} into ^{55}Mn nuclei have been calculated at decomposition asymmetric NMR spectra into three Gaussian components. Constructed experimental phase diagram of magnetic and conduct states of the $\text{La}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics finds out a strong correlation between composition, defect structure, phase state and magnetotransport properties in the rare-earth manganites.

PACS: **61.72.-y** Defects and impurities in crystals; microstructure;
75.47.Lx Magnetic oxides;
75.47.-m Magnetotransport phenomena; materials for magnetotransport;
76.60.-k Nuclear magnetic resonance and relaxation.

Keywords: manganites, structure defects, ^{55}Mn NMR, magnetoresistance effect, phase transitions.