

# Влияние ионов $K^+$ и сверхстехиометрического марганца на дефектность структуры, магнитотранспортные и диэлектрические свойства магниторезистивной керамики $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$

Н.А. Леденев<sup>1</sup>, А.В. Пащенко<sup>1,2</sup>, В.П. Пащенко<sup>1</sup>, В.К. Прокопенко<sup>1</sup>, Д.Д. Татарчук<sup>3</sup>, Ю.Ф. Ревенко<sup>1</sup>, В.А. Турченко<sup>1,4</sup>, В.В. Бурховецкий<sup>1</sup>, В.Я. Сычева<sup>1</sup>, А.Г. Сильчева<sup>1</sup>, Ю.В. Диденко<sup>3</sup>, Г.Г. Левченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, г. Киев, 03028, Украина

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, г. Кривой Рог, 50005, Украина  
E-mail: alpash@mail.ru

<sup>3</sup>Национальный технический университет Украины «КПИ» им. И. Сикорского, г. Киев, 03056, Украина

<sup>4</sup>Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, 141980, Россия

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2016 г., после переработки 14 февраля 2017 г.  
опубликована онлайн 25 июля 2017 г.

Структура, ее дефектность, наноструктурная кластеризация и функциональные свойства керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  с  $x = 0-0,3$  исследованы рентгеноструктурным, термогравиметрическим, СЭМ, резистивным, магнитным, магниторезистивным и диэлектрической спектроскопии методами. Установлено, что неизовалентное замещение ионов  $Ca^{2+}$  ионами  $K^+$  приводит к увеличению параметра решетки кубической структуры. Показано, что реальная структура перовскита содержит в А- и В-позициях разновалентные ионы марганца  $Mn_A^{2+}$ ,  $Mn_B^{3+}$  и  $Mn_B^{4+}$ , а также точечные дефекты вакансионного типа — анионные  $V^{(a)}$  и катионные  $V^{(c)}$  вакансии. С увеличением содержания сверхстехиометрического марганца связана наноструктурная кластеризация. Установлено, что ионы  $K^+$  и сверхстехиометрический марганец вызывают увеличение относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$ . Построена экспериментальная фазовая диаграмма магнитного состояния. Фазовая диаграмма позволяет определять состав магниторезистивной керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  с заданными магнитотранспортными свойствами. На основании сопоставления функциональных свойств лантан-кальциевых, лантан-стронциевых и лантан-кальций-калийевых манганитов определен оптимальный состав  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  с наиболее высоким магниторезистивным эффектом в диапазоне комнатных температур.

Структуру, її дефектність, наноструктурну кластеризацію та функціональні властивості кераміки  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  із  $x = 0-0,3$  досліджено рентгеноструктурним, термогравіметричним, СЕМ, резистивним, магнітним, магніторезистивним та діелектричної спектроскопії методами. Встановлено, що неизовалентне заміщення іонів  $Ca^{2+}$  іонами  $K^+$  призводить до збільшення параметра ґратки кубічної структури. Показано, що реальна структура перовскиту містить в А- і В-позиціях різновалентні іони марганцю  $Mn_A^{2+}$ ,  $Mn_B^{3+}$  і  $Mn_B^{4+}$ , а також точкові дефекти вакансійного типу — аніонні  $V^{(a)}$  та катіонні  $V^{(c)}$  вакансії. Зі збільшенням вмісту надстехіометричного марганцю пов'язано наноструктурну кластеризацію. Встановлено, що іони  $K^+$  та надстехіометричний марганець викликають збільшення відносної діелектричної проникності  $\epsilon'$  та тангенсу кута діелектричних втрат  $\tan \delta$ . Побудовано експериментальну фазову діаграму магнітного стану. Фазова діаграма дозволяє визначати склад магніторезистивної кераміки  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  із заданими магнітотранспортними властивостями. На підставі порівняння функціональних властивостей лантан-кальцієвих, лантан-стронцієвих та лантан-кальцій-калієвих манганітів визначено оптимальний склад  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  із найбільш високим магніторезистивним ефектом у діапазоні кімнатних температур.

PACS: **61.72.-y** Дефекты и примеси в кристаллах; микроструктура;  
**75.47.-m** Магнитотранспортные явления; материалы для магнитотранспорта;  
 75.47.Gk Колоссальное магнитосопротивление;  
 77.22.Ch Диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая функция).

Ключевые слова: манганиты, дефектность структуры, диэлектрические свойства, фазовые переходы, магниторезистивный эффект.

## 1. Введение

Редкоземельные (P3)  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  манганитоперовскиты ( $Ln$  — редкоземельный элемент,  $A$  — щелочной или щелочноземельный элемент) до сих пор привлекают к себе большое внимание из-за уникальной взаимосвязи в них магнитотранспортных, магниторезистивных (MP) и диэлектрических свойств [1–4]. P3 манганиты относятся к сильнокоррелированным системам с большим числом структурных, магнитных и зарядовых фазовых превращений [5,6]. Эти металлооксиды находят практическое применение в системах магнитного охлаждения, диэлектрических СВЧ резонаторах, а также в датчиках температуры, тока и магнитного поля [7–11].

К наиболее исследованным P3 манганитам относятся составы с неизовалентным замещением А-катиона  $La_{1-x}A_x^{2+}MnO_3$  двухвалентными ионами  $A = Ca^{2+}$  или  $Sr^{2+}$  [12–14]. Наиболее перспективными в плане получения высоких значений MP эффекта и температуры магнитного упорядочения являются составы со сверхстехиометрическим марганцем  $(Ln_{0,7}A_{0,3})_{1-x}Mn_{1+x}O_3$  ( $Ln = La, Nd$ ) [15,16]. Необходимо отметить, что высокодефектные лантан-кальциевые манганиты  $La_{1-x}Ca_x^{2+}MnO_3$  обладают высоким значением (~28%) MP эффекта при температуре его пика  $T_p$  вблизи температуры Кюри  $T_C$ , но низкой температурой магнитного упорядочения  $T_C \approx 220$ – $240$  K, а низкодефектные лантан-стронциевые манганиты  $La_{1-x}Sr_x^{2+}MnO_3$  — высокими температурами магнитного упорядочения  $T_C \approx 320$  K, но низким значением (~5 %) MP эффекта [17,18]. Сверхстехиометрический марганец, растворяясь в дефектной структуре  $(La_{0,7}Ca_{0,3})_{1-x}Mn_{1+x}O_3$ , доводит до комплектности В-подрешетку с сохранением структурной однофазности и существенно увеличивает MP эффект без снижения температуры его проявления [15,19].

К менее исследованным манганитам относятся составы, допированные одновалентными ионами  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ag^+$  [20–23]. Выбор для исследования состава  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_x^{2+}Mn_{1+x}O_3$  с неизовалентным замещением иона  $Ca^{2+}$  одновалентными ионами  $K^+$  обусловлен повышением температуры появления MP эффекта без снижения его величины за счет влияния сверхстехиометрического марганца.

При неизовалентном замещении А-катиона электронейтральность достигается за счет двух механизмов компенсации заряда. Кроме хорошо известного первого механизма компенсации заряда за счет изменения ва-

лентности марганца  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$  [1,2], существует второй механизм, обусловленный изменением дефектности структуры [16,18], при котором компенсация заряда достигается образованием анионных  $V^{(a)}$  вакансий.

При использовании перманганат калия  $K^+Mn^{7+}O_4$  в процессе синтеза керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_3$  должно наблюдаться насыщение ее кислородом за счет восстановительного процесса марганца  $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ . Предполагается, что уменьшение дефектности структуры за счет кислородного обогащения должно вызвать увеличение температур фазовых переходов металл–полупроводник  $T_{ms}$  и ферро–парамагнетик  $T_C$ , а также содержания ферромагнитной (ФМ) фазы, как и для низкодефектного состава  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}Sr_x^{2+}MnO_3$  с  $x = 0,3$  [17].

Интерес также представляет полное растворение сверхстехиометрического марганца в матричной дефектной структуре манганита с сохранением структурной однофазности и появлением структурной неоднородности [24]. Появление структурной неоднородности вызвано образованием наноструктурных плоскостных антиферромагнитных (АФМ) кластеров, в состав которых входят ионы  $Mn_A^{2+}$  с пониженным анионными вакансиями координационным числом [25].

Установление закономерностей влияния калия и сверхстехиометрического марганца на дефектность структуры, магнитные, магнитотранспортные и диэлектрические свойства магниторезистивной керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  ( $x = 0$ – $0,3$ ) с высокими значениями MP эффекта в диапазоне комнатных температур представляет актуальность данной работы.

## 2. Методы получения и исследования образцов

Керамические образцы  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  приготовлены методом твердофазного синтеза из тщательно перемешанных и измельченных стехиометрических смесей порошков  $La_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $CaO$ ,  $KMnO_4$  марок «ЧДА» с содержанием основного вещества  $\geq 99,0\%$ . При высоких температурах твердофазного синтеза в исследуемых образцах происходит обогащение кислородом за счет восстановительного процесса  $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$  в исходном порошке марганцевокислого калия  $KMnO_4$ . Керамические образцы  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  с концентрацией  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2$  и  $0,3$  получены после синтезирующего отжига при температуре  $900$  °C ( $20$  ч), повторного измельчения, прессования в таблетки под давлением  $0,2$  ГПа и

спекания при температурах  $T_{\text{ann}} = 980$  °С (20 ч) и  $1350$  °С (3,5 ч) в режиме медленного нагрева и охлаждения на воздухе.

