

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 1. С. 52—63.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-1-52-63

УДК 621.315

Кислородная нестехиометрия и магнитные свойства легированных манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$

© 2022 г. Н. А. Каланда¹✉, М. В. Ярмолич¹, А. Л. Гурский², А. В. Петров¹,
А. Л. Желудкевич¹, О. В. Игнатенко¹, М. Сердечнова³

¹ Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Республика Беларусь

³ Helmholtz–Zentrum Hereon, 1 Max–Planck–Straße, Geesthacht 21502, Germany

✉ Автор для переписки: kalanda@physics.by

Аннотация. В работе рассматривали получение твердых растворов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ с различным содержанием кислорода методом твердофазных реакций. На основании исследования динамики изменения кислородного индекса ($3 - \delta$) в ходе нагревания образцов, установлено образование напряженного состояния в их зернах в результате отжига. Это приводит к уменьшению подвижности кислородных вакансий в процессе восстановления катионов по схеме $\text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ и объясняет уменьшение количества выделившегося кислорода при увеличении δ и скорости нагрева образцов. При изучении магнитных свойств полученных образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ обнаружено, что температурные зависимости намагниченности подчиняются закону Кюри–Вейсса и по мере возрастания дефицита кислорода температура Кюри для твердых растворов уменьшается. Установлено, что в низкотемпературной области зависимости $M(T)$, измеренной в режиме охлаждения без поля (ZFC–режиме) при $T < T_B$, частицы находятся в замороженном ферромагнитном состоянии. Наличие ферромагнетизма при $T > T_B$ приводит к магнитоупорядоченному состоянию, при котором результирующий магнитный момент частицы магнетика подвержен влиянию тепловых флуктуаций. При рассмотрении температурных значений намагниченности образцов лантан–стронциевых манганитов, обнаружено, что с ростом температуры в низкотемпературной области происходит нарушение магнитного упорядочения из–за возбуждения магнонов с квадратичной зависимостью энергии от волнового вектора, число которых растет пропорционально $T^{3/2}$, что приводит к уменьшению намагниченности манганита. Наблюдаемая температурная зависимость намагниченности, измеренная в режиме охлаждения во внешнем поле (FC–режиме) была аппроксимирована с учетом квадратичного и неквадратичного закона дисперсии спектра магнонов.

Ключевые слова: легированные манганиты, кислородная нестехиометрия, температурная зависимость намагниченности, температура Кюри, константа Блоха, константа обменного взаимодействия

Благодарность: Коллектив авторов выражает благодарность за поддержку работы в рамках проекта Европейского Союза H2020–MSCA–RISE–2018–823942 – FUNCOAT и в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № F21ISR–0004.

Для цитирования: Каланда Н.А., Ярмолич М.В., Гурский А.Л., Петров А.В., Желудкевич А.Л., Игнатенко О.В., Сердечнова М. Кислородная нестехиометрия и магнитные свойства легированных манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2022; 25(1): 52–63. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-52-63>

Oxygen nonstoichiometry and magnetic properties of doped manganites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

N. A. Kalanda¹✉, M. V. Yarmolich¹, A. L. Gurskii²,
A. V. Petrov¹, A. L. Zhaludkevich¹, O. V. Ignatenko¹, M. Serdechnova³

¹ *Scientific–Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus,
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus*

² *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Brovka Str., Minsk 220013, Belarus*

³ *Helmholtz–Zentrum Hereon, 1 Max–Planck–Straße, Geesthacht 21502, Germany*

✉ Corresponding author: kalanda@physics.by

Abstract. In this work, solid solutions of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ with different oxygen content were obtained by the solid–phase reactions technique. Based on the investigation of the dynamics of changes in the oxygen index ($3 - \delta$) during heating of the samples, the formation of a stressed state in their grains as a result of annealing was established. This results in a decrease in the mobility of oxygen vacancies during the reduction of cations according to the $\text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ scheme and explains the decrease of released oxygen amount with an increase of δ as well as the heating rate of the samples. When studying the magnetic properties of the obtained samples, it was found that the temperature dependence of the magnetization obeys the Curie–Weiss law and as the oxygen deficiency increases, the Curie temperature for solid solutions decreases. It was found that the particles are in a frozen ferromagnetic state when measured in the low–temperature region of the $M(T)$ dependence in “zero–field mode” at $T < T_B$. The presence of ferromagnetism at $T > T_B$ leads to a magnetically ordered state, in which the resulting magnetic moment of the magnetic particle is influenced by thermal fluctuations. When considering the temperature values of the magnetization of lanthanum–strontium manganite samples, it was found that with an increase of temperature in the low–temperature region, magnetic ordering is disturbed due to the excitation of magnons with a quadratic dependence of the energy from the wave vector, the number of which increases in proportion to $T^{3/2}$. This results in a decrease in the manganite magnetization. The observed temperature dependence of the magnetization measured in the “field–cooling mode” was approximated taking into account the quadratic and non–quadratic dispersion laws of the magnon spectrum.

Keywords: doped manganites, oxygen nonstoichiometry, temperature dependence of magnetization, Curie temperature, Bloch constant, exchange interaction constant

Acknowledgments: A support of the work in frames of the European Union project H2020–MSCA–RISE–2018–823942 – FUNCOAT and in frames of the project of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research No. F21ISR–0004 are gratefully acknowledged.

For citation: Kalanda N.A., Yarmolich M.V., Gurskii A.L., Petrov A.V., Zhaludkevich A.L., Ignatenko O.V., Serdechnova M. Oxygen nonstoichiometry and magnetic properties of doped manganites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(1): 52–63. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-52-63>

Введение

Значительный интерес к легированным манганитам $\text{La}_x\text{R}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ (где R — редкоземельный элемент), как к сильно коррелированным электронным системам, связан с существованием конкурирующих электрон–электронных и электрон–фононных взаимодействий, способствующих формированию пространственно разделенных ферромагнитных и антиферромагнитных областей [1–3]. Наличие в таких системах орбитального и зарядового упорядочения стимулирует появление гигантского магнитосопротивления, спин–поляризованного электрического транспорта и других важных на практике характеристик [4–9]. Наиболее перспективным является частично замещенный лантан–стронциевый манганит состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, который характеризуется максимальными значениями магниторезистивного эффекта вблизи фазового перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние. При частичном замещении Mn^{3+} катионами Fe^{3+} наблюдается конкуренция между обменными взаимодействиями Fe^{3+} – Mn^{3+} (антиферромагнитным) и Mn^{3+} – Mn^{4+} (ферромагнитным), что обусловлено двойным обменом Зинера [10–13]. Такому манганиту свойственна уникальная взаимосвязь между электрическими, магнитными и другими свойствами. Кроме того, он характеризуется кислородной нестехиометрией и перспективен для использования в качестве катодного материала [10–14].

