

РОЛЬ ДЕФЕКТНОСТИ СТРУКТУРЫ В ФОРМИРОВАНИИ МАГНИТОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАНГАНИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

А. В. Пащенко ^{a,b*}, В. П. Пащенко ^a, В. К. Прокопенко ^a, В. А. Турченко ^c,
Ю. Ф. Ревенко ^a, А. С. Мазур ^a, В. Я. Сычева ^a, Н. А. Леденёв ^a,
В. Г. Пицюга ^d, Г. Г. Левченко ^a

^a Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина Национальной академии наук Украины
03680, Киев, Украина

^b Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского
50005, Кривой Рог, Украина

^c Объединенный институт ядерных исследований
141980, Дубна, Московская обл., Россия

^d Донецкий национальный университет МОН Украины
21021, Винница, Украина

Поступила в редакцию 2 апреля 2016 г.

Рентгеноструктурным, термогравиметрическим, резистивным, магнитным, ЯМР ⁵⁵Mn, магниторезистивным и СЭМ-методами исследованы структура, ее дефектность, магниторезонансные, магнитотранспортные и микроструктурные свойства редкоземельных манганитоперовскитов $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$. Установлено, что при изовалентном замещении $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ с уменьшением ионного радиуса А-катиона происходят повышение дефектности структуры и изменение симметрии ромбоэдрически $R\bar{3}c$ искаженной перовскитовой структуры на ее псевдокубический тип. Определены дефектные молярные формулы реальной перовскитовой структуры, которая содержит анионные и катионные вакансии. 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 порядкового номера Ln вызвано повышением концентрации точечных дефектов вакансионного типа, ослабляющих двойной обмен $3d^4(\text{Mn}^{3+})-2p^6(\text{O}^{2-})-3d^3(\text{Mn}^{4+})-V^{(a)}-3d^4(\text{Mn}^{3+})$. Кристаллическая структура составов с $\text{Ln} = \text{La}$ содержит наноструктурные плоскостные кластеры, что является причиной появления аномального магнитного гистерезиса при температуре $T = 77$ К. Широкие асимметричные спектры ЯМР ⁵⁵Mn 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. Установлена корреляция между магниторезистивным эффектом туннельного типа и размерами кристаллитов. Построенная экспериментальная фазовая диаграмма «состав–дефектность структуры–свойства» подтверждает вывод о сильном влиянии дефектности структуры на формирование магнитных, магнитотранспортных и магниторезистивных свойств редкоземельных манганитоперовскитов.

DOI: 10.7868/S0044451016120000

1. ВВЕДЕНИЕ

Обладающие магниторезистивным (МР) эффектом редкоземельные (РЗ) манганиты со структурой перовскита относятся к сильнокоррелированным системам, исследование которых связано с выяснени-

ем механизмов изменения их спинового и электронного состояний [1]. В таких системах наблюдается сосуществование и взаимовлияние различных видов конкурирующих взаимодействий, от которых зависят особенности поведения их структурных, транспортных, магнитных, магнитотранспортных, магниторезонансных, магнитострикционных, магнитокалорических и т. д. свойств. Уникальность взаи-

* E-mail: alpash@mail.ru

мосвязи их структурных, электрических и магнитных свойств заключается в существенном изменении состояний спиновой и электронной подсистем при сравнительно слабых изменениях внешних воздействий, например, температуры, давления или магнитного поля. При этом внешние воздействия, как правило, не влияют непосредственно на свойства объекта, а действуют косвенным образом. Наложение магнитного поля, например, влияет на проводящие свойства, вызывая появление МР-эффекта, магнитное или электрическое поле приводит к изменениям структурных свойств, проявляющихся в появлении магнитострикционных или пьезоэлектрических эффектов. Изменить и даже усилить влияние таких внешних воздействий можно за счет изменения состава, в том числе и дефектности структуры [2]. До недавнего времени редко учитывалась дефектность структуры, так как она считалась следствием несовершенства технологических процессов, приводящим к нестабильности физических свойств. Однако в последнее время в физике конденсированного состояния все больше внимания уделяется исследованиям дефектности структуры и ее влияния на формирование свойств сильнокоррелированных систем. Пробелом в исследованиях РЗ-манганитов является отсутствие достаточного числа глубоких и всесторонних исследований дефектности структуры, ее влияния на магнитное состояние и формирование магнитных и магнитотранспортных свойств манганитов [3, 4]. До сих пор нет однозначного мнения о причинах сильных различий магнитного состояния и температур фазовых переходов при изовалентных замещениях A -катиона РЗ-элементами $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$...

К наиболее перспективным в научном [5–7] и прикладном [8–10] аспектах относятся допированные стронцием РЗ-манганиты стехиометрического состава $\text{La}_{2/3}^{3+}\text{Sr}_{1/3}^{2+}\text{Mn}_{2/3}^{3+}\text{Mn}_{1/3}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ с максимальными температурами фазовых переходов металл-полупроводник T_{ms} и ферромагнетик-парамагнетик T_C , вблизи которых наблюдается МР-эффект. Возникновение ферромагнитных (ФМ) корреляций в РЗ-манганитах обусловлено появлением двойного обмена [11], для которого характерно существование марганца в одной и той же B -позиции кристаллической структуры в состоянии переменной валентности $[\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}]_B$. Усредненная валентность марганца, определяемая соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, сильно влияет на характер магнитных взаимодействий [12]. Одинаковые по стехиометрическому составу манганиты $\text{Ln}_{0.7}^{3+}\text{Sr}_{0.3}^{2+}\text{Mn}_{0.7}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ имеют различные температуры Кюри $T_C = 360$ К

для $\text{La}_{0.7}^{3+}\text{Sr}_{0.3}^{2+}\text{Mn}_{0.7}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ [13], $T_C = 260$ К для $\text{Pr}_{0.7}^{3+}\text{Sr}_{0.3}^{2+}\text{Mn}_{0.7}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ [14], $T_C = 243$ К для $\text{Nd}_{0.7}^{3+}\text{Sr}_{0.3}^{2+}\text{Mn}_{0.7}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ [15], $T_C = 130$ К для $\text{Sm}_{0.7}^{3+}\text{Sr}_{0.3}^{2+}\text{Mn}_{0.7}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ [16] и $T_C = 80$ К для $\text{Eu}_{0.7}^{3+}\text{Sr}_{0.3}^{2+}\text{Mn}_{0.7}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ [17]. Такие существенные различия температур T_C не могут быть вызваны изменением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, поскольку при изовалентных замещениях оно не должно изменяться. Монотонное уменьшение температуры T_C согласно ряду $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ при сохранении отношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = \text{const}$ позволяет сделать предположение о том, что такое понижение T_C может быть обусловлено монотонным уменьшением ионного радиуса A -катиона [18] или повышением дефектности структуры вакансионного типа [3].

Ранее было показано [19, 20], что реальная структура манганитов является дефектной и содержит катионные $V^{(c)}$ и анионные $V^{(a)}$ вакансии. Сверхстехиометрический марганец, растворяясь в матричной перовскитовой структуре и доводя до completeness B -подрешетку, существенно увеличивает МР-эффект без снижения температуры его возникновения [19]. Поэтому выбор для исследований составов со сверхстехиометрическим марганцем 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 [3, 22].

Дефектность перовскитовой структуры манганитов зависит от условий получения керамических образцов, а именно, от температуры спекания t_{ann} и режима охлаждения [23]. Согласно установленному механизму дефектообразования [22], появление анионных вакансий $V^{(a)}$ происходит при нагреве образцов и обусловлено термической диссоциацией кислорода, а 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 перовскитовой структуры.

На дефектность структуры манганитов $\text{La}_{0.6-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ сильное влияние оказывает также и их состав. В ряде РЗ-элементов, $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \dots$ наблюдается эффект

4*f*-сжатия, согласно которому радиус РЗ-иона монотонно уменьшается по мере возрастания количества 4*f*-электронов [24]. Согласно механизму дефектообразования [3], дефектность структуры зависит от размера А-катиона, а точнее, от несоответствия радиуса А-катиона радиусу А-позиции в структуре перовскита. В перовскитах, в которых присутствуют В-катионы переменной валентности, отклонение от электронейтральности элементарной ячейки при появлении катионных вакансий в А-позициях компенсируется повышением усредненной валентности В-катионов. С увеличением валентности В-катионов связано уменьшение длин металл-кислородных связей, что приводит к более плотной упаковке октаэдрических комплексов вокруг А-катиона, приближению радиуса А-позиции к радиусу А-катиона и, как следствие, к повышению устойчивости перовскитовой структуры. Монотонное уменьшение ионного радиуса А-катиона согласно $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ [25], отсутствие влияния изовалентных замещений А-катиона на изменение соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, наличие сверхстехиометрического марганца, а также влияние различных условий получения образцов на дефектность структуры явилось основанием выбора для исследований состава $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$) керамики, спеченной при различных температурах $t_{\text{ann}} = 1200, 1400^\circ\text{C}$.

Установление закономерностей влияния дефектности структуры на магнитное состояние и формирование магнитотранспортных свойств с построением фазовой диаграммы «состав–дефектность структуры–свойства» обуславливает актуальность проведенных в данной работе исследований РЗ-манганитов $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ с изовалентным замещением А-катиона. Возможность получения составов с заданными магнитными и магнитотранспортными свойствами в результате изменения дефектности структуры открывает новые перспективы применения данного подхода в физике магнитных явлений и спинтронике — науке, изучающей динамику кинетических явлений в сложных магнитных системах при изменении их спинового состояния [26].

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Керамические образцы $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$) были получены методом твердофазного синтеза из тщательно перемешанных в стехиометрическом соотношении и измельченных в агатовой ступке соответствующих порошковых

смесей $\text{La}(\text{OH})_3, \text{Pr}_6\text{O}_{11}, \text{Nd}(\text{OH})_3, \text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Mn}_3\text{O}_4$ и SrCO_3 марок ЧДА (99%). После синтезирующего отжига при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 20 ч, повторного измельчения, прессования под давлением 0.2 ГПа и спекания при температурах $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ (20 ч), 1400°C (3.5 ч) в режиме медленного нагрева и охлаждения на воздухе были получены две партии образцов $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ с различными температурами t_{ann} .