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

1) рентгеноструктурный метод на установке ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении — для определения фазового состава, типа структуры и ее параметров;

2) термогравиметрический метод  $\Delta m/m$  ( $\Delta m$  — изменение массы образцов после их синтеза) — для исследования дефектности структуры с определением концентрации катионных  $V^{(c)}$  и анионных  $V^{(a)}$  вакансий;

3) метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JSM-6490LV — для уточнения химического и фазового состава, определения микроструктуры и размера кристаллитов  $D$ ;

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

5) метод диэлектрической спектроскопии в СВЧ диапазоне  $f = 8,15\text{--}78,33$  ГГц при комнатной температуре — для исследования диэлектрических свойств, определения относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ ;

6) метод дифференциальной магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}$  (напряженность модуляционного поля  $h_{ac} = 0,1$  Э, частота 600 Гц) — для исследования магнитных свойств, определения температуры фазового перехода ферро–парамагнетик  $T_C$ , температуры появления ферромагнитных корреляций  $T_C^{\text{onset}}$  и температуры 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 с размагничивающим фактором  $N$ . Измерения зависимостей  $4\pi N\chi_{ac}(T)$  и  $4\pi N\chi_{ac}(H)$  проводили в диапазонах температуры  $T = 77\text{--}400$  К и магнитного поля  $H = 0\text{--}0,5$  кЭ соответственно;

7) магниторезистивный метод (магнитное 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  $T = 77\text{--}400$  К.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Структурные свойства

Согласно рентгеноструктурным данным, керамические образцы  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  с  $x = 0\text{--}0,2$  были однофазными и содержали структуру перовскита куби-

ческой симметрии. В образцах с  $x = 0,3$  присутствовало незначительное количество ( $\leq 3\%$ ) тетрагональной фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Структура перовскита образцов с  $x = 0,3$  содержала два структурных типа с кубической и ромбоэдрической симметрией.

С ростом концентрации  $x$  параметр  $a$  кубической решетки увеличивается от  $a = 7,710$  и  $7,711$  Å ( $x = 0$ ) до  $7,717$  и  $7,719$  Å ( $x = 0,05$ ),  $7,720$  и  $7,730$  Å ( $x = 0,1$ ),  $7,740$  и  $7,744$  Å ( $x = 0,2$ ) и  $7,752$  и  $7,758$  Å ( $x = 0,3$ ) для образцов с  $T_{\text{ann}} = 980$  и  $1350$  °С (см. рис. 1) соответственно. Увеличение постоянной решетки  $a$  обусловлено не-изовалентным замещением А-катионов  $\text{Ca}^{2+}$  с ионным радиусом  $R_{\text{Ca}\{12\}}^{2+} = 1,48$  Å большими по размеру ионами  $\text{K}^+$  с  $R_{\text{K}\{12\}}^+ = 1,78$  Å [26].

Используя механизм дефектообразования [16,17], основанный на цикличности изменений содержания кислорода  $\delta$  и валентностей марганца ( $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ ) во время нагрева и охлаждения при повышенных температурах синтеза и спекания, была определена дефектность структуры  $V^{(a)}$ , молярные формулы которой приведены в табл. 1. При определении молярных формул учитывали вклад в концентрационные изменения постоянной решетки  $a$  увеличения среднего ионного радиуса структуры перовскита  $\bar{R}$  при замещении  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{K}^+$  ( $\Delta R = 0,3$  Å) и изменение дефектности структуры с ростом температуры спекания  $T_{\text{ann}}$  по данным термогравиметрического анализа  $\Delta m/m$ . Средний ионный радиус структуры перовскита  $\bar{R}$  определяли из уравнений [16]

$$\bar{R}_A = \frac{\sum_{i=1}^{N_A} (n_{A_i} R_{A_i})}{\sum_{i=1}^{N_A} n_{A_i}} \left( 2 - \sum_{i=1}^{N_A} n_{A_i} \right),$$

$$\bar{R}_B = \frac{\sum_{j=1}^{N_B} (n_{B_j} R_{B_j})}{\sum_{j=1}^{N_B} n_{B_j}} \left( 2 - \sum_{j=1}^{N_B} n_{B_j} \right),$$

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

где  $N_A$  и  $N_B$  — число различных типов ионов в А- и В-позициях, т.е.  $i = 1, 2, \dots, N_A$  и  $j = 1, 2, \dots, N_B$ ;  $n_{A_i}$ ,  $n_{B_j}$ ,  $R_{A_i}$ ,  $R_{B_j}$  — коэффициенты заполнения  $n$  кристаллографических А- или В-позиций и ионные радиусы  $R$  (с учетом валентности и координационного числа) для  $i$ -го или  $j$ -го А- или В-катиона;  $\bar{R}_X = R_{\text{O}\{6\}}^{2-} = 1,26$  Å — радиус аниона кислорода с координационным числом (КЧ) 6 [26].

Дополнительным критерием правильности определения молярных формул (см. табл. 1) является установленная корреляция между относительными изменениями параметра  $\Delta a/a$  и среднего ионного радиуса  $\Delta \bar{R}/\bar{R}$  (см. вставку на рис. 1). Ранее такая корреляция была

Таблица 1. Молярные формулы реальной дефектной структуры, концентрация анионных вакансий  $V^{(a)}$  и фактор толерантности  $t$  керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$ , спеченной при  $T_{ann} = 980$  и  $1350$  °C

$x$	$T_{ann}$ , °C	Дефектные молярные формулы	$V^{(a)}$ , %	$t$
0	980	$\{La_{0,69}^{3+}Ca_{0,29}^{2+}V_{0,02}^{(c)}\}_A[Mn_{0,73}^{3+}Mn_{0,20}^{4+}V_{0,07}^{(c)}]_BO_{2,82}^{2-}V_{0,18}^{(a)}$	6,0	0,95
	1350	$\{La_{0,67}^{3+}Ca_{0,30}^{2+}V_{0,03}^{(c)}\}_A[Mn_{0,63}^{3+}Mn_{0,24}^{4+}V_{0,13}^{(c)}]_BO_{2,73}^{2-}V_{0,27}^{(a)}$	9,0	0,94
0,1	980	$\{La_{0,66}^{3+}Ca_{0,20}^{2+}K_{0,10}^{+}V_{0,04}^{(c)}\}_A[Mn_{0,78}^{3+}Mn_{0,22}^{4+}]_BO_{2,85}^{2-}V_{0,15}^{(a)}$	5,0	0,99
	1350	$\{La_{0,64}^{3+}Ca_{0,20}^{2+}K_{0,09}^{+}V_{0,07}^{(c)}\}_A[Mn_{0,77}^{3+}Mn_{0,21}^{4+}V_{0,02}^{(c)}]_BO_{2,78}^{2-}V_{0,22}^{(a)}$	7,3	1,00
0,2	980	$\{La_{0,70}^{3+}Ca_{0,04}^{2+}K_{0,18}^{+}(Mn_{0,03}^{2+})_{cl}V_{0,05}^{(c)}\}_A[(Mn_{0,03}^{4+})_{cl}Mn_{0,64}^{3+}Mn_{0,33}^{4+}]_BO_{2,89}^{2-}V_{0,11}^{(a)}$	3,7	1,01
	1350	$\{La_{0,66}^{3+}Ca_{0,07}^{2+}K_{0,14}^{+}(Mn_{0,04}^{2+})_{cl}V_{0,09}^{(c)}\}_A[(Mn_{0,04}^{4+})_{cl}Mn_{0,74}^{3+}Mn_{0,22}^{4+}]_BO_{2,80}^{2-}V_{0,20}^{(a)}$	6,7	1,02
0,3	980	$\{La_{0,64}^{3+}K_{0,23}^{+}(Mn_{0,06}^{2+})_{cl}V_{0,07}^{(c)}\}_A[(Mn_{0,06}^{4+})_{cl}Mn_{0,45}^{3+}Mn_{0,49}^{4+}]_BO_{2,91}^{2-}V_{0,09}^{(a)}$	3,0	1,03
	1350	$\{La_{0,63}^{3+}K_{0,23}^{+}(Mn_{0,05}^{2+})_{cl}V_{0,09}^{(c)}\}_A[(Mn_{0,05}^{4+})_{cl}Mn_{0,60}^{3+}Mn_{0,35}^{4+}]_BO_{2,81}^{2-}V_{0,19}^{(a)}$	6,3	1,04

получена для РЗ манганитов  $La_{0,3}Ln_{0,3}Sr_{0,3}Mn_{1,1}O_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ ) с изовалентным замещением А-катионов [27].