В ранних исследованиях [10–15] было обнаружено, что для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ при температуре Кюри T_C возникает переход от парамагнетика к ферромагнетнику. Примерно при той же температуре происходит переход высокотемпературной «изолирующей» фазы в «металлическую». Для объяснения такого поведения был введен механизм двойного обмена Зинера [10–15], который впоследствии оказался недостаточным для объяснения большого роста сопротивления в высокотемпературной области и его резкого падения в низкотемпературной области. Высказывалось предположение, что вклад в электросопротивление могут вносить другие эффекты, возникающие в результате ян–теллеровских искажений иона Mn^{3+} (электрон–фононное, электрон–магнитное

и электрон–поляронное рассеяние свободных носителей заряда) [10–15]. При этом, преобразование в цепочке Mn^{3+} – O – Mn^{4+} с реализацией двойного обмена, может возникать за счет замещения трехвалентного марганца на трехвалентное железо [5, 10–15]. Это также интересно тем, что легирование Fe возможно в большой степени, и при этом, катион Fe имеет нескомпенсированные спины [10–15]. При частичном замещении Mn на Fe в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, наблюдается значительное изменение плотности состояний вблизи уровня Ферми и снижении значений T_C , как за счет антиферромагнитного взаимодействия между ионами Fe^{3+} и Mn^{3+} , так и эффекта катионного разупорядочения в позиции Mn.

Известно, что в манганитах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ величина δ не может быть больше 3, поскольку при $\delta > 3$ структура перовскита неустойчива и попытки получения составов с $\delta > 3$ приводят к появлению вакансий в марганцевой и редкоземельной подрешетках [16–26]. При этом физико–химические свойства манганита состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ в значительной степени зависят от кислородной нестехиометрии, влияющей на степень окисления марганца (Mn^{4+} и Mn^{3+} с электронными конфигурациями $t_{2g}^3e_g^1$ ($S = 2$) и $t_{2g}^3e_g^0$ ($S = 3/2$), соответственно) и электронного обмена между Mn^{3+} и Mn^{4+} [16–26]. Искажения кристаллической решетки, обусловленные дефектностью в анионной подрешетке, влияют на связи и пространственное расположение цепочек Mn^{4+} – O – Mn^{3+} , изменяя величину обменного взаимодействия, зависящего как от перекрытия электронных орбиталей, так и от угла связей между ними. В этом случае, при изменении величин недостатка кислорода δ и катионов Mn происходит изменение знака обменной константы $J_{n,n+p}$, входящей в гамильтониан гейзенберговского вида:

$$H_{cx} = \frac{1}{2} \sum_{n,p} J_{n,n+p} S_n S_{n+p},$$

где спины S_n и S_{n+p} катионов n и $n+p$ расположены в ближайших соседних узлах. При этом величина константы $J_{n,n+p}$ определяется сверхобменным взаимодействием через p_σ - и p_π -состояния анионов O^{2-} [16–26].

Для целенаправленной оптимизации производства $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ с заданными

ми магнитными свойствами важно установить взаимосвязь между макроскопическими и микроскопическими параметрами материала, при которых намагниченность насыщения и общий ход температурной зависимости определяются микроскопическими параметрами: константой Блоха (B_T) и обменным взаимодействием (A). Основным моментом при расчете вышеперечисленных параметров, являющихся ключевыми характеристиками и определяющих прикладные свойства магнетика, становится допущение, что оси легкого намагничивания в зернах $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ ориентированы случайным образом. Кроме того, в ансамбле полидисперсных частиц имеется разброс по размерам, что влияет на неконтролируемость и невоспроизводимость их свойств. Несмотря на то, что магнитные свойства $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ достаточно широко изучены, тем не менее, на сегодняшний день нет полной ясности в их понимании. До сих пор не установлено, каким образом кислородная нестехиометрия в образцах $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ оказывает влияние на их магнитные характеристики. В связи с этим, исследование десорбции кислорода и магнитных свойств позволит проконтролировать условия оптимального насыщения и равномерного распределения кислорода в анионной подрешетке и получить воспроизводимые магнитные характеристики, необходимые для увеличения ресурса эксплуатации сенсорных устройств на их основе.

Образцы и методы исследования

При приготовлении твердых растворов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ использовали оксиды металлов La_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 и карбонат стронция SrCO_3 марки «ОСЧ». Термическую обработку образцов осуществляли в резистивных термоустановках. Температура в термоустановках поддерживалась с помощью высокоточного регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt—Pt/Rh(10%)—термопарой с точностью $\pm 0,5$ К. Для удаления кристаллизационной влаги исходные химические соединения выдерживали в термоустановке в течение 10 ч при температуре 1120 К. Стехиометрическую смесь исходных оксидов металлов и карбоната стронция перемешивали в этиловом спирте и сушили при температуре 370 К до полного испарения спирта. Предварительный отжиг проводили на воздухе при 1170 К в течение 18 ч. Для повышения гомогенизации шихты использовали вторичное измельчение. Затем порошок прессовали в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 4—5 мм под усилием 1500 кг. Синтез образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ осуществляли на воздухе при 1770 К в течение 3 ч с последующим охлаждением при выключенной термоустановке.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки определяли методом Ритвельда с использованием базы данных ICSD—PDF2 (Release 2000) и программного обеспечения PowderCell [27], FullProf [28] на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на