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

- 1) рентгеноструктурный метод на установке ДРОН-3 в CuK_α -излучении;
- 2) термогравиметрический метод определения изменения массы образцов после их синтеза $\Delta m/m$;
- 3) четырехконтактный метод измерения удельного сопротивления ρ на постоянном токе 1–10 мА в температурном интервале $T = 77\text{--}400\text{ K}$;
- 4) метод дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} (напряженность модуляционного поля $h_{ac} = 0.1\text{ Э}$, частота 600 Гц) с дальнейшим пересчетом полезного сигнала на абсолютные значения магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}$ образцов (N — размагничивающий фактор); при калибровке магнитных измерений использовался эталонный образец Ni сферической формы; определение зависимостей $4\pi N\chi_{ac}(T)$ и $4\pi N\chi_{ac}(H)$ проводилось в диапазонах температуры $T = 77\text{--}400\text{ K}$ и магнитного поля $H = 0\text{--}0.5\text{ кЭ}$;
- 5) ЯМР ^{55}Mn по методу «спин-эхо» при температуре $T = 77\text{ K}$;
- 6) метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом микроскопе JSM-6490LV;
- 7) магниторезистивный метод в магнитном поле $H = 5\text{ кЭ}$ с определением магниторезистивного эффекта $\text{MR} = \Delta\rho/\rho = (\rho - \rho_H)/\rho$ по изменению удельного сопротивления $\Delta\rho$ образцов в температурном интервале $T = 77\text{--}400\text{ K}$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структурные свойства

Согласно рентгеноструктурным данным однофазные керамические образцы содержали перовскитоподобную структуру (см. табл. 1). В образцах $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ наблюдался переход от ромбоэдрически $R\bar{3}c$ искаженной структуры для $\text{Ln} = \text{La, Pr}$ к ее псевдокубическому типу для $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu}$. Параметр решетки a керамики, спеченной при $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$, уменьшался от 7.763 \AA и 7.764 \AA для $\text{Ln} = \text{La}$ до

Таблица 1. Структурные свойства керамики $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), спеченной при двух разных температурах

Ln	$t_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	Тип структуры	Параметры решетки	
			$a, \text{Å}$	α
La	1200	$R\bar{3}c$ ромбоэдрическая	7.763	90.32°
	1400	$R\bar{3}c$ ромбоэдрическая	7.764	90.27°
Pr	1200	$R\bar{3}c$ ромбоэдрическая	7.747	90.30°
	1400	$R\bar{3}c$ ромбоэдрическая	7.750	90.40°
Nd	1200	псевдокубическая	7.735	90°
	1400	псевдокубическая	7.734	90°
Sm	1200	псевдокубическая	7.717	90°
	1400	псевдокубическая	7.723	90°
Eu	1200	псевдокубическая	7.708	90°
	1400	псевдокубическая	7.708	90°

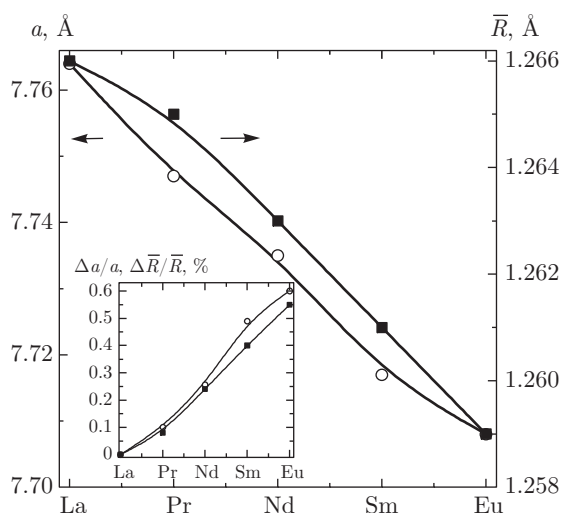


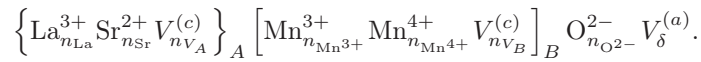
Рис. 1. Изменение параметра решетки a и среднего ионного радиуса \bar{R} в зависимости от типа A-катиона замещения $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ в керамике $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, спеченной при $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$. На вставке показана корреляция относительных изменений $\Delta a/a$ (○) и $\Delta \bar{R}/\bar{R}$ (■)

7.747 Å и 7.750 Å для $\text{Ln} = \text{Pr}$, 7.735 Å и 7.734 Å для $\text{Ln} = \text{Nd}$, 7.717 Å и 7.723 Å для $\text{Ln} = \text{Sm}$, 7.708 Å и 7.708 Å для $\text{Ln} = \text{Eu}$ соответственно. Угол α ромбоэдрического искажения слабо изменялся от $90.32^\circ \pm 0.01^\circ$ и 90.27° ($\text{Ln} = \text{La}$) до 90.30° и 90.40° ($\text{Ln} = \text{Pr}$). Уменьшение параметра решетки a (см. рис. 1) обусловлено уменьшением ионного радиуса r A-катиона при его замещениях в соответствии с рядом La^{3+} ($r = 1.50 \text{ Å}$), Pr^{3+} ($r = 1.45 \text{ Å}$), Nd^{3+}

($r = 1.41 \text{ Å}$), Sm^{3+} ($r = 1.38 \text{ Å}$) и Eu^{3+} ($r = 1.38 \text{ Å}$) для координационного числа КЧ = 12 [18, 25]. Анализ концентрационных изменений параметра a и среднего значения ионного радиуса перовскитовой структуры \bar{R} [3] позволил установить корреляцию между относительными изменениями $\Delta a/a$ и $\Delta \bar{R}/\bar{R}$ (см. вставку на рис. 1). Аналогичный характер изменений параметра a , среднего ионного радиуса \bar{R} и их относительных изменений $\Delta a/a$ и $\Delta \bar{R}/\bar{R}$ наблюдается для всех составов керамических образцов $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ с $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$, полученных при $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$.

Согласно установленному механизму дефектообразования [22], образование точечных дефектов вакансионного типа в перовскитовой структуре манганитов происходит при повышенных температурах синтеза и спекания и обусловлено возможностью марганца изменять свою валентность [27]. Образование анионных вакансий $V^{(a)}$ происходит при нагреве образцов и связано с уменьшением содержания кислорода $\text{O}_{3-\delta}$ в результате термической диссоциации при восстановлении марганца $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Образование катионных вакансий $V^{(c)}$ происходит при охлаждении образцов в результате большей подвижности катионной подрешетки во время окислительного процесса $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. Итогом циклических изменений температуры в процессе синтеза и спекания образцов является то, что реальная структура манганитоперовскитов становится дефектной и содержит анионные $V^{(a)}$ и катионные $V^{(c)}$ вакансии, концентрации которых повышаются с ростом температуры спекания t_{ann} .

Ниже приведен алгоритм нахождения коэффициентов заполнения катионных и анионных позиций реальной структуры перовскита на примере



В эту формулу входят восемь неизвестных — два коэффициента заполнения A -позиции лантаном (n_{La}) и стронцием (n_{Sr}), два коэффициента заполнения B -позиции трехвалентным ($n_{\text{Mn}^{3+}}$) и четырехвалентным ($n_{\text{Mn}^{4+}}$) марганцем, коэффициент заполнения анионной позиции кислородом ($n_{\text{O}^{2-}}$), а также концентрации катионных (n_{V_A} , n_{V_B}) и анионных ($\delta/3$) вакансий. Однозначное определение всех восьми неизвестных коэффициентов заполнения осуществляется путем совместного решения восьми уравнений:

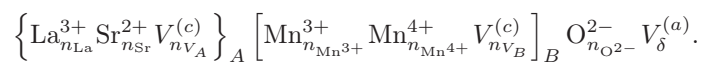
$$\begin{aligned} n_{\text{La}} + n_{\text{Sr}} + n_{V_A} &= 1, \\ n_{\text{Mn}^{3+}} + n_{\text{Mn}^{4+}} + n_{V_B} &= 1, \\ n_{\text{O}^{2-}} + \delta &= 3, \\ \Delta m/m &= (\delta m_{\text{O}})/m, \\ (\gamma_I - \gamma_D) V_{uc} &= (0.7 - n_{\text{La}}) m_{\text{La}} + (0.3 - n_{\text{Sr}}) m_{\text{Sr}} + \\ &+ (1 - n_{\text{Mn}^{3+}} - n_{\text{Mn}^{4+}}) m_{\text{Mn}} + \delta m_{\text{O}}, \\ \omega_{\text{Mn}^{3+}} n_{\text{Mn}^{3+}} + \omega_{\text{Mn}^{4+}} n_{\text{Mn}^{4+}} &= \bar{\omega}_{\text{Mn}}, \\ n_{\text{La}} \omega_{\text{La}} + n_{\text{Sr}} \omega_{\text{Sr}} + n_{\text{Mn}^{3+}} \omega_{\text{Mn}^{3+}} + n_{\text{Mn}^{4+}} \omega_{\text{Mn}^{4+}} + \\ &+ (3 - \delta) \omega_{\text{O}^{2-}} = 0, \\ \Delta a/a &= \Delta \bar{R}/\bar{R}, \end{aligned}$$

где n_{La} , n_{Sr} , $n_{\text{Mn}^{3+}}$, $n_{\text{Mn}^{4+}}$, $n_{\text{O}^{2-}}$, n_{V_A} , n_{V_B} — коэффициенты заполнения кристаллохимических позиций соответствующими ионами и вакансиями; m_{La} , m_{Sr} , m_{Mn} , m_{O} — массы атомов лантана, стронция, марганца и кислорода; $\Delta m/m$ — относительное изменение массы образца после его получения по данным термогравиметрического анализа; ω_i — валентность i -го иона; $\bar{\omega}_{\text{Mn}}$ — средняя валентность марганца по данным ЯМР [20]; V_{uc} — объем элементарной ячейки, на который приходится одна формульная единица; a и Δa — параметр элементарной ячейки и его

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, молярная формула которого с учетом дефектности структуры принимает вид

изменение; \bar{R} и $\Delta \bar{R}$ — средний ионный радиус и его изменение в структуре перовскита [3].