Как видно из табл. 1, реальная структура является дефектной и содержит в А- и В-позициях разновалентные ионы марганца ( $Mn_A^{2+}$ ,  $Mn_B^{3+}$  и  $Mn_B^{4+}$ ) и точечные дефекты вакансионного типа — анионные  $V^{(a)}$  и катионные  $V^{(c)}$  вакансии. С ростом концентрации сверхстехиометрического марганца происходит уменьшение концентрации катионных  $V^{(c)}$  вакансий в В-подрешетке с доведением ее до полноты и дальнейшим образованием наноструктурных плоскостных кластеров  $(Mn_B^{4+})_{cl} - O^{2-} - (Mn_B^{2+})_{cl} - V^{(a)}$  [24].

Уменьшение дефектности структуры от  $V^{(a)} = 6,0$  и  $9,0\%$  до  $3,0$  и  $6,3\%$  (см. табл. 1) подтверждается результатами термогравиметрического анализа по уменьшению

убыли массы образцов от  $|\Delta m/m| = 13,9$  и  $19,5\%$  ( $x = 0$ ) до  $8,0$  и  $16,6\%$  ( $x = 0,3$ ) для керамики с  $T_{ann} = 980$  и  $1350$  °C соответственно. Необходимо отметить, что чем выше температура спекания образцов  $T_{ann}$ , тем выше дефектность структуры  $V^{(a)}$  (см. табл. 1).

Расчет  $t = (\bar{R}_A + \bar{R}_X) / (\sqrt{2}(\bar{R}_B + \bar{R}_X))$  (фактора толерантности) [1] проводили для реальной дефектной структуры, содержащей анионные  $V^{(a)}$  и катионные  $V^{(c)}$  вакансии (см. табл. 1). При неизовалентном замещении  $Ca^{2+}$  ионами  $K^+$  выполнение условия  $t \rightarrow 1$ , с которым связано повышение устойчивости структуры за счет более плотной упаковки октаэдрических комплексов  $MnO_6$  вокруг кубооктаэдра  $(La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_x)O_{12}$ , может быть обусловлено как изменением средней валентности ионов марганца, так и уменьшением дефектности структуры [16].

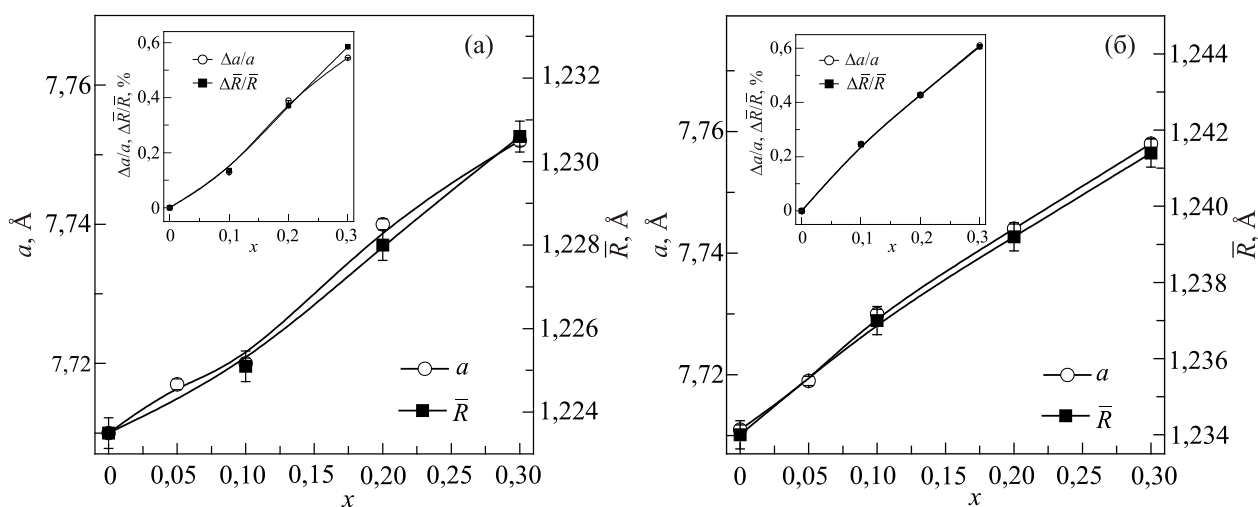


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра кубической решетки  $a$ , среднего ионного радиуса  $\bar{R}$  и их относительных изменений  $\Delta a/a$  и  $\Delta \bar{R}/\bar{R}$  (вставка) керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$ , спеченной при  $T_{ann}$ , °C: 980 (а) и 1350 (б).

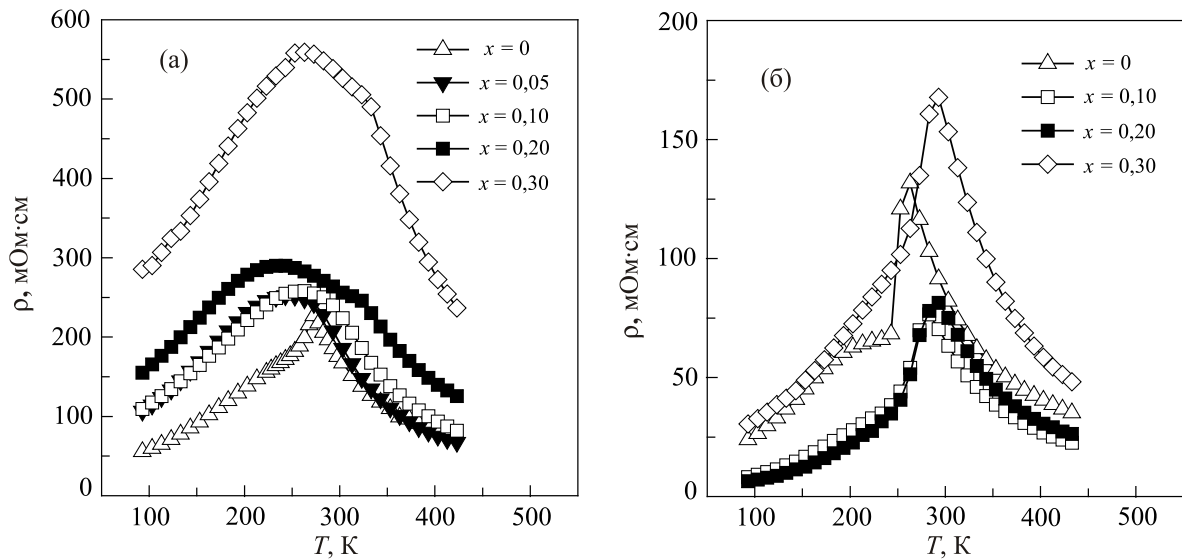


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  керамики  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченной при  $T_{\text{ann}}$ , °C: 980 (а) и 1350 (б).

Неизовалентное замещение  $\text{Ca}^{2+}$  одновалентными ионами  $\text{K}^+$ , увеличение содержания сверхстехиометрического марганца, а также изменение соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и дефектности структуры должны существенно влиять на транспортные, диэлектрические и магнитотранспортные свойства  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ .

### 3.2. Электрические и диэлектрические свойства

Из анализа температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho(T)$  керамики  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  (см. рис. 2) следует, что для составов с  $x = 0-0,3$  в температурном интервале  $T = 77-400$  К наблюдается фазовый переход металл–полупроводник, температура которого  $T_{ms}$  повышается от 273 и 263 К ( $x = 0$ ) до 263 и 283 К ( $x = 0,1$ ), 313 и 293 К ( $x = 0,2$ ) и 323 и 293 К ( $x = 0,3$ ) для образцов, спеченных при  $T_{\text{ann}} = 980$  и  $1350$  °C соответственно. Такое увеличение  $T_{ms}$  связано с уменьшением дефектности структуры  $V^{(a)}$  (см. табл. 1). С ростом концентрации  $x$  удельное сопротивление  $\rho$  при температуре  $T_{ms}$  повышается монотонно от  $\rho(T_{ms}) = 227$  мОм·см ( $x = 0$ ) до 258 мОм·см ( $x = 0,1$ ) и 506 мОм·см ( $x = 0,3$ ) для образцов с  $T_{\text{ann}} = 980$  °C и немонотонно от  $\rho(T_{ms}) = 132$  мОм·см ( $x = 0$ ) до 77 мОм·см ( $x = 0,1$ ) и 168 мОм·см ( $x = 0,3$ ) для образцов с  $T_{\text{ann}} = 1350$  °C. Такое монотонное для менее дефектных образцов с  $T_{\text{ann}} = 980$  °C и немонотонное для более дефектных образцов с  $T_{\text{ann}} = 1350$  °C увеличение удельного сопротивления  $\rho$  обусловлено конкуренцией двух механизмов компенсации заряда. Первый механизм — за счет изменения соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и его отклонения от оптимального значения 2:1 [1,2], второй — за счет уменьшения дефектности структуры  $V^{(a)}$ . Оба механизма влияют на высокочастотный электронный «двойной обмен»  $3d^4(\text{Mn}^{3+})-2p^6(\text{O}^{2-})-3d^3(\text{Mn}^{4+})-V^{(a)}-3d^4(\text{Mn}^{3+})$  [3].