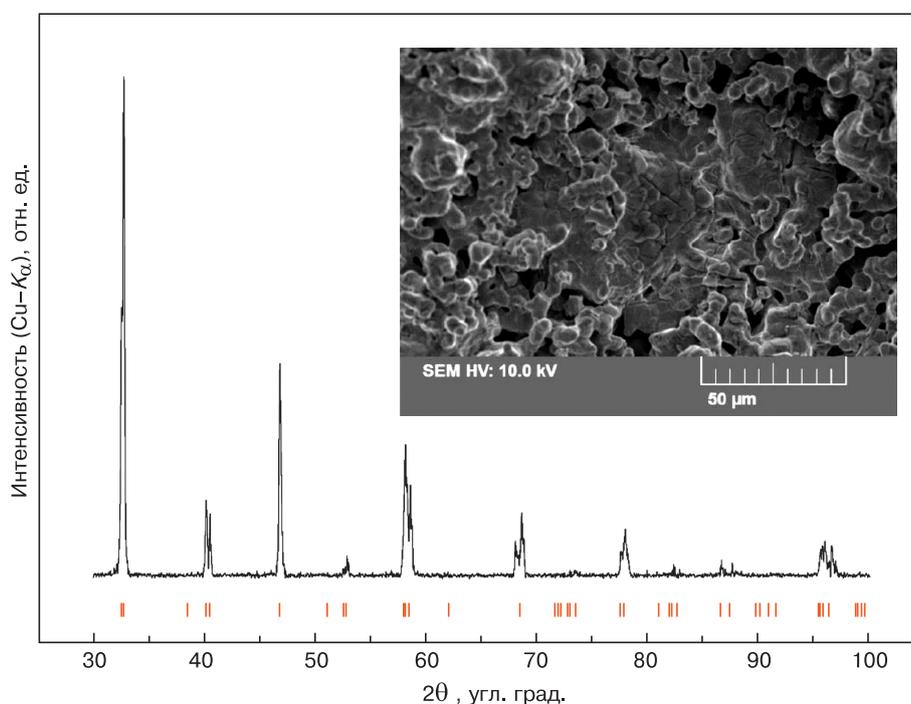


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{2,98}$, имеющего ромбоэдрическую структуру ($R\bar{3}c$)
Fig. 1. XRD pattern of the $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{2,98}$ sample with a rhombohedral structure ($R\bar{3}c$)

установке ДРОН-3 в CuK_α -излучении. Дифрактограммы снимали при комнатной температуре со скоростью 60 град/ч в диапазоне углов $\theta = 10 \div 90^\circ$. По данным рентгенофазового анализа установлен однофазный состав образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (рис. 1).

Исследование характера десорбции кислорода лантан-стронциевым манганитом, а также получения образцов с требуемым содержанием кислорода проводили методом термогравиметрического анализа (ТГА) при скорости нагрева 2,5 К/мин в потоке 1 % $\text{H}_2 + \text{Ar}$ с использованием анализатора SETARAM SetSys 16/18. Признаком достижения равновесия служило совпадение массы образца при одних и тех же температурах при повышении и понижении температуры.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились на установке Vega 3 Tescan, которая представляет собой высокопроизводительную аналитическую термоэмиссионную систему, способную работать как в высоковакуумном, так и в низковакуумном режимах. Установка оснащена термоэлектронным катодом LaB_6 с максимальным разрешением 2 нм при 30 кВ в высоковакуумном режиме и 2,5 нм при 30 кВ в низковакуумном режиме. Для проведения исследования было выбрано увеличение от $4 \times$ до $1\,000\,000 \times$.

Магнитные свойства образцов исследовали на универсальной установке Cryogenic Limited. Температурные зависимости намагниченности измеряли в двух режимах, с предварительным охлаждением от 500 до 4,2 К в магнитном поле (FC — *Field Cooling*) или без него (ZFC — *Zero-Field Cooling*) с последующим нагревом до 500 К в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл.

Результаты и их обсуждение

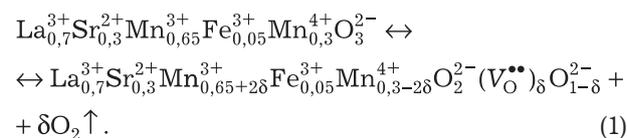
В работе исследована динамика изменения кислородного индекса $(3 - \delta)$ при нагреве образцов со скоростью 2,5 К/мин до температуры 1270 К с последующей выдержкой до установления термодинамического равновесия с газовой фазой (рис. 2).

При нагреве образца со скоростью $v = 2,5$ град/мин наблюдался первый минимум производной по времени кислородного индекса $T_1 \{ \min(d(3 - \delta)/dt)_{2,5\text{град/мин}} \} = 739$ К с плавным переходом на второй слабовыраженный минимум, который выделился в самостоятельный экстремум при $T_2 \{ \min(d(3 - \delta)/dt)_{2,5\text{град/мин}} \} = 889$ К. При увеличении скорости нагрева с 2,5 град/мин до 9 град/мин, температура первого минимума смещается в сторону более высоких температур и соответствует $T_1 \{ \min(d(3 - \delta)/dt)_{9\text{град/мин}} \} = 882$ К. При этом, наличие второго минимума не обнару-

жено, наблюдался лишь незначительный изгиб при $T_2 \{ \min(d(3 - \delta)/dt)_{9\text{град/мин}} \} = 987$ К.

При рассмотрении количества десорбированного кислорода при нагреве от 300 до 1270 К и выдержке до установления термодинамического равновесия образца с газовой фазой обнаружено, что значения $(3 - \delta)_{300 \rightarrow 1270}$ увеличивались с уменьшением скорости нагрева до $v = 2,5$ град/мин, а при $v = 9$ град/мин скорость выделения кислорода уменьшалась. Такая зависимость $(3 - \delta)_{300 \rightarrow 1270} = f(v)$, вероятнее всего, обусловлена появлением дополнительных кинетических затруднений при диффузии кислорода в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$.

Для обоснования влияния концентрации анионных вакансий на подвижность кислорода в легированном железом лантан-стронциевым манганите, рассмотрим особенности дефектообразования в нем. Анионные вакансии ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) образуются в кристаллической решетке $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ при значениях кислородного индекса $(3 - \delta)$ меньше трех, с одновременным перераспределением зарядов между катионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . С учетом соблюдения электронейтральности при восстановлении катионов лантан-стронциевого манганита, квазикимическую реакцию дефектообразования, можно записать в виде:



Из уравнения (1) видно, что с увеличением δ концентрация $[\text{Mn}^{4+}] = 0,3 - 2\delta$ уменьшается, а $[\text{Mn}^{3+}] = 0,65 + 2\delta$ увеличивается, что приводит к росту обменных взаимодействий, отвечающих за антиферромагнитные свойства.

Рассмотрим различные формы расположения кислорода в соединении $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$. Первой и наиболее реакционноспособной формой является кислород, адсорбированный поверхностью зерен, для десорбции которого образцы предварительно отжигали при 1170 К в потоке аргона в течение 2 ч. Остальные три формы: 1) решеточный кислород, связанный с трехвалентным и четырехвалентным марганцем (причем катионы Mn^{4+} вызывают возникновение двух разных форм кислорода), 2) избыточный сверхстехиометрический кислород, частично компенсирующий присутствие катионов Mn^{4+} , и 3) кислород, восстанавливающий электронейтральность при уменьшении заряда за счет введения Sr^{2+} . Кислород, связанный с катионом Fe^{3+} , в рамках настоящего исследования не рассматривался из-за его низкой концентрации. На основании изложенного можно предположить, что $T_1 (d(3 - \delta)/dt)_{2,5\text{град/мин}}$ обусловлена выделением сверхстехиометриче-