Первые три уравнения являются условием комплектности трех подрешеток в структуре перовскита — двух катионных и одной анионной. Четвертое уравнение, в которое входит изменение массы Δm , является следствием уменьшения массы образца m при повышенных температурах синтеза за счет уменьшения содержания кислорода δ и выполняется только при его структурной однофазности и отсутствии летучести катионной подрешетки. Пятое уравнение устанавливает взаимосвязь между расхождениями рентгеновской и пикнометрической плотностей за счет наличия точечных дефектов вакансионного типа $V^{(c)}$ и $V^{(a)}$ [19, 23]. Шестое уравнение, в которое входит резонансная частота $\bar{\omega}_{\text{Mn}}$, позволяет по данным ЯМР ^{55}Mn определять долю Mn^{3+} и Mn^{4+} от общего количества B -катионов марганца, находящихся ниже температуры Кюри в состоянии переменной валентности при двойном обмене [20]. Седьмое уравнение является правилом сохранения электронной нейтральности элементарной ячейки. Первые семь уравнений однозначно определяют состав дефектной структуры $\text{LaMnO}_{3-\delta}$, что соответствует составу $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ для $x = 0$, молярная формула которого содержит семь неизвестных. Для нахождения восьмого неизвестного использовалось восьмое уравнение, устанавливающее взаимосвязь между относительными изменениями $\Delta a/a$ и $\Delta \bar{R}/\bar{R}$ [3]. Такая корреляция была экспериментально установлена как при изменении состава [28–30], так и под влиянием температуры спекания [23]. Все восемь уравнений однозначно определяют восемь неизвестных в молярной формуле



На эти восемь уравнений накладываются два обязательных условия. Первое — дефектность $D \equiv V^{(a)}$ не может превышать 15%. Второе — валентные усилия первой катионной координационной сферы, взятые со знаком минус, не могут отличаться более чем

на 10% от валентности иона кислорода O^{2-} [31]. В противном случае нарушение этих условий означает потерю однофазности перовскитовой системы с дальнейшим противоречием в справедливости первых четырех уравнений.

Ранее при исследовании керамики $\text{La}_{0.6-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ нами были определены молярные формулы реальной структуры для состава с $x = 0$ [32], что соответствует составу $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ с $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, и установлено, что с повышением температуры спекания t_{ann} дефектность структуры D керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ увеличивается от $D = 6.7\%$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$) до 7.0% ($t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$). Принимая полученные значения D за основу, с учетом установленной корреляции между $\Delta a/a$ и $\Delta \bar{R}/\bar{R}$ методом численного анализа при решении системы из восьми уравнений с высокой точностью примерно до 1% были определены коэффициенты заполнения кристаллохимических позиций в составах $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ для $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$.

Данный подход на основе механизма дефектообразования, данных рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа, принципа сохранения электронейтральности и установленной корреляции между относительными изменениями $\Delta a/a$ и $\Delta \bar{R}/\bar{R}$ позволил определить молярные формулы реальной перовскитовой структуры $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (см. табл. 2). При расчете также учитывалась возможность изменения валентности РЗ-иона: La^{3+} (валентность не изменяется), $\text{Pr}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{4+}$, $\text{Nd}^{3+} \leftrightarrow \text{Nd}^{2+}$, $\text{Sm}^{3+} \leftrightarrow \text{Sm}^{2+}$, $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{2+}$ [33, 34] с их 50-процентным вкладом в сохранение электронейтральности.

Из анализа табл. 2 видно, что дефектность перовскитовой структуры зависит от температуры спекания t_{ann} и повышается при уменьшении радиуса А-катиона в соответствии с рядом $\text{La}-\text{Pr}-\text{Nd}-\text{Sm}-\text{Eu}$ от 6.7% и 7.0% до 8.7% и 9.0%, 9.3% и 9.7%, 9.7% и 10.0%, 11.0% и 11.3% для $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$ соответственно.

Присутствие в кристаллической структуре точечных дефектов вакансионного типа $V^{(c)}$ и $V^{(a)}$ влияет на соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, от которого зависят магнитные и магнитотранспортные свойства манганитов [12]. Это позволяет сделать предположение о существенной роли дефектности структуры в формировании магнитных и магнитотранспортных свойств РЗ-манганитов.

3.2. Транспортные свойства

Температурные зависимости удельного сопротивления керамики $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (см. рис. 2) свидетельствуют о наличии фазового перехода металл-полупроводник при температуре T_{ms} . В образцах, спеченных при $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} =$

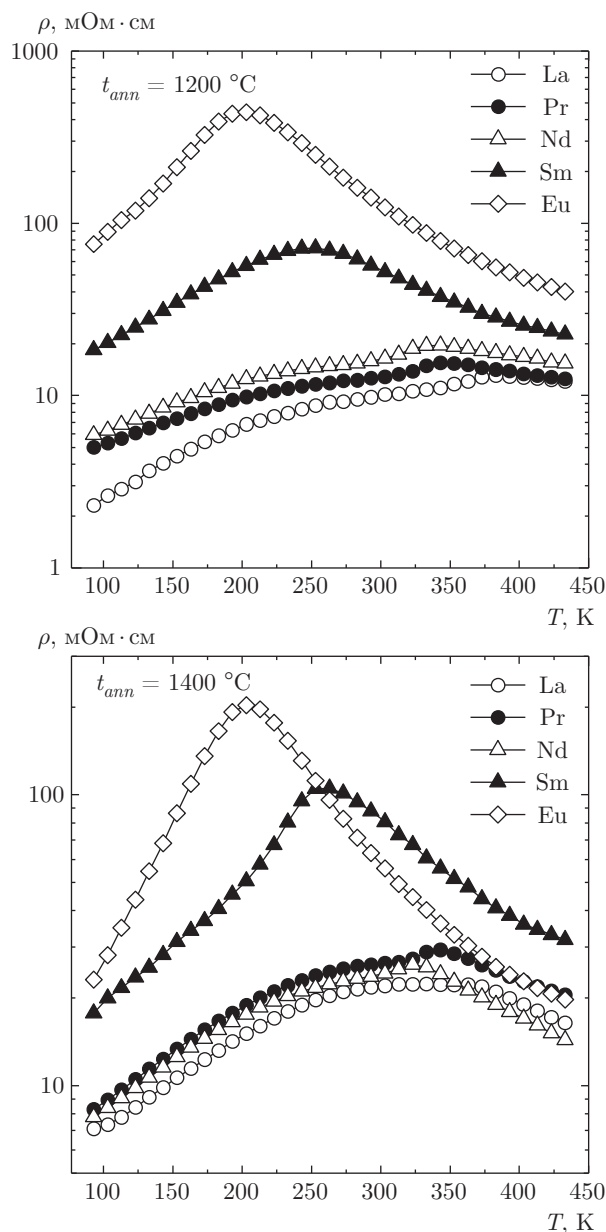


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ керамики $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), спеченной при $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$

$= 1400^\circ\text{C}$, температура T_{ms} понижается от $T_{ms} = 378\text{ K}$ и $T_{ms} = 353\text{ K}$ до 348 K и 340 K , 333 K и 318 K , 253 K и 268 K , 203 K и 203 K соответственно для составов с $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ (см. табл. 3). Значения удельного сопротивления ρ при T_{ms} заметно повышаются от $\rho(T_{ms}) = 13\text{ мОм}\cdot\text{см}$ (La) до $15\text{ мОм}\cdot\text{см}$ и $29\text{ мОм}\cdot\text{см}$ (Pr), $19\text{ мОм}\cdot\text{см}$ и $26\text{ мОм}\cdot\text{см}$ (Nd), $71\text{ мОм}\cdot\text{см}$ и $105\text{ мОм}\cdot\text{см}$ (Sm), $440\text{ мОм}\cdot\text{см}$ и $203\text{ мОм}\cdot\text{см}$ (Eu). Такие измене-

Таблица 2. Молярные формулы реальной перовскитовой структуры керамики $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu), спеченной при двух разных температурах