Отдельный интерес представляет приведенная на рис. 3 концентрационная зависимость энергии актива-

ции  $E_a(x)$ , которая является важной характеристикой транспортных свойств РЗ мanganитов и характеризует степень неоднородности электронного состояния вблизи зоны проводимости [28]. Энергию активации  $E_a$  рассчитывали для парамагнитной полупроводниковой области ( $T > T_C, T > T_{ms}$ ) из уравнения диффузионного типа [1], соответствующего адиабатическому термоактивированному процессу прыжковой проводимости [28–30]:

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

где  $D = a^2 v$  — коэффициент диффузии,  $e$  и  $n$  — заряд и его концентрация,  $v$  — частота прыжка носителей заряда по локализованным (поляронным) состояниям, находящимся на расстоянии параметра элементарной ячейки  $a$ .

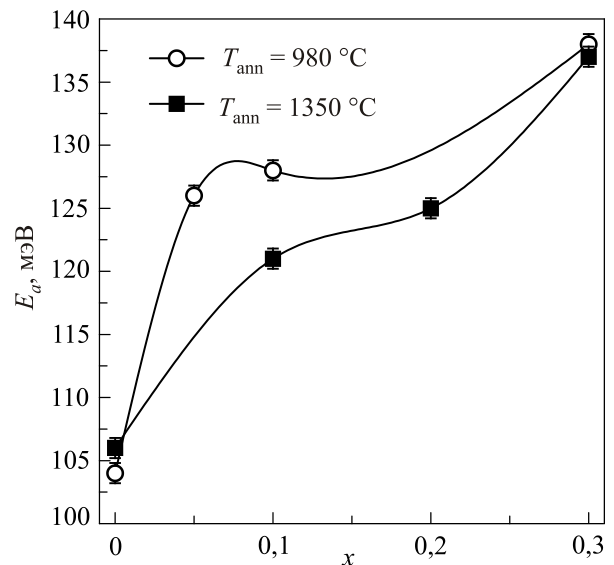


Рис. 3. Концентрационные зависимости энергии активации  $E_a(x)$  керамики  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченной при  $T_{\text{ann}} = 980$  и  $1350$  °C.

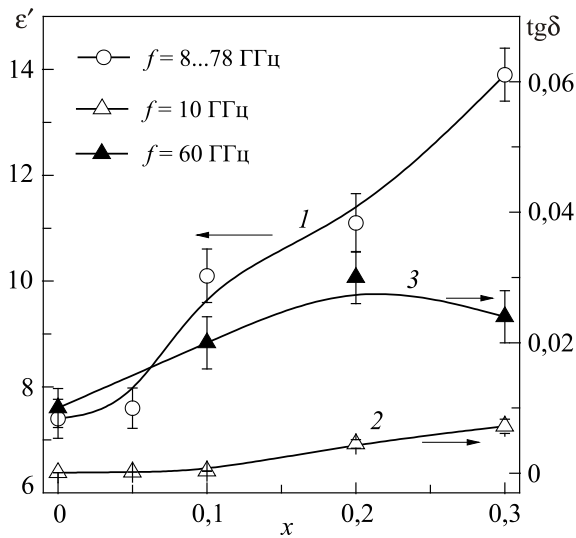


Рис. 4. Концентрационные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (кривая 1) и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  (кривые 2 и 3) в СВЧ диапазоне керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$ , спеченной при  $T_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ .

Увеличение энергии активации  $E_a$  с ростом концентрации  $x$  (см. рис. 3) от  $E_a = 104$  и  $106$  мэВ ( $x = 0$ ) до  $128$  и  $121$  мэВ ( $x = 0,1$ ) и  $138$  и  $137$  мэВ ( $x = 0,3$ ) для образцов с  $T_{\text{ann}} = 980$  и  $1350^\circ\text{C}$  соответственно связано с изменением соотношения  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и увеличением концентрации АФМ наноструктурных плоскостных кластеров  $(Mn_B^{4+})_{cl} - O^{2-} - (Mn_A^{2+})_{cl} - V^{(a)}$  [24] (см. табл. 1).

Важными характеристиками диэлектрических свойств керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$ , спеченной при  $T_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ , являются относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  и тангенс угла диэлек-

трических потерь  $\text{tg } \delta$  в СВЧ диапазоне (см. рис. 4). С увеличением концентрации ионов  $K^+$  и сверхстехиометрического  $Mn$  во всем диапазоне СВЧ частот  $f = 8,15\text{--}78,33$  ГГц наблюдается увеличение относительной диэлектрической проницаемости от  $\epsilon' = 7,4$  ( $x = 0$ ) до  $7,6$  ( $x = 0,05$ ),  $10,1$  ( $x = 0,1$ ),  $11,1$  ( $x = 0,2$ ) и  $13,9$  ( $x = 0,3$ ). Тангенс угла диэлектрических потерь увеличивается как с ростом концентрации  $x$ , так и с увеличением частоты  $f$  от  $\text{tg } \delta = 0,9 \cdot 10^{-4}$  ( $x = 0$ ) до  $3,3 \cdot 10^{-4}$  ( $x = 0,1$ ),  $4,5 \cdot 10^{-3}$  ( $x = 0,2$ ) и  $7,2 \cdot 10^{-3}$  ( $x = 0,3$ ) для  $f = 10$  ГГц и от  $\text{tg } \delta = 1 \cdot 10^{-2}$  ( $x = 0$ ) до  $2 \cdot 10^{-2}$  ( $x = 0,1$ ),  $3 \cdot 10^{-2}$  ( $x = 0,2$ ) и  $2,4 \cdot 10^{-2}$  ( $x = 0,3$ ) для  $f = 60$  ГГц.

Рост относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  в СВЧ диапазоне при увеличении концентрации  $x$  (см. рис. 4) обусловлен увеличением поляризации электронной подсистемы ионами сверхстехиометрического марганца и калия. Тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  зависит от пористости материала, наличия дефектов и от процессов рассеяния [8]. Увеличение тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  в СВЧ диапазоне (см. рис. 4) обусловлено влиянием релаксационных процессов рассеяния электронов проводимости на структурных неоднородностях кластерного типа  $(Mn_B^{4+})_{cl} - O^{2-} - (Mn_A^{2+})_{cl} - V^{(a)}$ , концентрация которых увеличивается с ростом  $x$  (см. табл. 1).

### 3.3. Магнитные свойства

Из анализа температурных зависимостей абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости  $4\pi N\chi_{ac}(T)$  керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  (см. рис. 5) были определены температура Кюри  $T_C$  ( $\chi(T_C) = \chi_{\text{max}}$ ), температура появления ФМ корреляций  $T_C^{\text{onset}}$  ( $\chi(T_C^{\text{onset}}) \rightarrow 0$ ) и температура максимальной магнитной неоднородности  $T^*$  ( $|\partial\chi_{ac}/\partial T| = \text{max}$ ). С ростом кон-

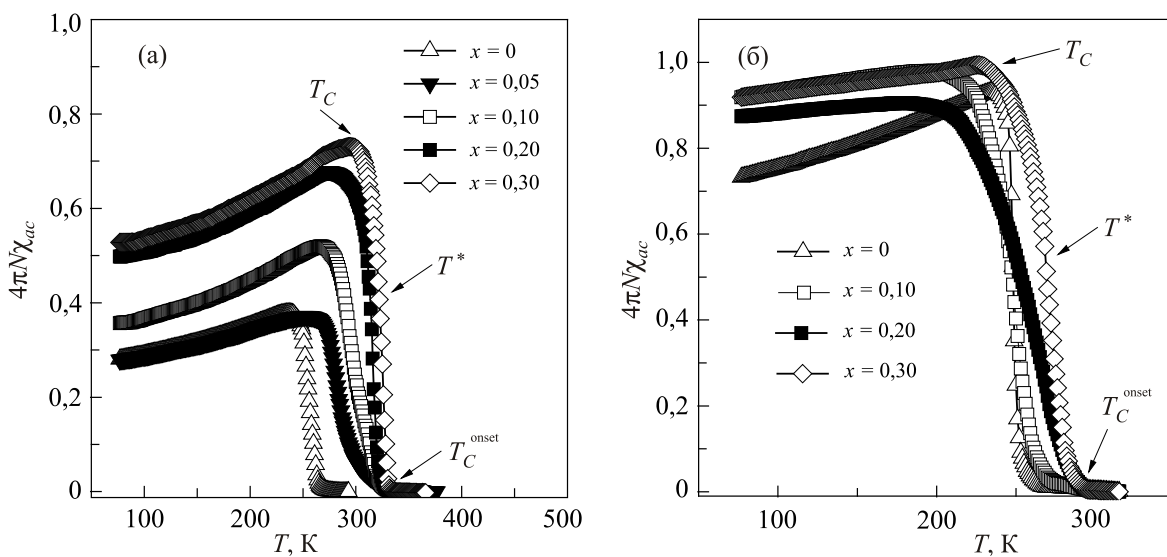


Рис. 5. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости  $4\pi N\chi_{ac}(T)$  керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$ , спеченной при  $T_{\text{ann}}$ ,  $^\circ\text{C}$ : 980 (а) и 1350 (б).