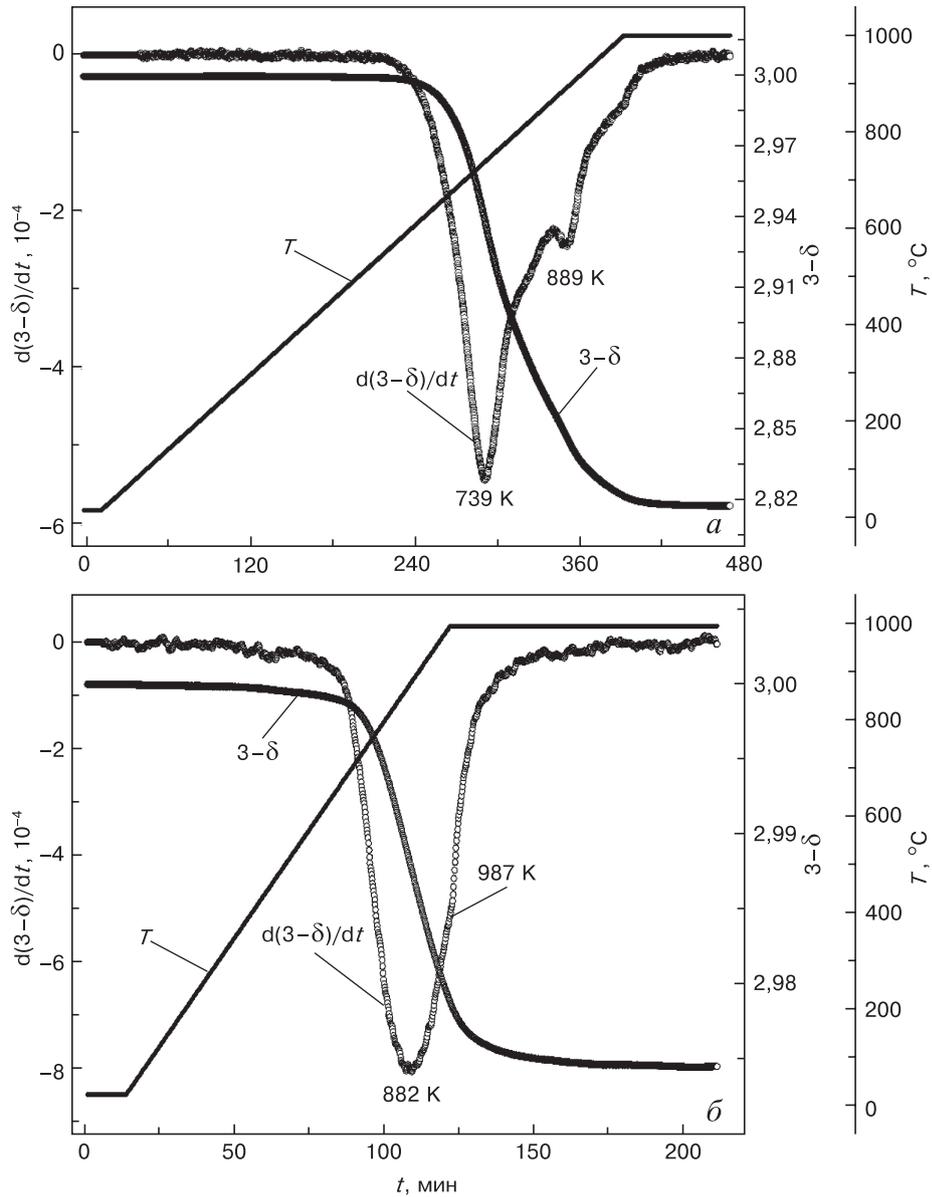


Рис. 2. Изменение величины кислородного индекса $(3 - \delta)$ и его производной $d(3 - \delta)/dt$ при термическом воздействии на образец $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ при скоростях нагрева 2,5 град/мин (а) и 9 град/мин (б) в потоке газовой смеси 1 % H_2/Ar

Fig. 2. Change in the value of the oxygen index $(3 - \delta)$ and its derivative $d(3 - \delta)/dt$ during thermal action on the sample $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ at heating rates of 2.5 deg/min (a) and 9 deg/min (b) in a gas flow of 1% H_2/Ar

ского кислорода и уменьшением концентрации $[\text{Mn}^{4+}]$. С повышением температуры наблюдается значительно более низкая $T_2(d(3 - \delta)/dt)_{2,5\text{град/мин}}$, при которой происходит разрыв связей анионов с октаэдром, в центре которого расположен $\text{Mn}^{4+}(6)$. По-видимому, это связано с тем, что сила электростатического отталкивания между анионами выше, чем в октаэдрах с $\text{Mn}^{3+}(6)$ из-за разницы катионных радиусов ($r(\text{Mn}^{3+}(6)) = 0,0645$ нм, $r(\text{Mn}^{4+}(6)) = 0,0530$ нм) [16—17]. Появление дефектов $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ способствует перераспределению электронной плотности, восстановлению катиона марганца Mn^{4+} и образованию Mn^{3+} в пентаэдрическом окружении лигандов с $r(\text{Mn}^{3+}(5)) = 0,0580$ нм. При восстановлении эффективные ионные радиусы катио-

нов марганца $r(\text{Mn}^{4+}(6)) = 0,0530$ нм, $r(\text{Mn}^{3+}(6)) = 0,0645$ нм и $r(\text{Mn}^{3+}(5)) = 0,0580$ нм существенно различаются, поэтому увеличение радиуса $[\text{Mn}^{3+}]$ в октаэдрическом и пентаэдрическом окружении лигандов приводит к увеличению мольного объема манганита в рамках существования структуры с симметрией $R\bar{3}C$, что видно из данных рентгенофазового анализа. Поскольку при десорбции кислорода наблюдается рост мольного объема манганита, то при отжиге в образцах $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ формируется напряженное состояние в зернах, что приводит к уменьшению подвижности $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ при восстановлении катионов по схеме $\text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$. В этом случае скорость десорбции кислорода определяется