Ln	$t_{ann}, ^\circ\text{C}$	Молярные формулы дефектной перовскитовой структуры	$V^{(a)}, \%$
La	1200	$\left\{ \text{La}_{0.54}^{3+} \text{Sr}_{0.24}^{2+} (\text{Mn}_{0.02}^{2+})_{cl} V_{0.20}^{(c)} \right\}_A [\text{Mn}_{0.54}^{3+} \text{Mn}_{0.46}^{4+}]_B \text{O}_{2.80}^{2-} V_{0.20}^{(a)}$	6.7
	1400	$\left\{ \text{La}_{0.54}^{3+} \text{Sr}_{0.24}^{2+} (\text{Mn}_{0.01}^{2+})_{cl} V_{0.21}^{(c)} \right\}_A [\text{Mn}_{0.54}^{3+} \text{Mn}_{0.46}^{4+}]_B \text{O}_{2.79}^{2-} V_{0.21}^{(a)}$	7.0
Pr	1200	$\left\{ \text{La}_{0.275}^{3+} \text{Pr}_{0.275}^{3+} \text{Sr}_{0.275}^{2+} V_{0.175}^{(c)} \right\}_A [\text{Mn}_{0.72}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+}]_B \text{O}_{2.74}^{2-} V_{0.26}^{(a)}$	8.7
	1400	$\left\{ \text{La}_{0.27}^{3+} \text{Pr}_{0.27}^{3+} \text{Sr}_{0.27}^{2+} V_{0.19}^{(c)} \right\}_A [\text{Mn}_{0.70}^{3+} \text{Mn}_{0.30}^{4+}]_B \text{O}_{2.73}^{2-} V_{0.27}^{(a)}$	9.0
Nd	1200	$\left\{ \text{La}_{0.27}^{3+} \text{Nd}_{0.27}^{3+} \text{Sr}_{0.27}^{2+} V_{0.19}^{(c)} \right\}_A [\text{Mn}_{0.72}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+}]_B \text{O}_{2.72}^{2-} V_{0.28}^{(a)}$	9.3
	1400	$\left\{ \text{La}_{0.27}^{3+} \text{Nd}_{0.27}^{3+} \text{Sr}_{0.27}^{2+} V_{0.19}^{(c)} \right\}_A [\text{Mn}_{0.73}^{3+} \text{Mn}_{0.27}^{4+}]_B \text{O}_{2.71}^{2-} V_{0.29}^{(a)}$	9.7
Sm	1200	$\left\{ \text{La}_{0.27}^{3+} \text{Sm}_{0.27}^{3+} \text{Sr}_{0.27}^{2+} V_{0.19}^{(c)} \right\}_A [\text{Mn}_{0.74}^{3+} \text{Mn}_{0.26}^{4+}]_B \text{O}_{2.71}^{2-} V_{0.29}^{(a)}$	9.7
	1400	$\left\{ \text{La}_{0.27}^{3+} \text{Sm}_{0.27}^{3+} \text{Sr}_{0.26}^{2+} V_{0.18}^{(c)} \right\}_A [\text{Mn}_{0.74}^{3+} \text{Mn}_{0.26}^{4+}]_B \text{O}_{2.70}^{2-} V_{0.30}^{(a)}$	10.0
Eu	1200	$\left\{ \text{La}_{0.26}^{3+} \text{Eu}_{0.27}^{3+} \text{Sr}_{0.30}^{2+} V_{0.17}^{(c)} \right\}_A [\text{Mn}_{0.77}^{3+} \text{Mn}_{0.21}^{4+} V_{0.02}^{(c)}]_B \text{O}_{2.67}^{2-} V_{0.33}^{(a)}$	11.0
	1400	$\left\{ \text{La}_{0.26}^{3+} \text{Eu}_{0.27}^{3+} \text{Sr}_{0.28}^{2+} V_{0.19}^{(c)} \right\}_A [\text{Mn}_{0.75}^{3+} \text{Mn}_{0.23}^{4+} V_{0.02}^{(c)}]_B \text{O}_{2.66}^{2-} V_{0.34}^{(a)}$	11.3

Таблица 3. Физические свойства редкоземельных манганитоперовскитов $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu), спеченных при двух разных температурах

Ln	$t_{ann}, ^\circ\text{C}$	Резистивные			Магнитные			ЯМР ^{55}Mn		Магнито-резистивные	
		$\rho(T_{ms}), \text{МОМ}\cdot\text{см}$	T_{ms}, K	$E_a, \text{мэВ}$	T_C, K	$FM(T_C), \%$	$H_C, \text{Э}$	$F_0, \text{МГц}$	$\Delta F_0, \text{МГц}$	T_P, K	$MR(T_P), \%$
La	1200	13	378	66.6	350	96	1	373.9	17	363	3
	1400	22	353	87.1	350	93	3.5	—	—	363	2.6
Pr	1200	15	348	72.2	322	70	12.5	373.5	17.9	333	4.1
	1400	29	340	90.8	318	66	12	—	—	333	4.8
Nd	1200	19	333	81.1	289	68	18	372.6	20.3	323	5.5
	1400	26	318	109.9	293	72	15	—	—	323	4.6
Sm	1200	71	253	99.5	225	35	15	366.6	24	233	8.7
	1400	105	268	116	235	47	12	—	—	243	10.9
Eu	1200	440	203	129.8	131	37	12	366.5	29	173	15.8
	1400	203	203	123	170	46	13	—	—	189	17.2

ния T_{ms} и ρ коррелируют с ростом концентрации анионных вакансий $V^{(a)}$ (см. табл. 2), нарушающих высокочастотный электронный транспорт по B-позициям марганца в поляронной модели проводимости манганитов [7]. В пользу такого предположения свидетельствует повышение энергии активации

E_a (см. рис. 3), рассчитанной из температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ для прыжкового характера проводимости, который наблюдается в манганитах в полупроводниковой области выше температуры Кюри $T > T_C$ [35]:

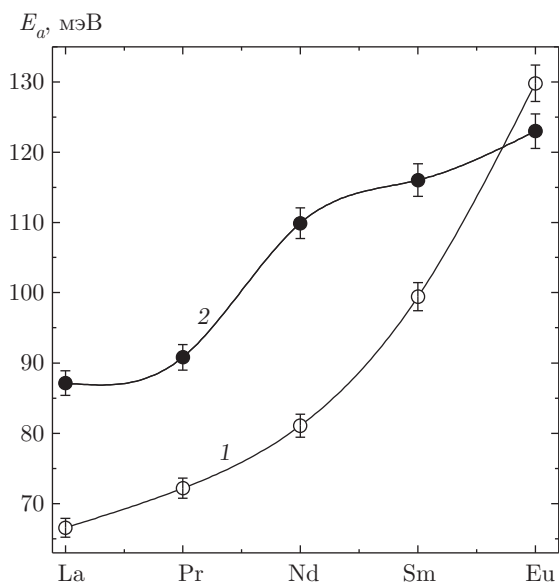


Рис. 3. Концентрационные зависимости энергии активации E_a керамики $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$), спеченной при $t_{ann} = 1200^\circ C$ (кривая 1) и $t_{ann} = 1400^\circ C$ (кривая 2)

$$\rho(T) = \frac{k_B T}{ne^2 D} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right),$$

где $D = a^2 \nu$ — коэффициент диффузии, e и n — заряд и его концентрация, a — длина перескока порядка постоянной решетки, ν — частота перескока.

В манганитах в полупроводниковой области прыжковый механизм проводимости реализуется за счет термоактивированного прыжка носителей заряда с частотой ν по квазилокализованным поляронным состояниям, находящимся друг от друга на расстоянии порядка параметра решетки a . Как видно на рис. 3, энергия активации E_a монотонно увеличивается от $E_a = 66.6$ мэВ (La) до 72.2 мэВ (Pr), 81.1 мэВ (Nd), 99.5 мэВ (Sm) и 129.8 мэВ (Eu) для образцов с $t_{ann} = 1200^\circ C$. Для составов с $t_{ann} = 1400^\circ C$ изменение энергии активации E_a имеет аналогичный вид — она увеличивается от 87.1 мэВ (La) до 90.8 мэВ (Pr), 109.9 мэВ (Nd), 116.0 мэВ (Sm) и 123.0 мэВ (Eu). Такое увеличение энергии активации E_a в зависимости от химического элемента обусловлено увеличением дефектности структуры вакансионного типа (см. табл. 3). Существенное повышение концентрации вакансий $V^{(a)}$ приводит к повышению удельного сопротивления в металлической ФМ-области в результате ослабления двойного обмена и в полупроводниковой парамагнитной (ПМ) области в результате появления дополнительного активационного барьера [35].

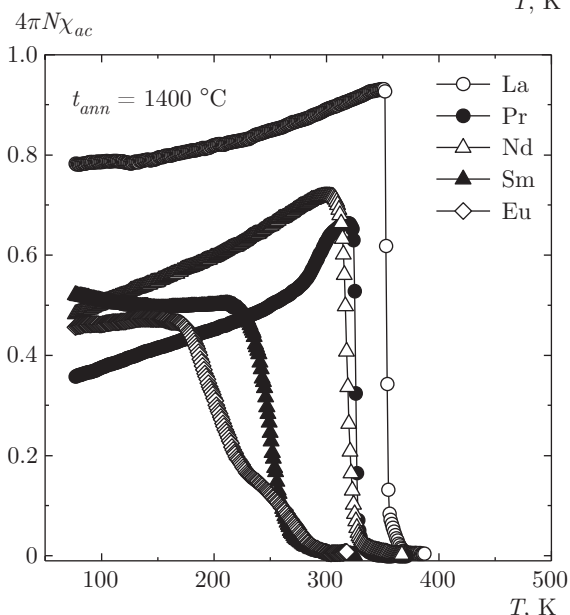
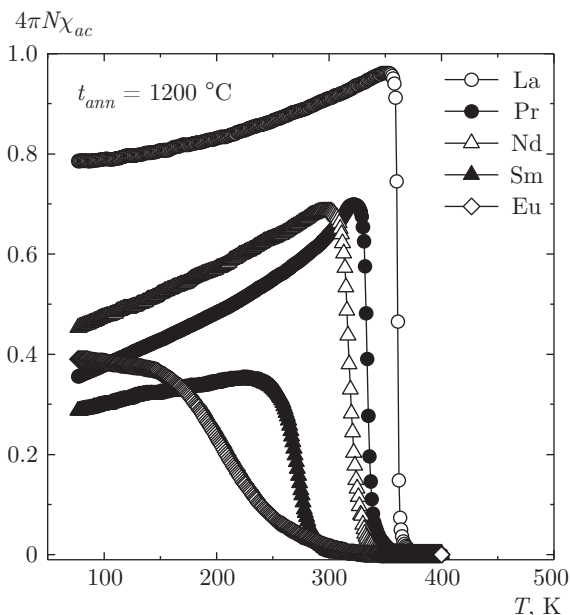


Рис. 4. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$), спеченной при $t_{ann} = 1200^\circ C$ и $t_{ann} = 1400^\circ C$

3.3. Магнитные свойства и ЯМР ^{55}Mn

Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}(T)$ керамики $La_{0.3}Ln_{0.3}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3-\delta}$, спеченной при $t_{ann} = 1200^\circ C$ и $t_{ann} = 1400^\circ C$, приведены на рис. 4. Для всех составов с $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ наблюдается магнитный фазовый переход ферромагнетик–парамагнетик при температуре T_C . Температура Кюри T_C и температура