центрации  $x$  наблюдается монотонное увеличение температур  $T_C$  и  $T_C^{\text{onset}}$  от  $T_C = 237$  К и  $T_C^{\text{onset}} = 282$  К ( $x = 0$ ) до 252 и 330 К ( $x = 0,05$ ), 267 и 340 К ( $x = 0,1$ ), 275 и 344 К ( $x = 0,2$ ) и 294 и 340 К ( $x = 0,3$ ) для составов с  $T_{\text{ann}} = 980$  °С. Для образцов с  $T_{\text{ann}} = 1350$  °С температуры  $T_C$  и  $T_C^{\text{onset}}$  увеличиваются немонотонно от  $T_C = 235$  К и  $T_C^{\text{onset}} = 270$  К ( $x = 0$ ) до 208 и 283 К ( $x = 0,1$ ), 204 и 295 К ( $x = 0,2$ ) и 226 и 297 К ( $x = 0,3$ ). Температурный диапазон магнитного фазового расслоения  $\Delta T_C = [T_C, T_C^{\text{onset}}]$  с ростом концентрации  $x$  изменяется от  $\Delta T_C = 45$  и 35 К ( $x = 0$ ) до 73 и 75 К ( $x = 0,1$ ), 69 и 91 К ( $x = 0,2$ ) и 46 и 71 К ( $x = 0,3$ ) для образцов с  $T_{\text{ann}} = 980$  и 1350 °С соответственно. Температура  $T^*$  находится в температурном диапазоне магнитного фазового расслоения  $\Delta T_C$  и увеличивается от 258 и 250 К ( $x = 0$ ) до 325 и 271 К ( $x = 0,3$ ) для образцов с  $T_{\text{ann}} = 980$  и 1350 °С соответственно.

Величина ФМ составляющей ФМ при  $T_C$ , соответствующая максимальному значению  $4\pi N\chi_{\text{ac}}$ , увеличивается монотонно от ФМ( $T_C$ ) = 38% ( $x = 0$ ) до 52% ( $x = 0,1$ ), 68% ( $x = 0,2$ ) и 73% ( $x = 0,3$ ) для составов с  $T_{\text{ann}} = 980$  °С и немонотонно от ФМ( $T_C$ ) = 93 % ( $x = 0$ ) до 98 % ( $x = 0,1$ ), 91% ( $x = 0,2$ ) и 99% ( $x = 0,3$ ) для составов с  $T_{\text{ann}} = 1350$  °С. Процентное содержание ФМ фазы при температуре  $T = 77$  К также увеличивается монотонно от 28% ( $x = 0$ ) до 36% ( $x = 0,1$ ), 50% ( $x = 0,2$ ) и 53% ( $x = 0,3$ ) и немонотонно от 73% ( $x = 0$ ) до 92% ( $x = 0,1$ ), 88 % ( $x = 0,2$ ) и 92% ( $x = 0,3$ ) для составов с  $T_{\text{ann}} = 980$  и 1350 °С соответственно.

Такое монотонное для менее дефектных образцов с  $T_{\text{ann}} = 980$  °С и немонотонное для более дефектных образцов с  $T_{\text{ann}} = 1350$  °С увеличение температур  $T_C$ ,  $T_C^{\text{onset}}$ ,  $T^*$  и доли ФМ фазы с ростом концентрации

ионов  $K^+$  и сверхстехиометрического марганца в керамике  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  вызваны изменением соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и уменьшением дефектности структуры  $V^{(a)}$  (см. табл. 1), и в свою очередь влияют на высокочастотный электронный двойной обмен  $3d^4(\text{Mn}^{3+})-2p^6(\text{O}^{2-})-3d^3(\text{Mn}^{4+})-V^{(a)}-3d^4(\text{Mn}^{3+})$ .

Заслуживают внимания полевые зависимости восприимчивости  $4\pi N\chi_{\text{ac}}(H)$ , измеренные в магнитном поле  $-0,5$  кЭ  $< H < 0,5$  кЭ при температуре  $T = 77$  К (см. рис. 6 (а)). В керамике  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  с  $x = 0,2$  и 0,3 наблюдается аномальный магнитный гистерезис, обусловленный однонаправленной обменной анизотропией [31], возникающей на границе ФМ матричной структуры и плоскостного АФМ кластера. Увеличение содержания сверхстехиометрического марганца при сохранении структурной однофазности образцов связано с появлением наноструктурной плоскостной кластеризации. Образование АФМ наноструктурных плоскостных кластеров  $(\text{Mn}_B^{4+})_{\text{cl}}-\text{O}^{2-}-(\text{Mn}_A^{2+})_{\text{cl}}-V^{(a)}$  вызвано появлением и увеличением концентрации ионов  $(\text{Mn}^{2+})_{\text{cl}}$  в А-позиции, связанных 90-градусными АФМ обменными взаимодействиями через кислород с ионами  $(\text{Mn}^{4+})_{\text{cl}}$ , находящимися в В-позиции матричной структуры (см. табл. 1) [32]. Именно в низкодефектных РЗ манганитах  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  с  $x = 0,2$  и 0,3, после того как сверхстехиометрический марганец сначала полностью доводит до комплектности В-подрешетку, а затем занимает А-позицию в виде  $\text{Mn}^{2+}$  с пониженным анионными  $V^{(a)}$  вакансиями КЧ = 8, образуются АФМ наноструктурные плоскостные кластеры. Такой аномальный гистерезис ранее наблюдали в кобальтитах [33], ферритах [34] и манганитах [32,35]. В высокодефектных РЗ

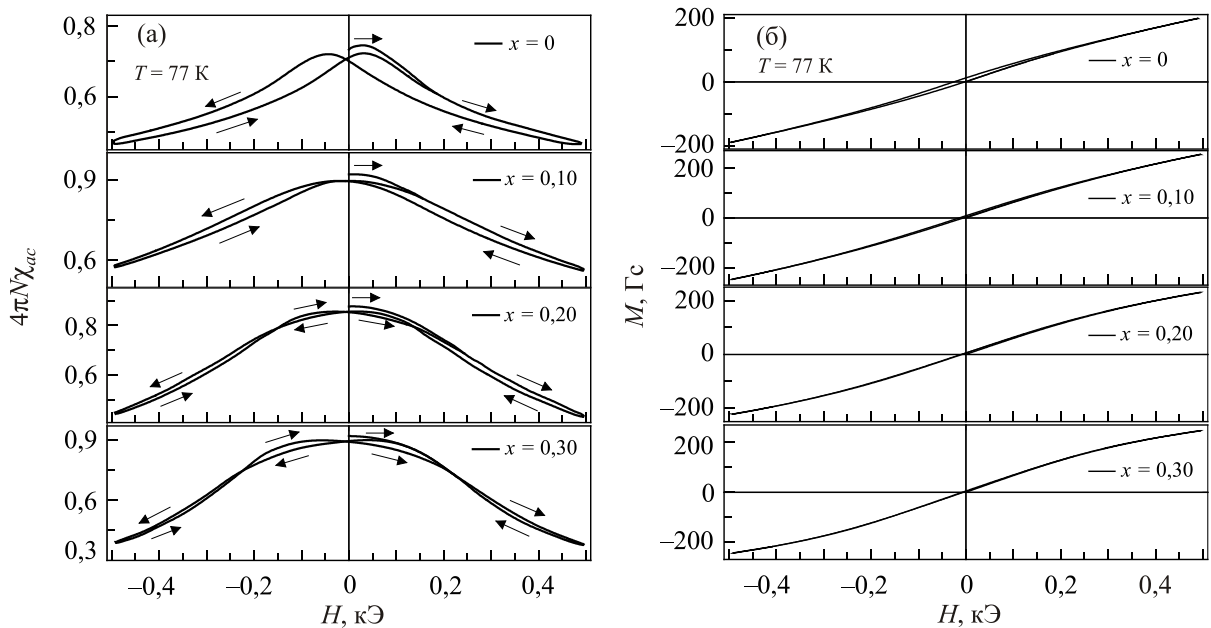


Рис. 6. Полевые зависимости магнитной восприимчивости  $4\pi N\chi_{\text{ac}}(H)$  (а) и намагниченности  $M(H)$  (б) керамики  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  ( $T_{\text{ann}} = 1350$  °С) при  $T = 77$  К.

манганитах  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  с  $x = 0$  и 0,1 сверхстехиометрический Mn полностью растворяется в матричной дефектной структуре перовскита без образования наноструктурных АФМ кластеров (см. табл. 1). В таких составах наблюдается нормальный ход полевых зависимостей  $4\pi N\chi_{ac}(H)$  (см. рис. 6 (а)).