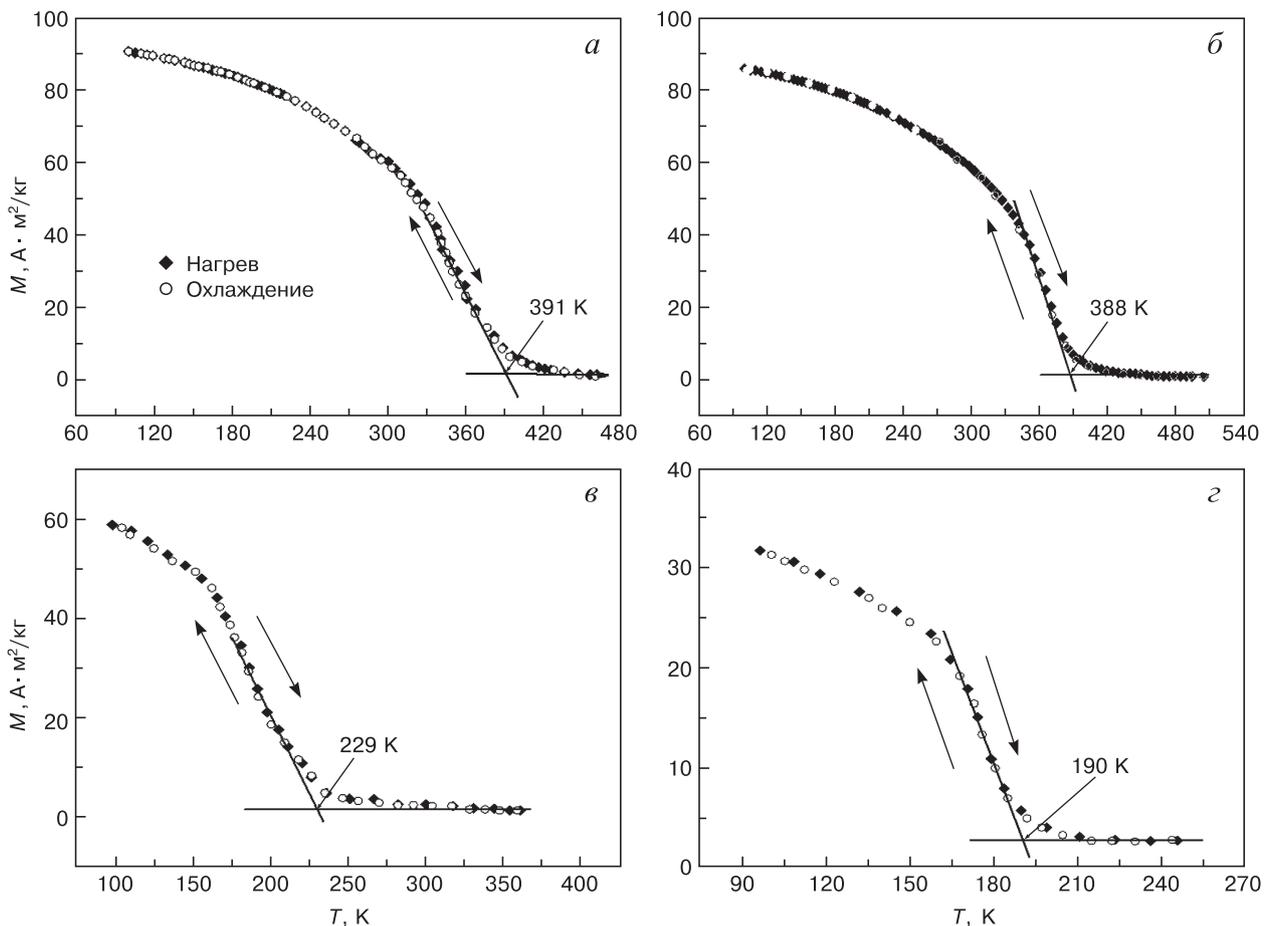


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, измеренные в магнитном поле 8,6 кЭ: а — $\delta = 0,02$; б — 0,08; в — 0,15; г — 0,18

Fig. 3. Temperature dependence of the magnetization of the compositions $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$: $\delta = 0.02$ (a), $\delta = 0.08$ (б), $\delta = 0.15$ (в), $\delta = 0.18$ (г), investigated in magnetic field 8.6 kOe

его диффузией в напряженных областях зерен. Это объясняет уменьшение количества выделившегося кислорода при увеличении δ и скорости нагрева образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 2).

Рассмотрим влияние кислородной нестехиометрии на магнитные свойства манганита. На рис. 3 показана температурная зависимость намагниченности $M(T)$ системы $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ с различным содержанием кислорода $3 - \delta$ в магнитном поле $H = 8,6$ кЭ.

Установлено, что температурная зависимость намагниченности подчиняется закону Кюри—Вейсса и значения параметров намагниченности представлены в таблице.

Из рис. 3 и 4 видно, что при низких температурах намагниченность слабо зависит от температуры. Однако с повышением температуры на кривых $M(T)$ начинается спад, который продолжается в широком интервале температур. Очевидно, что понятие о температуре Кюри T_C образцов, находящихся в изолирующем магнитодвухфазном состоянии, какими являются исследуемые составы $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, достаточно условно. Также некорректно опреде-

лять T_C по намагниченности в слабых магнитных полях, так как эта намагниченность в основном обусловлена коэффициентом размагничивания. Коэффициент размагничивания ферромагнитной фазы зависит от ее конфигурации, которая

Подгоночные коэффициенты и расчетные магнитные характеристики магнетика, полученные аппроксимацией температурной зависимости намагниченности по уравнению (2)

Fitting coefficients and calculated magnetic characteristics of a magnet obtained by approximating the temperature dependence of magnetization by Eq. (2)

δ	T_C , K	M_{T0} , A·m ² /кг	B_T , 10 ⁻⁵ K ^{-3/2}	C_T , 10 ⁻⁵ K ^{-5/2}	A , 10 ⁻¹² Дж·м ⁻¹	R^2
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$						
0,02	391	92,28	1,60	2,69	4,92	0,9998
0,08	388	86,40	3,09	6,76	3,10	0,9992
0,15	229	66,10	4,92	2,33	2,08	0,9995
0,18	190	35,34	8,92	1,97	1,14	0,9995
R^2 — коэффициент детерминации.						