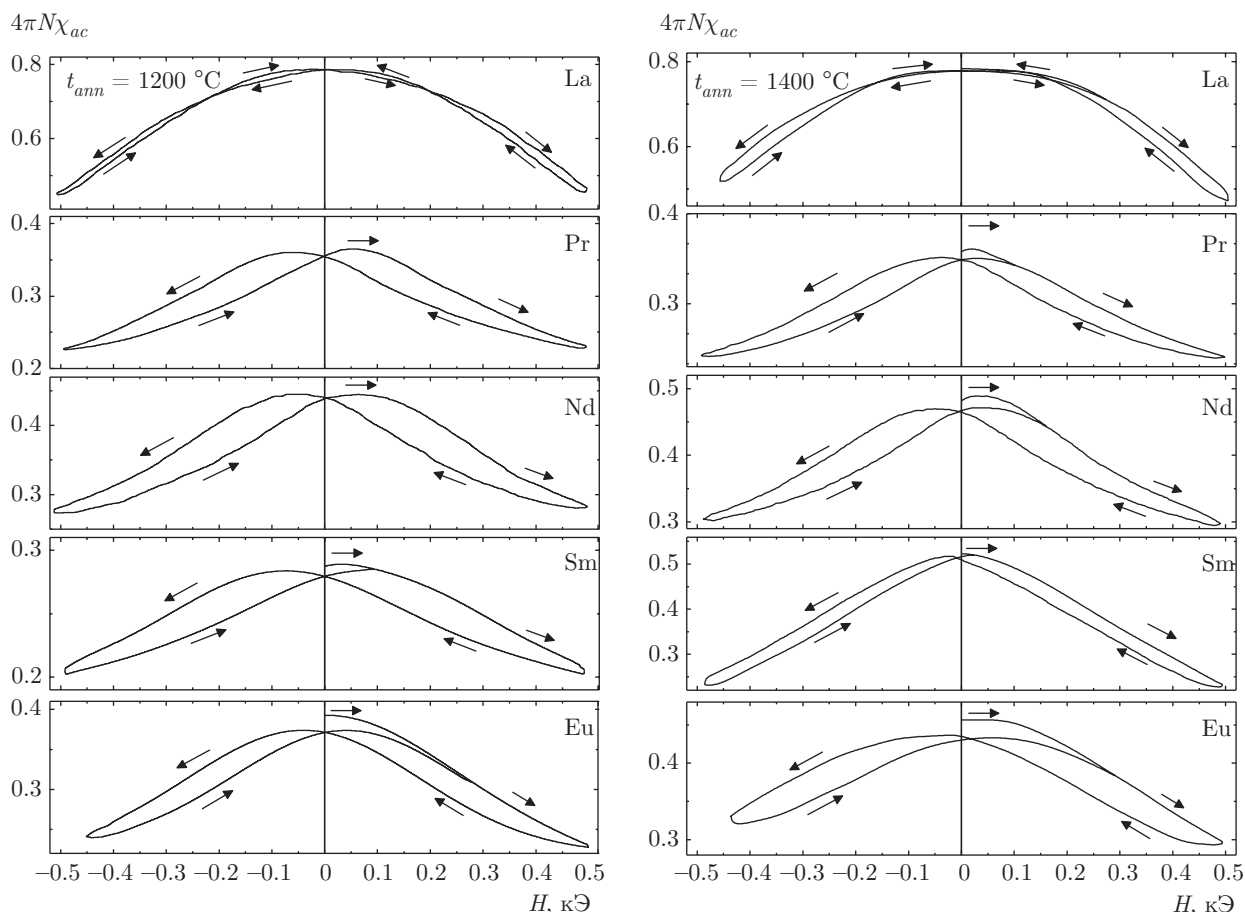


Рис. 5. Полевые зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}(H)$ керамики $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), спеченной при $t_{ann} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ и $t_{ann} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$

появления ФМ-корреляций T_C^{onset} , определенные из условий $\chi(T_C) = \chi_{max}$ и $\chi(T_C^{onset}) \rightarrow 0$, понижаются от $T_C = 350\text{ K}$ и $T_C^{onset} = 381\text{ K}$ ($\text{Ln} = \text{La}$) до 322 K и 364 K ($\text{Ln} = \text{Pr}$), 289 K и 354 K ($\text{Ln} = \text{Nd}$), 225 K и 340 K ($\text{Ln} = \text{Sm}$), 131 K и 320 K ($\text{Ln} = \text{Eu}$) для образцов с $t_{ann} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ и от $T_C = 350\text{ K}$ и $T_C^{onset} = 372\text{ K}$ (для $\text{Ln} = \text{La}$) до 318 K и 354 K ($\text{Ln} = \text{Pr}$), 293 K и 338 K ($\text{Ln} = \text{Nd}$), 235 K и 312 K ($\text{Ln} = \text{Sm}$), 170 K и 280 K ($\text{Ln} = \text{Eu}$) для образцов с $t_{ann} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ (см. табл. 3). Заслуживает внимания уширение температурного диапазона магнитного фазового перехода $\Delta T_C = [T_C, T_C^{onset}]$, с которым связана магнитная неоднородность, от $\Delta T_C = 31\text{ K}$ и $\Delta T_C = 22\text{ K}$ ($\text{Ln} = \text{La}$) до 42 K и 36 K ($\text{Ln} = \text{Pr}$), 65 K и 45 K ($\text{Ln} = \text{Nd}$), 115 K и 77 K ($\text{Ln} = \text{Sm}$), 189 K и 110 K ($\text{Ln} = \text{Eu}$) соответственно для $t_{ann} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ и $t_{ann} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$.

Величина ФМ-составляющей при T_C , определенная по абсолютному значению удельной по объе-

му магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}(T)$, немонотонно уменьшается в соответствии с рядом $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ от 96% до 70%, 68%, 35% и 37% для $t_{ann} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ и от 93% до 66%, 72%, 47% и 46% для $t_{ann} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$. Аналогичный характер уменьшения процентного содержания ФМ-фазы от 79% до 36%, 45%, 29% и 39% ($t_{ann} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$) и от 78% до 36%, 48%, 52% и 46% ($t_{ann} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$) наблюдается также при температуре $T = 77\text{ K}$. Такое увеличение магнитной неоднородности ΔT_C и уменьшение содержания ФМ-фазы вызваны ослаблением анионными вакансиями двойного обмена $3d^4(\text{Mn}^{3+})-2p^6(\text{O}^{2-})-3d^3(\text{Mn}^{4+})-V^{(a)}-3d^4(\text{Mn}^{3+})$ при увеличении концентрации $V^{(a)}$ (см. табл. 2), что еще раз подтверждает вывод о сильном влиянии дефектности структуры на магнитные и магнитотранспортные свойства РЗ-манганитов.

Отдельный интерес представляют измеренные при температуре $T = 77\text{ K}$ полевые зависимости

магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}(H)$ керамики $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ (см. рис. 5). Для составов с $\text{Ln} = \text{La}$ характерен аномальный магнитный гистерезис, обусловленный появлением максимума на кривых восприимчивости до изменения направления магнитного поля H . Такой аномальный ход полевых зависимостей восприимчивости и ее абсолютные значения свидетельствуют не только о магнитном фазовом расслоении [36], при котором наблюдается сосуществование ФМ-, АФМ- и ПМ-областей, но и о наличии обменных взаимодействий между ФМ- и АФМ-фазами, причем АФМ-фаза должна иметь ярко выраженный двумерный характер [37, 38]. Полевые зависимости намагниченности $M(H)$, полученные методом численного интегрирования из определения

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

подтвердили предположение о наличии отрицательной остаточной намагниченности, которая компенсируется положительным значением H до изменения его направления [20].

Появление такого аномального гистерезиса магнитных свойств, который ранее наблюдался в кобальтитах [39, 40], ферритах [41] и манганитах [20, 42], вызвано влиянием однонаправленной (односторонней) обменной анизотропии [43], возникающей на границе матричной ФМ-структуры $\text{Mn}_B^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}_B^{3+}$ и связанного с ней обменными взаимодействиями (только с одной стороны) плоскостного АФМ-кластера $\text{Mn}_B^{4+}\text{-V}^{(a)}\text{-Mn}_A^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}_B^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}_B^{3+}$. В современной научной литературе такой вид анизотропии имеет название «exchange bias» [39, 44].

Появление анионных вакансий $V^{(a)}$ на границе кластера $\text{Mn}_B^{4+}\text{-V}^{(a)}\text{-Mn}_A^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}_B^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}_B^{3+}$ придает ему плоскостной характер в результате обрыва вакансиями обменных взаимодействий. Вывод о наличии наноструктурной плоскостной кластеризации в манганитах со сверхстехиометрическим марганцем подтверждается результатами рентгенографических исследований, выполненных с применением методики Китайгородского, и анализом фазовой принадлежности диффузных отражений [21]. Размер таких плоскостных кластеров составляет 100–250 Å при соотношении 10/3 линейного размера кластера к его толщине [21], их магнетизм проявляется при температурах $T \leq 45$ К в виде ФМ-упорядочения ионов Mn_A^{2+} [45]. Выше температуры 45 К при $T \approx 77$ К ионы Mn_A^{2+} в результате 90-градусных обменных

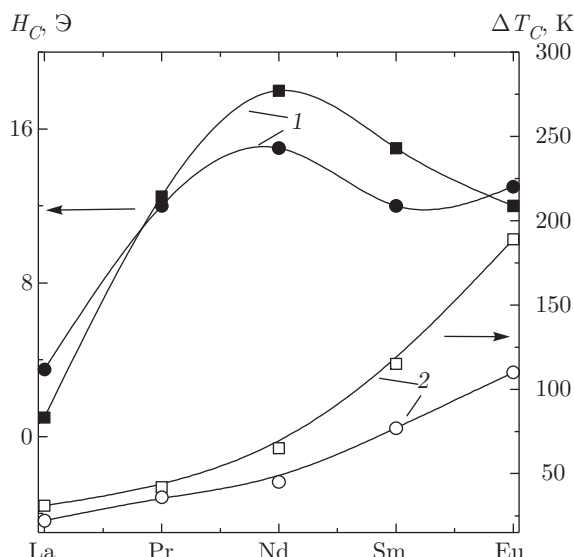


Рис. 6. Изменения коэрцитивной силы H_C (1) и магнитной неоднородности ΔT_C (2) в зависимости от вида А-катиона замещения в керамике $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), спеченной при $t_{ann} = 1200$ °С (■, □) и $t_{ann} = 1400$ °С (●, ○)

АФМ-взаимодействий через кислород [46] с ионами марганца Mn_B^{3+} и Mn_B^{4+} , находящимися в матричной ФМ-структуре в состоянии переменной валентности, вносят отрицательный вклад в суммарную намагниченность образцов. Пиннинг магнитного момента кластеризованного марганца Mn_A^{2+} на точечных дефектах $V^{(a)}$ (усиление анизотропии) и АФМ-характер 90-градусных обменных взаимодействий $\text{Mn}_A^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}_B^{(3,4)+}$ объясняют появление отрицательной намагниченности на ее полевых зависимостях в малых полях H [44, 47].