На рис. 6(б) приведены полевые зависимости намагниченности  $M(H)$ , полученные методом численного интегрирования абсолютных значений дифференциальной магнитной восприимчивости:

$$M(H) = \oint_H \chi_{ac}(h_{ac}, H) dh_{ac} .$$

Метод и шаг интегрирования  $\Delta H$  выбраны так, чтобы суммарная погрешность при интегрировании по всему интервалу  $H \in [-500, +500]$  Э не превосходила погрешности эксперимента. Характер зависимости  $M(H)$  свидетельствует о том, что все исследованные составы  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  относятся к классу магнитомягких материалов. Значения коэрцитивного поля  $H_C$  и остаточной намагниченности  $M_r$  с ростом концентрации  $x$  уменьшаются (см. рис. 6(б)).

### 3.4. Магниторезистивные свойства, микроструктура и фазовая диаграмма

Из анализа температурных зависимостей  $MR(T)$  керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  (см. рис. 7) определяли температуру пика МР эффекта  $T_P$ , которая находится вблизи температур фазовых переходов металл-полупроводник  $T_{ms}$  и ферро-парамагнетик  $T_C$ . С ростом концентрации  $x$  температура  $T_P$  увеличивается от  $T_P = 264$  и 253 К ( $x = 0$ ) до 285 и 269 К ( $x = 0,1$ ), 314 и 271 К ( $x = 0,2$ ) и 324 и 273 К ( $x = 0,3$ ), а величина МР эффекта

при  $T_P$  уменьшается от  $MR(T_P) = 10,3$  и 32,3% ( $x = 0$ ) до 4,2 и 13,6 % ( $x = 0,1$ ), 3,2 и 12,5 % ( $x = 0,2$ ) и 3,1 и 10,7% ( $x = 0,3$ ) для образцов с  $T_{ann} = 980$  и 1350 °С соответственно. Такое увеличение температуры  $T_P$  и уменьшение величины МР эффекта  $MR(T_P)$  обусловлено уменьшением дефектности структуры  $V^{(a)}$  и изменением соотношения  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  (см. табл. 1). Следует отметить, что с увеличением температуры спекания  $T_{ann}$  и дефектности структуры  $V^{(a)}$  величина МР эффекта  $MR(T_P)$  увеличивается, а температура  $T_P$  уменьшается.

Для всех составов наблюдаются два типа МР эффекта (см. рис. 7). Первый тип вблизи температур фазовых переходов  $T_C$  и  $T_{ms}$  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  $(Mn_B^{4+})_{cl} - O^{2-} - (Mn_A^{2+})_{cl} - V^{(a)}$ . Второй тип в низкотемпературной области  $77\text{ K} < T < 200\text{ K}$  имеет туннельный характер, связан с микроструктурой и зависит от размера кристаллитов  $D$ , состава и протяженности межкристаллитных зон [36]. Величина МР эффекта туннельного типа для образцов с  $T_{ann} = 980$  °С находится в интервале  $MR(T = 77\text{ K}) \approx 14,4\text{--}17,0\%$ . Для составов с  $T_{ann} = 1350$  °С его величина изменяется немонотонно от  $MR(T = 77\text{ K}) \approx 15,7\%$  ( $x = 0$ ) до 22,5% ( $x = 0,1$ ), 18,7% ( $x = 0,2$ ) и 14,1% ( $x = 0,3$ ), что согласуется с изменениями размера кристаллитов от  $D = 5,0$  мкм ( $x = 0$ ) до 3,0 мкм ( $x = 0,1$ ), 3,3 мкм ( $x = 0,2$ ) и 4,7 мкм ( $x = 0,3$ ) (см. рис. 8). Увеличение размера кристаллитов  $D$  приводит к уменьшению протяженности межкристаллитных зон, что вызывает уменьшение МР эффекта туннельного типа.

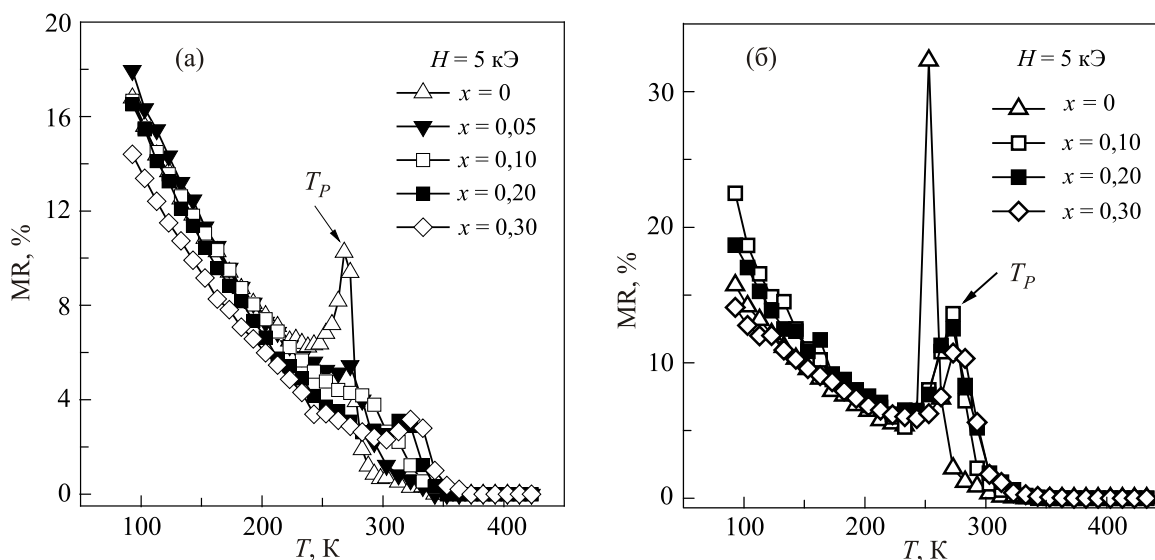


Рис. 7. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта  $MR(T)$  керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$ , спеченной при  $T_{ann}$ , °С: 980 (а) и 1350 (б).



Таблица 2. Основные функциональные свойства  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [15,17],  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [18] и  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  керамики, полученной при различных температурах  $T_{\text{ann}}$

Состав	$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	Резистивные			Магнитные		Магниторезистивные			$V^{(a)}, \%$
		$\rho(T_{ms}), \text{мОм}\cdot\text{см}$	$T_{ms}, \text{К}$	$E_a, \text{мэВ}$	$T_C, \text{К}$	$T_C^{\text{onset}}, \text{К}$	$T_P, \text{К}$	$\text{MR}(T_P), \%$	$\text{MR}(300 \text{ К}), \%$	
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	1150	103	272	141	235	305	264	13,2	1,0	7,0
	1350	290	258	173	219	277	248	20,1	0,6	9,0
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	1150	16	369	72	319	378	358	3,3	2,8	4,0
	1350	225	367	89	319	377	357	3,7	3,0	4,3
$\text{La}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3-\delta}$	980	506	323	138	294	340	324	3,1	2,3	3,0
	1350	168	293	137	226	297	273	10,7	1,8	6,3
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,1}\text{K}_{0,2}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{3-\delta}$	980	254	313	129	275	344	314	3,2	2,8	3,7
	1350	82	293	125	204	295	271	12,5	4,3	6,7

Установленную корреляцию между величиной МР эффекта и параметрами микроструктуры ранее наблюдали в ряде РЗ манганитов [27].

В табл. 2 приведены основные характеристики лантан-кальциевых  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [15,17], лантан-стронциевых  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [18] и лантан-кальций-калиевых  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  составов. На основании сопоставительного анализа функциональных свойств РЗ манганитов установлена взаимосвязь между дефектностью структуры  $V^{(a)}$ , величиной МР эффекта и темпера-

турой  $T_P$ . Лантан-кальциевые  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  манганиты являются высокодефектными составами с концентрацией  $V^{(a)} = 7,0$  и  $9,0\%$ , обладают высокими значениями МР эффекта  $\text{MR}(T_P) = 13,2$  и  $20,1\%$  и низкими температурами  $T_P = 264$  и  $248 \text{ К}$  (см. табл. 2). Лантан-стронциевые  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  манганиты являются низкодефектными составами с концентрацией  $V^{(a)} = 4,0$  и  $4,3\%$ , обладают низкими значениями МР эффекта  $\text{MR}(T_P) = 3,3$  и  $3,7\%$  и высокими температурами  $T_P = 358$  и  $357 \text{ К}$ . Лантан-калиевые  $\text{La}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3-\delta}$  манганиты являют-