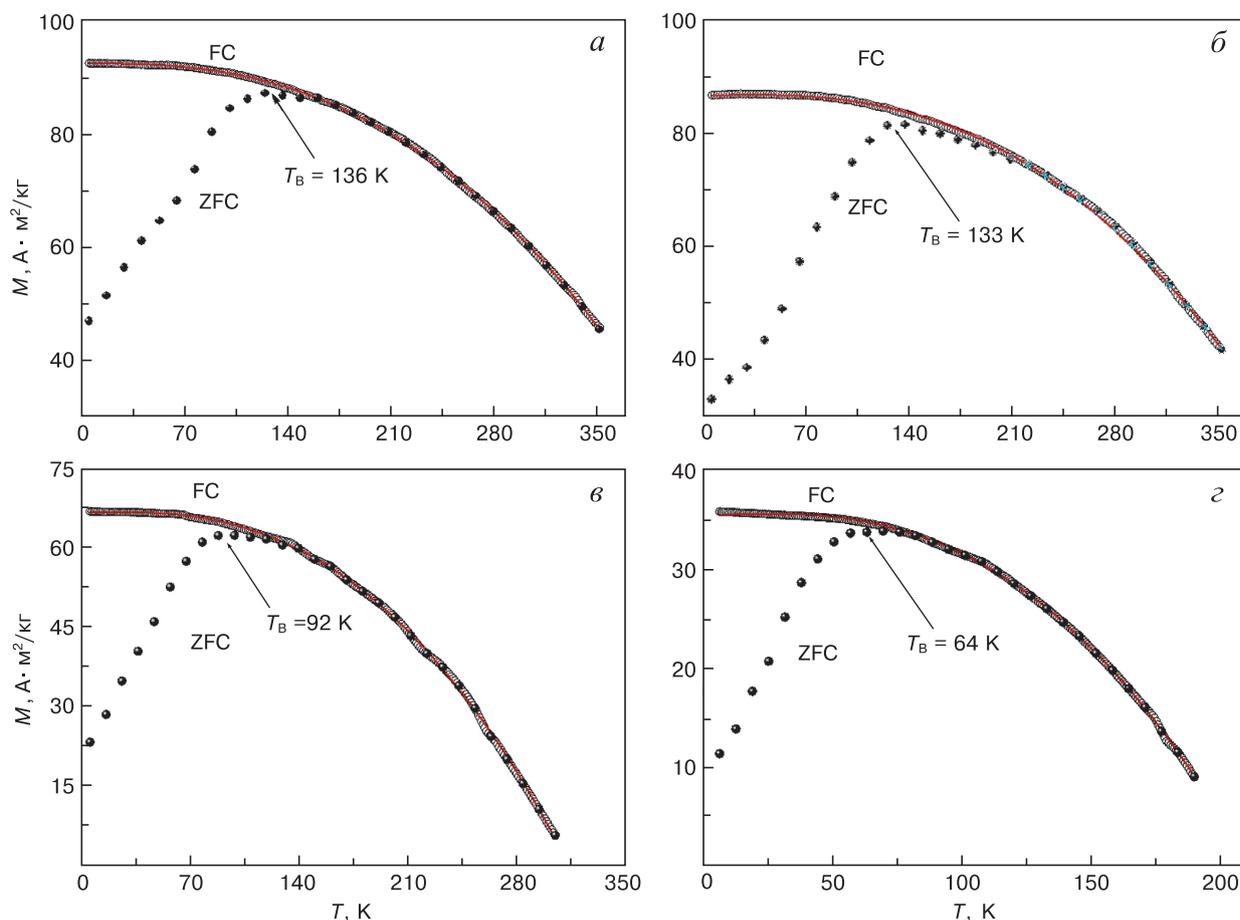


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.98}$ (а), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.92}$ (б), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$ (в), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.82}$ (г), измеренные в магнитном поле $H = 8,6$ кЭ в ZFC- и FC-режимах. Черные круги — экспериментальные данные; красные линии — аппроксимация экспериментальных данных, рассчитанных по уравнению (3)

Fig. 4. Temperature dependence of magnetization $M(T)$ for samples $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.98}$ (a), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.92}$ (б), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$ (в), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.82}$ (г), measured in a magnetic field $H = 8.6$ kOe in ZFC and FC modes, where black circles are experimental data, red line is approximation of experimental data by Eq. (3)

изменяется с температурой. Поэтому в качестве температуры Кюри используется температура, полученная путем экстраполяции наиболее крутой части кривой $M(T)$, измеренной при величине напряженности магнитного поля $H = 8,6$ кЭ, до ее пересечения с осью температур. В таблице представлены значения T_C для всех изученных образцов. Из таблицы видно, что по мере возрастания дефицита кислорода температура Кюри уменьшается. Установлено, что выше T_C существует «хвост» намагниченности, при этом различие величин намагниченности при 300 и 5 К возрастают с уменьшением кислородного индекса (см. рис. 3 и 4). Это является дополнительным свидетельством магнитной неоднородности образцов.

При рассмотрении низкотемпературной области зависимости $M(T)$, измеренной в ZFC-режиме, можно предположить, что при $T < T_B$ (где T_B — температура блокировки) частицы находятся в замороженном ферромагнитном состоянии (см. рис. 3 и 4). Наличие ферромагнетизма при $T > T_B$ приводит к магнитоупорядоченному состоянию,

при котором результирующий магнитный момент частицы магнетика подвержен влиянию тепловых флуктуаций. Показано, что с ростом дефицита кислорода значения T_B падают, что свидетельствует об усилении влияния магнитокристаллической анизотропии.

При рассмотрении температурных значений намагниченности образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, установлено, что с повышением температуры в низкотемпературной области нарушается магнитное упорядочение за счет возбуждения магнонов с квадратичной зависимостью энергии от волнового вектора $E(k) \sim k^2$, число которых растет пропорционально $T^{3/2}$, что приводит к уменьшению намагниченности манганита (см. рис. 3). В этом случае температурная зависимость намагниченности, согласно закону Блоха имеет вид:

$$M(T) = M_{T0}(1 - B_T T^{3/2}), \quad (2)$$

где M_{T0} — средняя намагниченность ферромагнитных частиц при 4,2 К; B_T — подгоночный ко-

эффицент, соответствующий постоянной Блоха. Обнаружено, что лучшая аппроксимация по закону Блоха зависимости $M(T)$, измеренной во внешнем магнитном поле 0,01 Тл, была реализована в диапазоне температур $4,2 < T < 100$ К. Повышение температуры способствует возбуждению магнов с большими значениями волнового вектора \mathbf{k} , характеризующихся неквадратичным законом дисперсии и взаимодействующих друг с другом. В связи с этим необходимо использовать поправки, учитывающие такие эффекты. В работе Ф. Дайсона [29] показано, что отклонение от закона Блоха можно описать в модели включением слагаемого $C_T T^{5/2}$:

$$M(T) = M_{T0}(1 - B_T T^{3/2} - C_T T^{5/2}), \quad (3)$$

где все коэффициенты положительны, а третье слагаемое связано с неквадратичным законом дисперсии магнного спектра.

Константу обменного взаимодействия A в образцах $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, определяли из выражения:

$$A = \frac{k_B}{8\pi} \left(\frac{g\mu_B}{M_{T0}} \right)^{-1/3} \left(\frac{2,612}{B_T} \right)^{2/3}. \quad (4)$$

где k_B — постоянная Больцмана; $g = 2,02$ — фактор Ланде; μ_B — магнетон Бора; π — постоянная Планка. Значения, полученные для магнетиков с различным содержанием кислородного индекса, представлены в таблице. Установлено, что согласно уравнению (4), константа обменного взаимодействия A в соединении $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ уменьшается с увеличением кислородной нестехиометрии.