Отсутствие аномального магнитного гистерезиса в манганитах $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ с $\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ обусловлено отсутствием наноструктурной плоскостной кластеризации. В таких сильнодефектных структурах сверхстехиометрический марганец полностью растворяется в B -позициях матричной структуры без образования кластеризованного Mn_A^{2+} (см. табл. 2).

Заслуживают внимания изменения величины коэрцитивной силы H_C в зависимости от вида РЗ-катиона Ln (см. рис. 6). Малые значения коэрцитивности означают, что все составы $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ относятся к магнитомягким магнетикам, в которых поле H_C слабо и немонотонно увеличивается от $H_C = 1$ Э и $H_C = 3.5$ Э ($\text{Ln} = \text{La}$) до 12.5 Э и 12 Э ($\text{Ln} = \text{Pr}$), 18 Э и 15 Э ($\text{Ln} = \text{Nd}$), 15 Э и 12 Э ($\text{Ln} = \text{Sm}$), 12 Э и

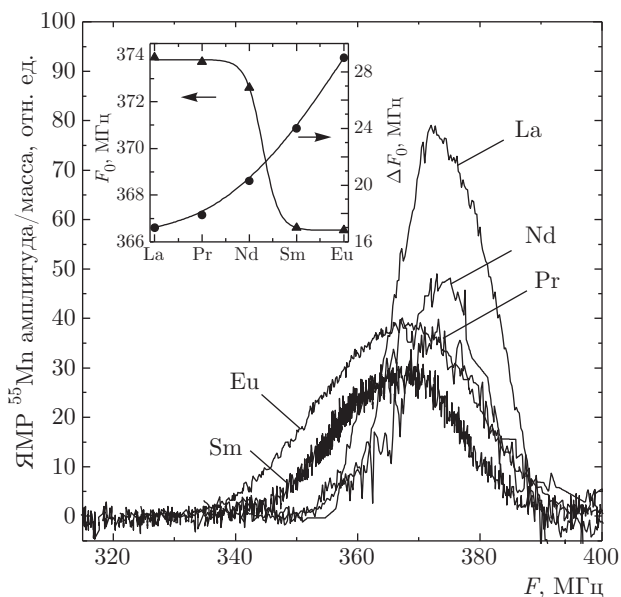


Рис. 7. Спектры ЯМР ^{55}Mn керамики $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ с $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ($t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$) при $T = 77\text{ K}$. На вставке показаны изменения основной резонансной частоты F_0 ЯМР-спектра и его ширины ΔF_0 на полувысоте

13 Э ($\text{Ln} = \text{Eu}$) соответственно для $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$. Такое увеличение H_C связано с увеличением магнитной неоднородности ΔT_C (см. рис. 6) в результате повышения дефектности перовскитовой структуры (см. табл. 2), что способствует росту числа центров пиннинга на точечных и плоскостных дефектах в реальной структуре РЗ-манганитов.

Важную информацию о магнитном и валентном состояниях ионов Mn дают спектры ЯМР ^{55}Mn . Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn при $T = 77\text{ K}$ керамических образцов $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) с $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ (см. рис. 7) свидетельствуют о высокочастотном электронном двойном обмене $\text{Mn}^{3+}(3d^4) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(2p^6) \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}(3d^3)$ и неоднородности окружения марганца другими ионами и вакансиями. Немонотонное уменьшение нормированной на массу образцов амплитуды ЯМР-сигнала в соответствии с рядом $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ от 79% до 36%, 45%, 29% и 39% связано с немонотонным уменьшением числа ФМ-центров, что коррелирует с процентным содержанием ФМ-фазы при температуре $T = 77\text{ K}$, определенным из температурных зависимостей $4\pi N\chi_{\text{ac}}(T)$ (см. рис. 4). Уменьшение основной резонансной частоты F_0 от 373.9 МГц до 373.5 МГц, 372.6 МГц, 366.6 МГц и

366.5 МГц (см. табл. 3 и вставку на рис. 7) свидетельствует об увеличении усредненной валентности марганца, что еще раз подтверждает влияние дефектности структуры на валентное состояние ионов Mn. Увеличение ширины ΔF_0 спектра ЯМР ^{55}Mn на его полувысоте (см. вставку на рис. 7) связано с увеличением локальной магнитной неоднородности окружения ионов марганца в связи с увеличением дефектности структуры, т.е. с увеличением числа B-катионов марганца, в ближайшем окружении которого находятся катионные $V^{(c)}$ и анионные $V^{(a)}$ вакансии [22, 48].

3.4. Магниторезистивные свойства и фазовые диаграммы

Поскольку РЗ-манганиты представляют особый интерес в связи с их МР-свойствами, на рис. 8 приведены температурные зависимости МР-эффекта в поле $H = 5\text{ кЭ}$ для всех составов $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) с $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$. Для всех образцов вблизи температур фазовых переходов T_{ms} и T_C при температуре T_P наблюдается пик МР-эффекта. Температура T_P в соответствии с рядом $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ понижается от $T_P = 363\text{ K}, 363\text{ K}$ до 333 K и $333\text{ K}, 323\text{ K}$ и $323\text{ K}, 233\text{ K}$ и $243\text{ K}, 173\text{ K}$ и 189 K соответственно для $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$. Величина МР-эффекта при T_P увеличивается от 3% и 2.6% ($\text{Ln} = \text{La}$) до 4.1% и 4.8% ($\text{Ln} = \text{Pr}$), 5.5% и 4.6% ($\text{Ln} = \text{Nd}$), 8.7% и 10.9% ($\text{Ln} = \text{Sm}$), 15.8% и 17.2% ($\text{Ln} = \text{Eu}$). На температурных зависимостях $MR(T)$, помимо МР-эффекта при T_P , который обусловлен рассеянием спин-поляризованного зарядового транспорта на внутрикристаллитных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры, в низкотемпературной области $T \sim 100\text{ K}$ наблюдается другой тип МР-эффекта, обусловленный процессами туннелирования через мезоструктурные межкристаллитные границы [30, 49]. Величина туннельного МР-эффекта при $T = 77\text{ K}$ немонотонно увеличивается от 15.2% и 13.5% ($\text{Ln} = \text{La}$) до 12.5% и 11.1% ($\text{Ln} = \text{Pr}$), 13.2% и 11.7% ($\text{Ln} = \text{Nd}$), 15.3% и 12.2% ($\text{Ln} = \text{Sm}$), 16.4% и 17.3% ($\text{Ln} = \text{Eu}$) для керамики $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$, спеченной соответственно при $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$.

Вклады от туннельного и объемного механизмов магнитосопротивления разделялись с учетом различного хода их температурных зависимостей $MR(T)$. В фазово-расслоенных манганитах в небольших магнитных полях ниже T_C туннельное

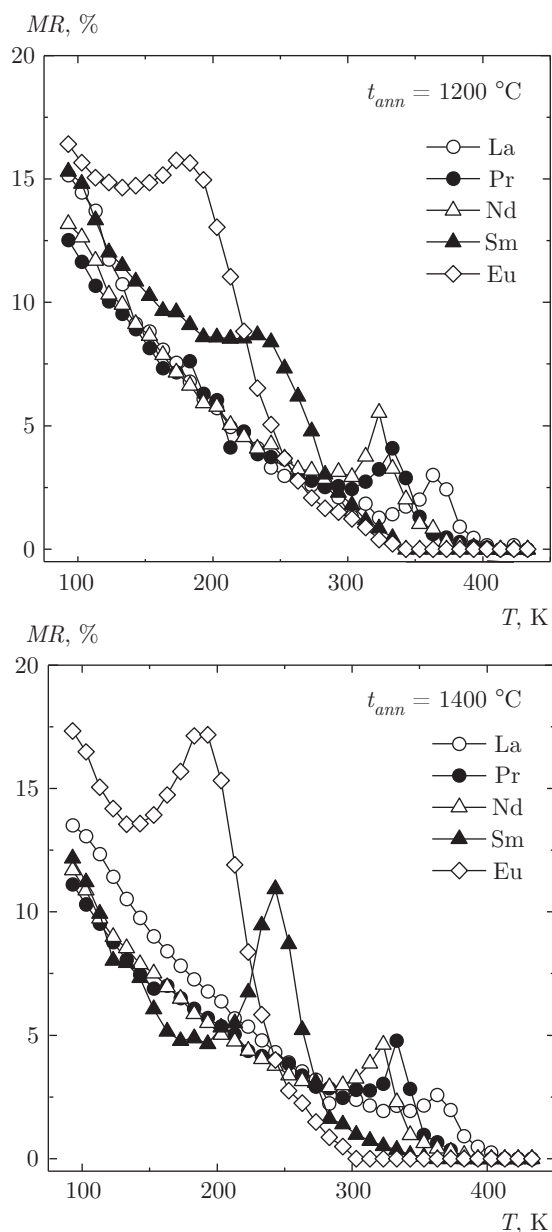


Рис. 8. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта керамики $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), спеченной при $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$

магнитосопротивление с уменьшением температуры увеличивается пропорционально $1/T^2$ [49]. В монокристаллах или тонких пленках, в которых отсутствует доменная структура, зависимость $MR(T)$ имеет максимум вблизи температуры T_C , причем по мере удаления от T_C , как в сторону низких, так и в сторону высоких температур, $MR(T) \rightarrow 0$ [50]. Экспериментальный ход зависимости $MR(T)$ (см. рис. 8) свидетельствует о долевым вкладе обоих

механизмов в магнитосопротивление исследованной керамики.