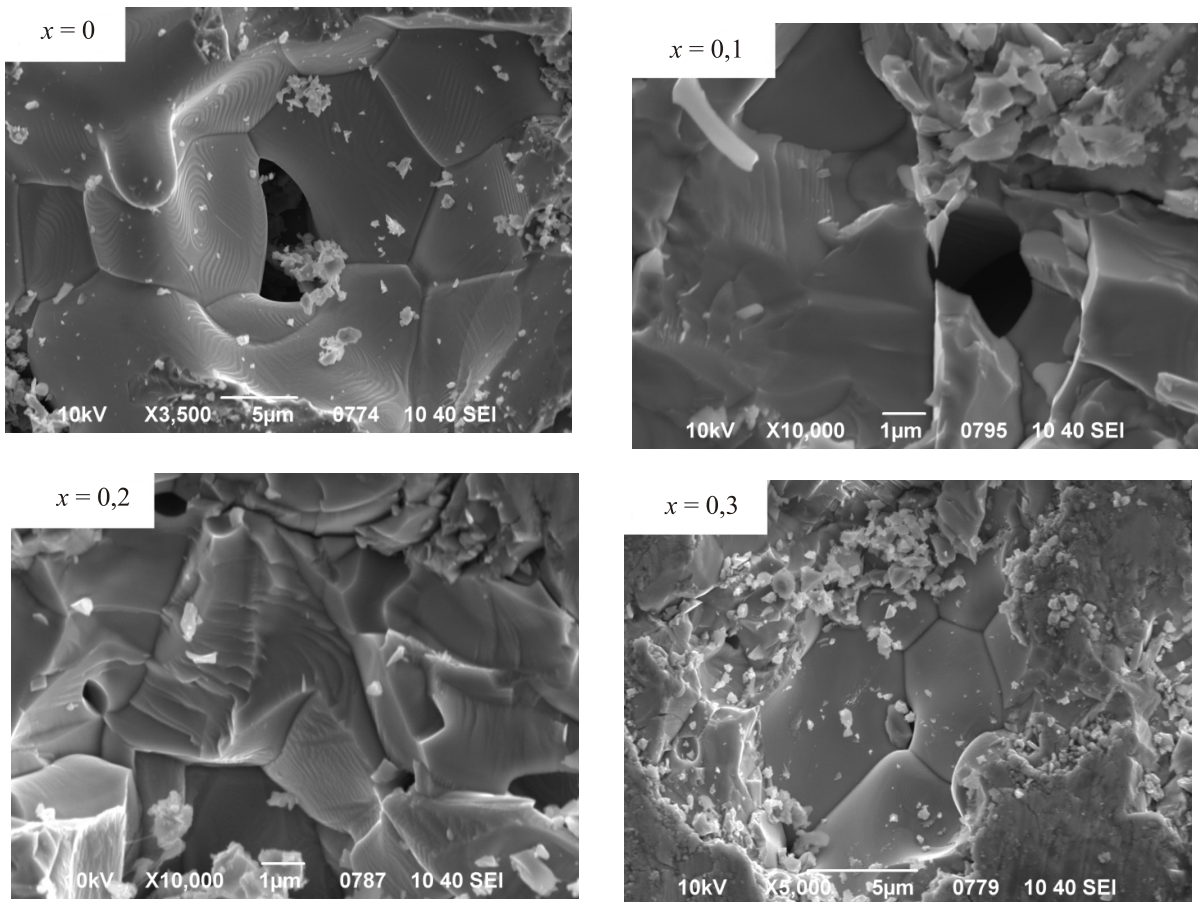


Рис. 8. Микроструктура керамики  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченной при  $T_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$  (СЭМ метод).

ся дефектными составами с концентрацией  $V^{(a)} = 3,0$  и  $6,3\%$ , обладают промежуточными значениями МР эффекта  $MR(T_P) = 3,1$  и  $10,7\%$  при температурах  $T_P = 324$  и  $273$  К. На основании установленной корреляции между дефектностью структуры  $V^{(a)}$ , величиной МР эффекта и  $T_P$  определен оптимальный состав манганита  $La_{0,7}Ca_{0,1}K_{0,2}Mn_{1,2}O_{3-\delta}$  ( $T_{ann} = 1350$  °С), обладающий наиболее высоким значением МР эффекта  $MR(300\text{ К}) \approx 4,3\%$  в диапазоне комнатных температур (см. табл. 2).

Обобщающим результатом установленной взаимосвязи между составом, дефектностью структуры и свойствами керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  ( $x = 0-0,3$ ) является построенная экспериментальная фазовая диаграмма (см. рис. 9). Из анализа фазовой диаграммы следует, что при неизовалентном замещении ионов  $Ca^{2+}$  одновалентными ионами  $K^+$  и увеличении концентрации сверхстехиометрического марганца в РЗ манганитах  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  наблюдается уменьшение дефектности структуры  $V^{(a)}$ . На величину дефектности структуры влияют температура спекания  $T_{ann}$  и состав манганита. С ростом концентрации  $x$  наблюдается монотонное для  $T_{ann} = 980$  °С и немонотонное для  $T_{ann} = 1350$  °С увеличение температуры появления ФМ корреляций  $T_C^{onset}$ , температуры Кюри  $T_C$ , температуры пика

МР эффекта  $T_P$  и температуры максимальной магнитной неоднородности  $T^*$ . Для всех составов увеличение доли ФМ фазы и уменьшение величины МР эффекта обусловлено уменьшением дефектности структуры и изменением соотношения  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ . Температура максимума МР эффекта  $T_P$  с хорошей точностью совпадает с температурой максимальной магнитной неоднородности  $T^*$ . Необходимо отметить, что при повышенной температуре спекания образцов  $T_{ann}$  температуры  $T_C^{onset}$ ,  $T_C$ ,  $T_P$  и  $T^*$  ниже, диапазон магнитного фазового расслоения  $\Delta T_C = [T_C, T_C^{onset}]$  шире, а величина МР эффекта выше.

#### 4. Выводы

На основании анализа результатов рентгеноструктурных, термогравиметрических, резистивных, диэлектрических, магнитных, магниторезистивных и микроструктурных исследований керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  ( $x = 0-0,3$ ) сделаны следующие выводы.

При неизовалентном замещении ионов  $Ca^{2+}$  большими ионами  $K^+$  наблюдаются увеличение параметра решетки и повышение устойчивости кубической структуры (фактор толерантности  $t \rightarrow 1$ ).

Определены дефектные молярные формулы реальной структуры  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$ . Установле-

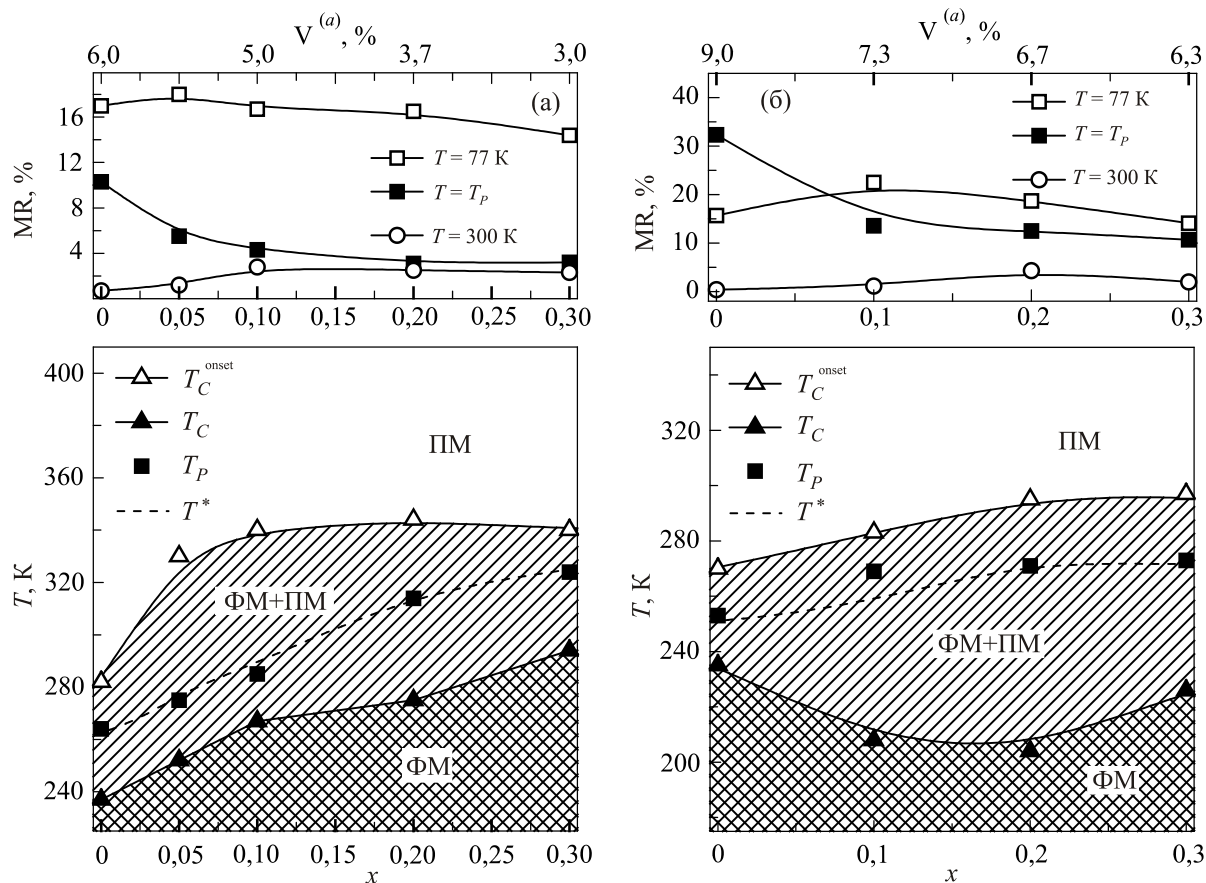


Рис. 9. Фазовые диаграммы состав–дефектность структуры–свойства керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$ , спеченной при  $T_{ann}$ , °С:  $980$  (а) и  $1350$  (б) ( $T_C^{onset}$  — температура появления ферромагнитных корреляций,  $T_C$  — температура Кюри,  $T_P$  — температура пика МР эффекта,  $T^*$  — температура максимальной магнитной неоднородности, ПМ и ФМ — парамагнитное и ферромагнитное состояния).