Заключение

В рамках представленной работы наблюдается увеличение молярного объема манганита при

десорбции кислорода. Это приводит к формированию напряженного состояния в зернах соединения $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ при отжиге. В результате возникает уменьшение подвижности кислородных вакансий в процессе восстановления катионов по схеме $\text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$. В этом случае скорость десорбции кислорода определяется его диффузией в напряженных областях зерен. Это объясняет уменьшение количества выделившегося кислорода при увеличении δ и скорости нагрева образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$.

Установлено, что в низкотемпературной области зависимости $M(T)$, измеренной в ZFC-режиме при $T < T_B$, частицы находятся в замороженном ферромагнитном состоянии. Наличие ферромагнетизма при $T > T_B$ приводит к магнитоупорядоченному состоянию, при котором результирующий магнитный момент частицы магнетика подвержен влиянию тепловым флуктуациям. Установлено, что с ростом дефицита кислорода значения T_B снижаются, что свидетельствует об усилении влияния магнитокристаллической анизотропии.

Обнаружено, что наблюдаемая температурная зависимость намагниченности, измеренная в FC-режиме была аппроксимирована с учетом квадратичного и неквадратичного закона дисперсии спектра магнов. Рассчитанные значения коэффициентов Блоха и константы обменного взаимодействия указывают на их зависимость от состава магнетика.

Установлено, что константа обменного взаимодействия A в соединении $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ с ростом кислородной нестехиометрии уменьшается. Рассчитаны важные для практического применения магнитные характеристики манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, которые могут служить ориентиром при создании новых элементов памяти и датчиков магнитного поля с улучшенными магнитными характеристиками.

Библиографический список

1. Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*. 2004; 67: 1915—1994. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/11/R01>
2. Дунаевский С.М. Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного легирования (обзор). *Физика твердого тела*. 2004; 46(2): 193—211.
3. Balagurov A.M., Bushmeleva S.N., Pomjakin V.Yu., Sheptyakov D.V., Amelichev V.A., Gorbenco O.Yu., Kaul A.R., Gan'shina E.A., Perkins N.B. Magnetic structure of NaMnO_3 consistently doped with Sr and Ru. *Phys. Rev. B*. 2004; 70: 014427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014427>
4. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Jiráček Z., Savenko B.N. High pressure effects on the crystal and magnetic structure of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganites ($x = 0.5-0.56$). *J. Phys.: Condensed Matter*. 2004; 16(13): 2381—2394. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/13/017>
5. Nagaev E.L. Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors. *Physics - Uspekhi*. 1996; 39(8): 781—806. <https://doi.org/10.1070/PU1996v039n08ABEH000161>
6. Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Белоус А.Г., Товстолыткин А.И., Кравчик В.П. Синтез и свойства манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Физика твердого тела*. 2006; 48(4): 667—673.
7. McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Structure and oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2006; 177(19-25): 1737—1742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.041>

8. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, closely related to the “112” structure. *J. Solid State Chem.* 1999; 142(2): 247—260. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7934>
9. Yamazoe N., Furukawa S., Teraoka Y., Seiyama T. The effect of oxygen sorption on the crystal structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. *Chem. Lett.* 1982; 11(12): 2019—2022. <https://doi.org/10.1246/cl.1982.2019>
10. Deshmukh A.V., Patil S.I., Bhagat S.M., Sagdeo P.R., Choudhary R.J., Phase D.M. Effect of iron doping on electrical, electronic and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009; 42(18): 185410. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185410>
11. Barik S.K., Mahendiran R. Ac magnetotransport in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ at low DC magnetic fields. *Solid State Communications*. 2011; 151(24): 1986—1989. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.09.007>
12. Ritter C., Ibarra M.R., Morellon L., Blasco J., Garcia J., De Teresa J.M. Structural and magnetic properties of double perovskites $\text{AA}'\text{FeMoO}_6$ ($\text{AA}' = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$ and Ca_2). *J. Phys.: Condensed Matter*. 2000; 12(38): 8295—8308. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/38/306>
13. dos Santos-Gómez L., Leon-Reina L., Porras-Vazquez J.M., Losilla E.R., Marrero-Lopez D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*. 2013; 239: 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.005>
14. Huang Q., Li Z.W., Li J., Ong, C.K. The magnetic, electrical transport and magnetoresistance properties of epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.20$) thin films prepared by pulsed laser deposition. *J. Phys.: Condensed Matter*. 2001; 13(18): 4033—4048. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/18/312>
15. Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M., v. Doorn R.H.E., Burggraaf A.J. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*. 1993; 63—65: 816—822. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90202-E](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90202-E)
16. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *J. Solid State Chem.* 1990; 87(1): 55—63. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
17. Ульянов А.Н., Мазур А.С., Янг Д.С., Криворучко В.Н., Даниленко И.А., Константинова Т.Е., Левченко Г.Г. Локальные структурные и магнитные неоднородности в наноразмерных $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ манганитах. *Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии*. 2011; 9(1): 107—114. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2011/1/nano_vol9_iss1_p0107p0114_2011.pdf
18. Криворучко В.Н., Марченко М.А. Моделирование гистерезисных свойств наноструктурированных образцов $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$. *Физика низких температур*. 2008; 34(9): 947—955. <http://fnt.ilt.kharkov.ua/index.php/fnt/article/view/f34-0947r/6205>
19. Ziese M., Vrejoiu I., Setzer A., Lotnyk A., Hesse D. Coupled magnetic and structural transitions in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films on SrTiO_3 . *New J. Phys.* 2008; 10: 063024. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/6/063024>
20. Mizusaki J., Mori N., Takai H., Yonemura Y., Minamiue H., Tagawa H., Dokiya M., Inaba H., Naraya K., Sasamoto T., Hashimoto T. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$. *Solid State Ionics*, 2000; 129(1-4): 163—177. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00323-9)
21. Jimenes M., Martinez J.L., Herrero E., Alonso J., Prieto C., de Andres A., Vallet-Regi M., Gonzalez-Calbet J., Fernandez-Diaz M.T. Structural and magnetoresistance study of $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3\pm z}$. *Phys. B: Condensed Matter*, 1997; 234—236: 708—709. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(96\)01110-6](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(96)01110-6)
22. Aruna S.T., Muthuraman M., Patil K.C. Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$). *J. Mater. Chem.*, 1997; 7(12): 2499—2503. <https://doi.org/10.1039/A703901H>
23. De Leon-Guevara A.M., Berthet P., Berthon J., Millot F., Revcolevschi A., Anane A., Dupas C., Le Dang K., Renard J.P., Veillet P. Influence of controlled oxygen vacancies on the magnetotransport and magnetostructural phenomena in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 1997; 56(10): 6031. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.6031>
24. Veverka P., Kaman O., Knížek K., Novák P., Maryško M., Jiráček Z. Magnetic properties of rare-earth-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2016; 29(3): 035803. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/29/3/035803>
25. Mizusaki J., Tagawa H., Naraya K., Sasamoto T. Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 1991; 49: 111—118. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90076-N](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90076-N)
26. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *J. Solid State Chem.* 1990; 87(1): 55—63. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
27. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter*, 2001; 26: 12—19.
28. Kraus W. POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallography*, 1996; 29(3): 301—303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
29. Dyson F.J. Thermodynamic behavior of an ideal ferromagnet. *Phys. Rev.*, 1956; 102(5): 1230—1244. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1230>