При сопоставительном анализе МР-свойств и данных СЭМ-анализа была установлена корреляция между величиной МР-эффекта туннельного типа и размером кристаллитов. На рис. 9 приведена микроструктура $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) образцов, спеченных при $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$, из нее видно, что размер кристаллитов D увеличивается с увеличением порядкового номера Ln и температуры спекания t_{ann} . Так, для составов с $\text{Ln} = \text{La}$ размер кристаллитов $D \approx 1.8$ мкм и $D \approx 3$ мкм соответственно для $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$. Для составов с $\text{Ln} = \text{Nd}$ и Sm размер кристаллитов увеличивается до $D \approx 5.6$ мкм и $D \approx 6.5$ мкм соответственно для $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$, и увеличение t_{ann} практически не влияет на размер D . С увеличением размера D связано уменьшение протяженности межкристаллитных зон, что вызывает уменьшение МР-эффекта туннельного типа от 15.2%–13.5% ($\text{Ln} = \text{La}$) до 13.2% для Nd и 12.2% для Sm (см. рис. 8).

Обобщающим результатом, устанавливающим взаимосвязь между составом, структурой и ее дефектностью, фазовыми переходами и свойствами РЗ-манганитов, является построенная фазовая диаграмма «состав–дефектность структуры–свойства» (см. рис. 10). Из анализа фазовой диаграммы следует, что с увеличением порядкового номера и уменьшением ионного радиуса редкоземельного А-катиона замещения Ln наблюдается увеличение дефектности структуры $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$. Увеличение дефектности приводит к понижению температур фазовых переходов T_C и T_{ms} и температуры появления ферромагнитных корреляций T_C^{onset} , к уширению температурного диапазона магнитного фазового расслоения ΔT_C и к увеличению МР-эффекта при T_p .

В температурном диапазоне $\Delta T_C = [T_C, T_C^{\text{onset}}]$ наблюдается мезоскопическое фазовое расслоение на сосуществующие ФМ-области с металлическим типом проводимости и АФМ- или ПМ-участки с полупроводниковым типом проводимости. При понижении температуры от T_C^{onset} до T_C доля ФМ-фазы увеличивается, а доля АФМ- или ПМ-фаз уменьшается. Одновременно с понижением температуры происходят уменьшение сопротивления внутри ФМ-фазы и его повышение в АФМ- или ПМ-участках так, что при температуре T_{ms} на экспериментальных зависимостях $\rho(T)$ возникает фазовый переход металл–полупроводник с изменением харак-

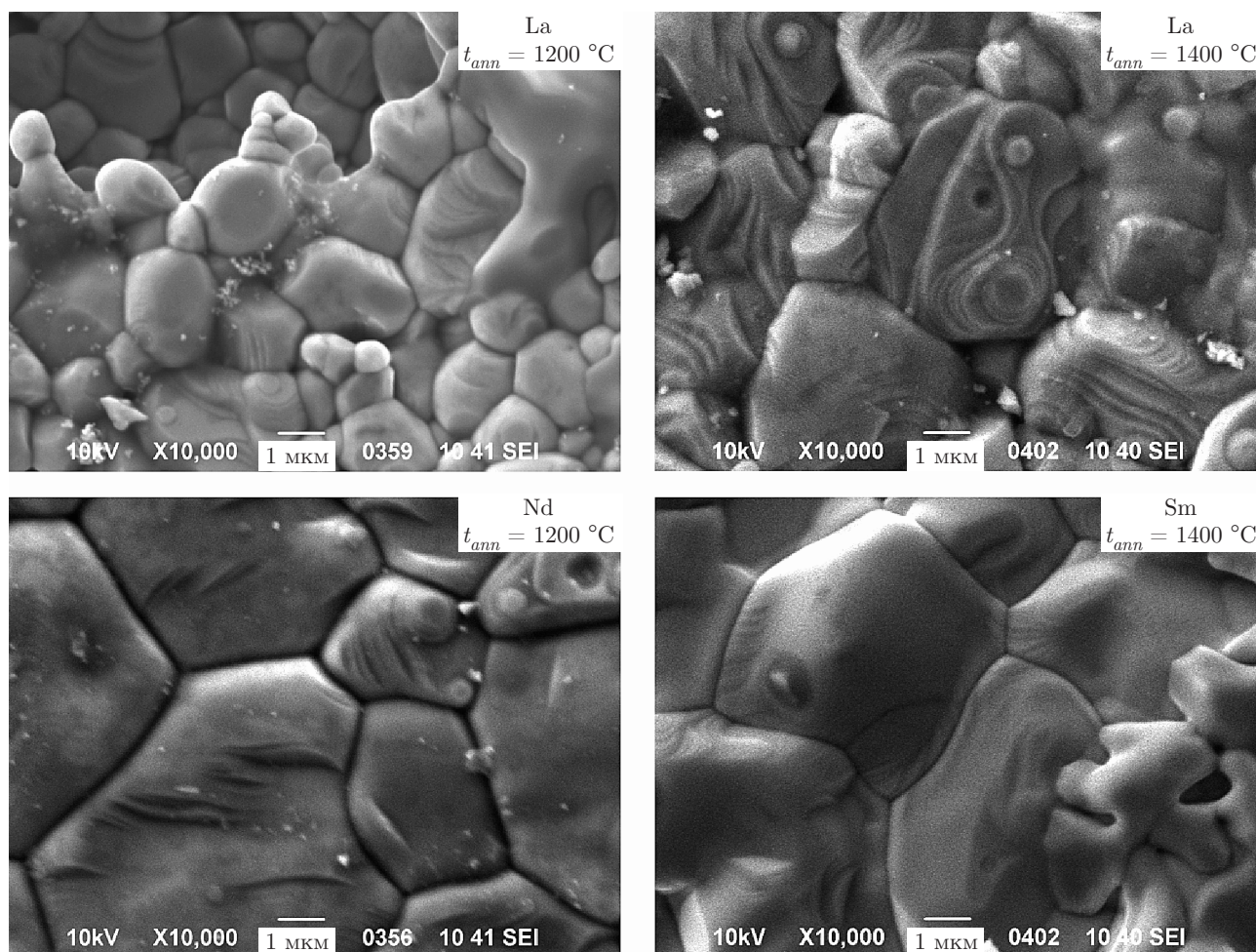


Рис. 9. Микроструктура керамики $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$), спеченной при $t_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400^\circ\text{C}$

тера проводимости от его полупроводникового типа к металлическому. В таких системах спонтанно возникающее фазовое расслоение из-за наличия в нем конкурирующих типов магнитного упорядочения, обладающих различными проводящими свойствами, является причиной существенного изменения свойств таких систем, например, появления магнитосопротивления, при относительно слабых внешних воздействиях, например, при наложении магнитного поля [36].

Необходимо отметить, что увеличение дефектности структуры связано с уменьшением среднего радиуса A -катиона при изовалентных замещениях A -катиона. В результате наличия в структуре марганитов B -катионов марганца, находящихся в состоянии переменной валентности $[\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}]_B$, электронейтральность элементарной ячейки с появлением катионных вакансий $V_A^{(c)}$ в A -позициях компенсируется повышением усредненной валентно-

сти марганца. С увеличением валентности марганца связано уменьшение длины металл-кислородных связей, что приводит к более плотной упаковке октаэдрических комплексов марганца вокруг редкоземельного A -катиона, приближению радиуса A -позиции к радиусу A -катиона и повышению устойчивости перовскитовой структуры. Такой механизм дефектообразования указывает на то, что дефектность является составляющей частью реальной структуры, которую необходимо учитывать при установлении основных факторов, влияющих на формирование не только структурных, но и кинетических свойств перовскитоподобных РЗ-манганитов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа результатов рентгеноструктурных, термогравиметрических, резистивных, магнитных, ЯМР ^{55}Mn , магниторезистивных