но, что реальная структура содержит анионные  $V^{(a)}$  и катионные  $V^{(c)}$  вакансии, а также разновалентные ионы марганца  $Mn_A^{2+}$ ,  $Mn_B^{3+}$  и  $Mn_B^{4+}$ . Концентрация анионных вакансий  $V^{(a)}$  уменьшается при увеличении содержания ионов  $K^+$  и сверхстехиометрического Mn.

Увеличение содержания ионов  $K^+$  и сверхстехиометрического марганца приводит к монотонному для низкодефектных составов с  $T_{ann} = 980$  °C и немонотонному для высокодефектных составов с  $T_{ann} = 1350$  °C увеличению удельного сопротивления, температур фазовых переходов, а также доли ФМ фазы. Немонотонный характер изменения функциональных свойств обусловлен перераспределением долевого вклада в электронейтральность от двух механизмов компенсации заряда. При неизовалентном замещении А-катиона вклад в компенсацию заряда происходит за счет изменения не только усредненной валентности марганца  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , но и дефектности структуры.

Установлено, что относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  в СВЧ диапазоне увеличивается от  $\epsilon' = 7,4$  до 13,9 при увеличении концентрации калия и сверхстехиометрического марганца в керамике  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  с  $T_{ann} = 1350$  °C.

Аномальный магнитный гистерезис при температуре  $T = 77$  К наблюдается только для составов  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  с  $x = 0,2$  и  $0,3$  ( $T_{ann} = 1350$  °C), что связано с наноструктурной плоскостной кластеризацией  $(Mn_B^{4+})_{cl} - O^{2-} - (Mn_A^{2+})_{cl} - V^{(a)}$  и обусловлено действием однонаправленной обменной анизотропии.

Установлена корреляция между изменениями величины магниторезистивного эффекта туннельного типа и размером кристаллитов  $D$ . Увеличение размера кристаллитов приводит к уменьшению протяженности межкристаллитных зон, что вызывает уменьшение MR эффекта в низкотемпературной области.

На основании сопоставления функциональных свойств лантан-кальциевых, лантан-стронциевых и лантан-кальций-калиевых манганитов определен оптимальный состав керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  с  $T_{ann} = 1350$  °C, обладающий наиболее высоким значением магниторезистивного эффекта MR ( $T = 300$  K) = 4,3% в диапазоне комнатных температур.

Построена экспериментальная фазовая диаграмма состав-дефектность структуры-свойства керамики  $La_{0,7}Ca_{0,3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$ . Фазовая диаграмма позволяет получать составы редкоземельных манганитов с заданными функциональными свойствами.

Данная работа содержит результаты исследований, полученных при частичной грантовой поддержке Государственным Фондом Фундаментальных Исследований Украины по конкурсному проекту Ф71/46-2017.

Авторы выражают благодарность профессору Национального технического университета Украины "КПИ" им. И. Сикорского Ю.М. Поплавко за обсуждение результатов диэлектрической спектроскопии.

1. J.M.D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
2. D.M. Edwards, *Adv. Phys.* **51**, 1259 (2002).
3. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрыбин, *УФН* **171**, 121 (2001).
4. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
5. D. Abou-Ras, W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, J. Pierre, J.-P. Renard, L. Reversat, and K. Shimizu, *J. Magn. Magn. Mater.* **233**, 147 (2001).
6. M.B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
7. S.K. Giri, Papri Dasgupta, A. Poddar, A.K. Nigam, and T.K. Nath, *J. Alloys Compd.* **582**, 609 (2014).
8. А.Г. Белоус, *Высокодобротные сверхвысокочастотные диэлектрики*, Наукова думка, Киев (2016).
9. N. Mahato, K. Sethupathi, V. Sankaranarayanan, and R. Nirmala, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 2537 (2010).
10. F. Yang, L. Méchin, J.-M. Routoure, B. Guillet, and R.A. Chakalov, *J. Appl. Phys.* **99**, 024903 (2006).
11. В.П. Пашенко, Н.И. Носанов, А.А. Шемяков, *Патент UA № 45153*. Бюл. 9 (2005).
12. P. Zhang, P. Lampen, T.L. Phan, S.C. Yu, T.D. Thanh, N.H. Dan, V.D. Lam, H. Srikanth, and M.H. Phan, *J. Magn. Magn. Mater.* **348**, 146 (2013).
13. В.А. Турченко, В.П. Пашенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, Ю.Ф. Ревенко, А.В. Пашенко, В.Я. Сычева, *Металлофиз. и новейшие технол.* **30**, 105 (2008).
14. P. Mandal and B. Ghosh, *Phys. Rev. B* **68**, 014422 (2003).
15. В.П. Пашенко, А.В. Пашенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.А. Шемяков, А.Г. Сильчева, *ЖТФ* **82**, 43 (2012).
16. 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).
17. 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).
18. 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).
19. 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, *Металлофиз. и новейшие технол.* **32**, 487 (2010).
20. S. Das and T.K. Dey, *J. Alloys Compd.* **440**, 30 (2007).
21. А.И. Товстолыткин, В.М. Цмоць, Л.И. Панькив, П.Г. Литовченко, И.С. Панькив, *ФНТ* **36**, 280 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 220 (2010)].
22. А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, *ФТТ* **54**, 576 (2012).
23. A. Mehri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, and A. Cheikhrouhou, *J. Supercond. Novel Magn.* **28**, 3135 (2015).
24. З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф. Ревенко, Н.Г. Кисель, *Неорган. матер.* **47**, 1122 (2011).
25. 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).

26. R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
27. А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, Ю.Ф. Ревенко, А.С. Мазур, В.Я. Сычева, Н.А. Леденёв, В.Г. Пищуго, Г.Г. Левченко, *ЖЭТФ* **150**, 1 (2016).
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. M. Khelifi, M. Bejar, E. Dhahri, P. Lachkar, and E.K. Hlil, *J. Appl. Phys.* **111**, 103909 (2012).
31. С.В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
32. A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko, A.S. Mazur, V.V. Burhovetskii, V.A. Turchenko, N.A. Liedienov, V.G. Pitsyuga, G.G. Levchenko, V.P. Dyakonov, and H. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mater.* **416**, 457 (2016).
33. W.H. Meiklejohn and C.P. Bean, *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).
34. К.П. Белов, *УФН* **169**, 797 (1999).
35. В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.П. Пащенко, 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)].
36. L.E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, and M.A. Lopez-Quintela, *J. Appl. Phys.* **86**, 3881 (1999).

Influence of  $K^+$  ions and superstoichiometric manganese on structure defects, magneto-transport and dielectric properties of magnetoresistance  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  ceramics

N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, V.P. Pashchenko, V.K. Prokopenko, D.D. Tatarchuk, Yu.F. Revenko, V.A. Turchenko, V.V. Burhovetskii, V.Ya. Sycheva, A.G. Sil'cheva, Yu.V. Didenko, and G.G. Levchenko

Structure, its defectiveness, nanostructural clustering and functional properties of  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  ceramics with  $x = 0-0.3$  have been investigated by x-ray diffraction, thermogravimetric, SEM, resistance, magnetic, magnetoresistance and dielectric spectroscopy methods. It was established that lattice parameter of cubic structure increases when ions of  $Ca^{2+}$  are substituted by  $K^+$  ones. It has been shown that a real perovskite structure contains variable valence state of manganese  $Mn_A^{2+}$ ,  $Mn_B^{3+}$  and  $Mn_B^{4+}$  in A- and B-positions as well as point defects of vacancy type, which are anionic  $V^{(a)}$  and cationic  $V^{(c)}$  vacancies. The increase in content of superstoichiometric manganese is connected to the nanostructured clustering process. It was found out that  $K^+$  and superstoichiometric manganese cause the increase in relative permittivity  $\epsilon'$  and dielectric loss tangent  $\tan \delta$ . The experimental phase diagram of magnetic state has been constructed. It allows to determine composition of the magnetoresistance  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  ceramics with desirable magnetotransport properties. The optimal  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMn_{1+x}O_{3-\delta}$  composition with the highest magnetoresistance effect at the room temperature has been determined by the comparing functional properties of lanthanum-calcium, lanthanum-strontium and lanthanum-calcium-potassium manganites.

PACS: **61.72.-y** Defects and impurities in crystals; microstructure;  
**75.47.-m** Magnetotransport phenomena; materials for magnetotransport;  
 75.47.Gk Colossal magnetoresistance;  
 77.22.Ch Permittivity (dielectric function).

Keywords: manganites, defectiveness, dielectric properties, phase transitions, magnetoresistance effect.