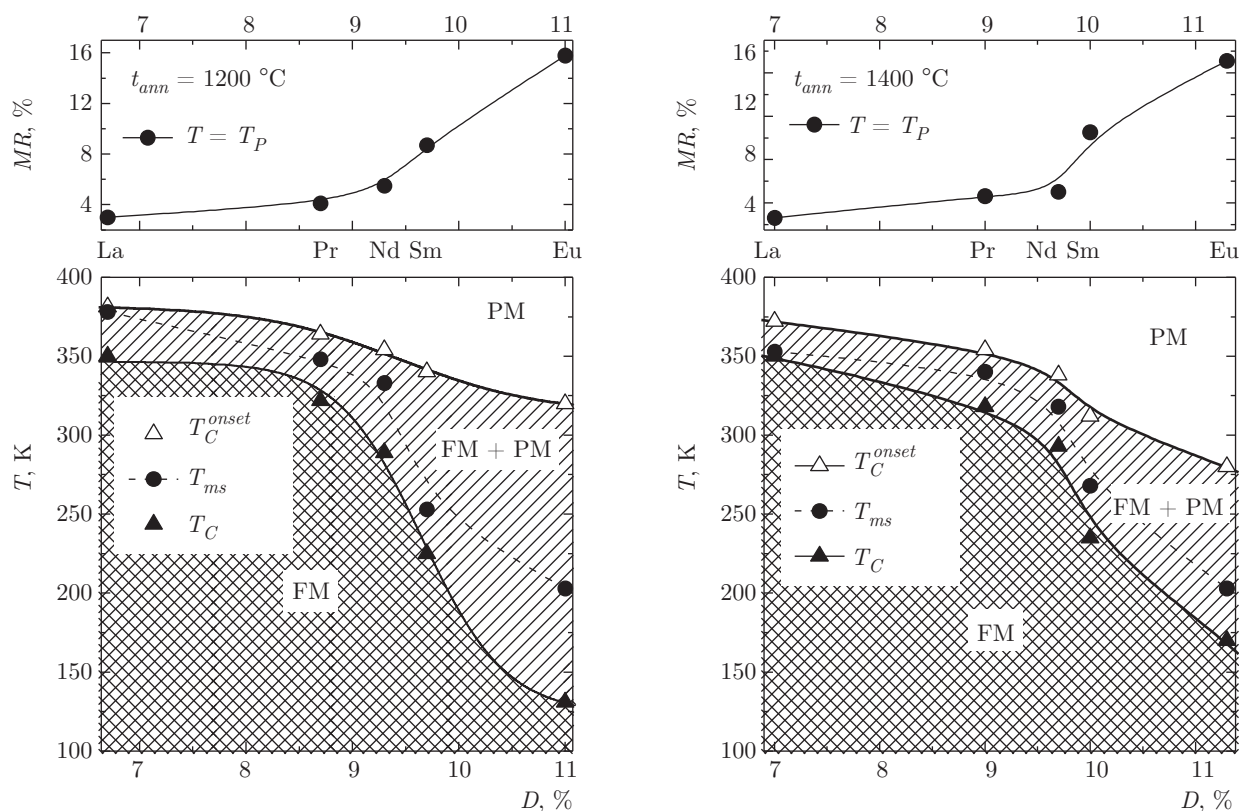


Рис. 10. Фазовая диаграмма «состав–дефектность структуры–свойства керамики» $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), спеченной при $t_{\text{ann}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ и $t_{\text{ann}} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$

и СЭМ-исследований редкоземельных манганитоперовскитов $\text{La}_{0.3}\text{Ln}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ с изовалентным замещением $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ получены результаты и сделаны следующие выводы.

Уменьшение параметра решетки a при переходе от ромбоэдрической $R\bar{3}c$ структуры для $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ к ее псевдокубическому типу для $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ вызвано уменьшением ионного радиуса А-катиона от La^{3+} ($r = 1.50\text{ \AA}$) до Eu^{3+} ($r = 1.38\text{ \AA}$). На основании установленной корреляции относительных изменений параметра $\Delta a/a$ и среднего ионного радиуса $\Delta \bar{R}/\bar{R}$ определены дефектные молярные формулы реальной перовскитовой структуры, содержащей анионные и катионные вакансии, концентрации которых повышаются в соответствии с рядом $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$.

Уменьшение температур фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} и ферромагнетик–парамагнетик T_C , а также увеличение удельного сопротивления ρ , энергии активации E_a и магнитной неоднородности ΔT_C происходят вследствие ослабления вакансиями двойного обмена $3d^4(\text{Mn}^{3+})-2p^6(\text{O}^{2-})-3d^3(\text{Mn}^{4+})-V^{(a)}-3d^4(\text{Mn}^{3+})$ в металлической ферромагнитной области и появ-

ления дополнительного активационного барьера в полупроводниковом парамагнитном диапазоне.

На полевых зависимостях магнитной восприимчивости при $T = 77\text{ K}$ обнаружен аномальный магнитный гистерезис для составов с $\text{Ln} = \text{La}$, который обусловлен однонаправленной обменной анизотропией, возникающей на границе раздела ферромагнитной матричной структуры и антиферромагнитного плоскостного кластера. Коэрцитивная сила H_C повышается в соответствии с рядом $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ в результате увеличения пиннинга на точечных дефектах реальной структуры манганитов при увеличении ее дефектности.

Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn свидетельствуют о высокочастотном электронном двойном обмене $3d^4(\text{Mn}^{3+})-2p^6(\text{O}^{2-})-3d^3(\text{Mn}^{4+})$ и неоднородности окружения марганца другими ионами и вакансиями. Уменьшение основной резонансной частоты и доли ферромагнитной фазы при увеличении порядкового номера Ln вызвано увеличением усредненной валентности марганца в результате увеличения дефектности структуры вакансионного типа.

В керамических образцах обнаружены два типа МР-эффекта. Первый тип связан с рассеянием носителей заряда на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры вблизи температур фазовых переходов T_C и T_{ms} . Второй тип МР-эффекта обусловлен процессами туннелирования через мезоструктурные межкристаллитные границы. Установлена взаимосвязь величины МР-эффекта туннельного типа с размерами кристаллитов, от которых зависит протяженность межкристаллитных зон.

Построена фазовая диаграмма, которая является обобщающим результатом сильной взаимосвязи между составом, дефектностью структуры, транспортными, магнитными и магниторезистивными свойствами редкоземельных манганитов. Фазовая диаграмма позволяет определять состав манганита с заданными магнитными и магнитотранспортными свойствами и подтверждает вывод о сильном влиянии дефектности структуры на формирование свойств редкоземельных манганитов со структурой перовскита.

Данная работа содержит результаты исследований, полученных при частичной финансовой поддержке Государственным Фондом Фундаментальных Исследований Украины в соответствии с конкурсным проектом Ф71/61-2016.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев, УФН **178**, 25 (2008).
2. М. Т. Варшавский, В. П. Пащенко, А. Н. Мень и др., *Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей*, Наука, Москва (1988).
3. А. В. Pashchenko, V. P. Pashchenko, V. K. Prokopenko et al., Acta Mater. **70**, 218 (2014).
4. А. В. Pashchenko, V. P. Pashchenko, V. K. Prokopenko et al., J. Magn. Magn. Mater. **416**, 457 (2016).
5. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
6. E. L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
7. M. B. Salamon and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
8. В. П. Пащенко, Н. И. Носанов, А. А. Шемяков, Патент UA № 45153. Бюл. 9 (2005).
9. S. Khizroev, Y. Hijazi, R. Chomko et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 042502-1 (2005).
10. F. Yang, L. Méchin, J.-M. Routoure et al., J. Appl. Phys. **99**, 024903-1 (2006).
11. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, УФН **171**, 121 (2001).
12. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
13. J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1953 (1998).
14. J. P. Zhou, J. T. McDevitt, J. S. Zhou et al., Appl. Phys. Lett. **75**, 8 (1999).
15. N. V. Khiem, L. V. Bau, L. H. Son et al., J. Magn. Magn. Mater. **262**, 490 (2003).
16. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu et al., Phys. Rev. B **60**, 12191 (1999).
17. I. O. Troyanchuk, N. V. Samsonenko, N. V. Kasper et al., Phys. Sol. St. A **160**, 195 (1997).
18. R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
19. А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, Ю. Ф. Ревенко и др., Металлоф. новейшие технол. **32**, 487 (2010).
20. А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др., ФТТ **54**, 720 (2012).
21. З. А. Самойленко, Н. Н. Ивахненко, А. В. Пащенко и др., Неорг. матер. **47**, 1122 (2011).
22. А. В. Pashchenko, V. P. Pashchenko, Yu. F. Revenko et al., J. Magn. Magn. Mater. **369**, 122 (2014).
23. В. А. Турченко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др., Порошковая металлургия **9/10**, 35 (2006).
24. A. F. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York (1980).
25. Chi Eun-Ok, Kwon Young-Uk, and Hwi Hur Nam, Bull. Korean Chem. Soc. **21**, 259 (2000).
26. А. Ферт, УФН **178**, 1336 (2008).
27. J. S. Huebner and M. Sato, Amer. Mineralogist **55**, 934 (1970).
28. А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, А. А. Шемяков и др., ФТТ **50**, 1257 (2008).
29. А. В. Пащенко, А. А. Шемяков, В. П. Пащенко и др., ФТТ **51**, 1127 (2009).
30. А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, А. Г. Сильчева и др., ФТТ **53**, 289 (2011).
31. В. С. Урусов, *Теоретическая кристаллохимия*, Изд-во МГУ, Москва (1987).

32. А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др., ФТТ **55**, 440 (2013).
33. J. Hejtmánek, E. Šantavá, K. Knížek et al., Phys. Rev. B **82**, 165107-1 (2010).
34. Donald S. McClure, and Zoltan Kiss, J. Chem. Phys. **39**, 3251 (1963).
35. N. F. Mott, Adv. Phys. **50**, 865 (2001).
36. В. Н. Криворучко, ФНТ **40**, 756 (2014).
37. K. Takahashi, H. Kurokawa, and H. Fujimori, Appl. Phys. Lett. **63**, 1585 (1993).
38. В. В. Добровицкий, А. К. Звездин, А. Ф. Попков, УФН **166**, 439 (1996).
39. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. **102**, 1413 (1956).
40. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Реальные кристаллы с магнитным порядком*, Наукова думка, Киев (1978).
41. К. П. Белов, УФН **169**, 797 (1999).
42. В. Т. Довгий, А. И. Линник, В. П. Пащенко и др., ФНТ **29**, 380 (2003).
43. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971), с. 1032.
44. H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 017203-1 (2003).
45. В. П. Пащенко, А. А. Шемяков, М. М. Савоста и др., ФНТ **29**, 1200 (2003).
46. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968).
47. К. А. Звездин, ФТТ **42**, 116 (2000).
48. А. В. Пащенко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко и др., ФТТ **56**, 921 (2014).
49. А. О. Sboychakov, A. L. Rakhmanov, K. I. Kugel et al., J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 296 (2003).
50. В. П. Пащенко, G. Kakazei, А. А. Шемяков и др., ФНТ **30**, 403 (2004).