References

1. Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*. 2004; 67: 1915—1994. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/11/R01>
2. Dunaevsky S.M. Magnetic phase diagrams of manganites in the area of their electronic doping (a Review). *Fizika Tverdogo Tela*. 2004; 46(2): 193—211. (In Russ.)
3. Balagurov A.M., Bushmeleva S.N., Pomjaku-shin V.Yu., Sheptyakov D.V., Amelichev V.A., Gorbenco O.Yu., Kaul A.R., Gan'shina E.A., Perkins N.B. Magnetic structure of NaMnO_3 consistently doped with Sr and Ru. *Phys. Rev. B*. 2004; 70: 014427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014427>

4. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Jiráček Z., Savenko B.N. High pressure effects on the crystal and magnetic structure of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganites ($x = 0.5-0.56$). *J. Phys.: Condensed Matter*. 2004; 16(13): 2381—2394. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/13/017>
5. Nagaev E.L. Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors. *Physics – Uspekhi*. 1996; 39(8): 781—806. <https://doi.org/10.1070/PU1996v039n08ABEH000161>
6. Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I., Kravchik V.P. Synthesis and properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Fizika Tverdogo Tela*. 2006; 48(4): 667—673. (In Russ.)
7. McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Structure and oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2006; 177(19–25): 1737—1742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.041>
8. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, closely related to the “112” structure. *J. Solid State Chem*. 1999; 142(2): 247—260. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7934>
9. Yamazoe N., Furukawa S., Teraoka Y., Seiyama T. The effect of oxygen sorption on the crystal structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. *Chem. Lett*. 1982; 11(12): 2019—2022. <https://doi.org/10.1246/cl.1982.2019>
10. Deshmukh A.V., Patil S.I., Bhagat S.M., Sagdeo P.R., Choudhary R.J., Phase D.M. Effect of iron doping on electrical, electronic and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *J. Phys. D: Appl. Phys*. 2009; 42(18): 185410. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185410>
11. Barik S.K., Mahendiran R. Ac magnetotransport in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ at low dc magnetic fields. *Solid State Communications*. 2011; 151(24): 1986—1989. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.09.007>
12. Ritter C., Ibarra M.R., Morellon L., Blasco J., Garcia J., De Teresa J.M. Structural and magnetic properties of double perovskites $\text{AA}'\text{FeMoO}_6$ ($\text{AA}' = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$ and Ca_2). *J. Phys.: Condensed Matter*. 2000; 12(38): 8295—8308. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/38/306>
13. dos Santos-Gómez L., Leon-Reina L., Porrás-Vázquez J.M., Losilla E.R., Marrero-Lopez D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*. 2013; 239: 1—7. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.005>
14. Huang Q., Li Z.W., Li J., Ong, C.K. The magnetic, electrical transport and magnetoresistance properties of epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.20$) thin films prepared by pulsed laser deposition. *J. Phys.: Condensed Matter*. 2001; 13(18): 4033—4048. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/18/312>
15. Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M., v. Doorn R.H.E., Burggraaf A.J. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*. 1993; 63–65: 816—822. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90202-E](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90202-E)
16. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *J. Solid State Chem*. 1990; 87(1): 55—63. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
17. Ulyanov A.N., Mazur A.S., Yang D.C., Krivoruchko V.N., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Levchenko G.G. Local structural and magnetic inhomogeneities in nanosized $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2011; 9(1): 107—114. (In Russ.)
18. Krivoruchko V.N., Marchenko M.A. Modeling of the hysteresis properties of the $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ nanostructured samples. *Fizika Niskikh Temperatur*. 2008; 34(9): 947—955. (In Russ.)
19. Ziese M., Vrejoiu I., Setzer A., Lotnyk A., Hesse D. Coupled magnetic and structural transitions in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films on SrTiO_3 . *New J. Phys*. 2008; 10: 063024. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/6/063024>
20. Mizusaki J., Mori N., Takai H., Yonemura Y., Minamiue H., Tagawa H., Dokiya M., Inaba H., Naraya K., Sasamoto T., Hashimoto T. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$. *Solid State Ionics*. 2000; 129(1–4): 163—177. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00323-9)
21. Jimenes M., Martinez J.L., Herrero E., Alonso J., Prieto C., de Andres A., Vallet-Regi M., Gonzalez-Calbet J., Fernandez-Diaz M.T. Structural and magnetoresistance study of $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3\pm z}$. *Phys. B: Condensed Matter*. 1997; 234–236: 708—709. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(96\)01110-6](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(96)01110-6)
22. Aruna S.T., Muthuraman M., Patil K.C. Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$). *J. Mater. Chem*. 1997; 7(12): 2499—2503. <https://doi.org/10.1039/A703901H>
23. De Leon-Guevara A.M., Berthet P., Berthon J., Millot F., Revcolevschi A., Anane A., Dupas C., Le Dang K., Renard J.P., Veillet P. Influence of controlled oxygen vacancies on the magnetotransport and magnetostructural phenomena in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ single crystals. *Phys. Rev. B*. 1997; 56(10): 6031. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.6031>
24. Veverka P., Kaman O., Knížek K., Novák P., Maryško M., Jiráček Z. Magnetic properties of rare-earth-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. *J. Phys.: Condensed Matter*. 2016; 29(3): 035803. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/29/3/035803>
25. Mizusaki J., Tagawa H., Naraya K., Sasamoto T. Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 1991; 49: 111—118. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90076-N](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90076-N)
26. Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO_3 : defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power. *J. Solid State Chem*. 1990; 87(1): 55—63. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90064-5)
27. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter*. 2001; 26: 12—19.
28. Kraus W. POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallography*. 1996; 29(3): 301—303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>
29. Dyson F.J. Thermodynamic behavior of an ideal ferromagnet. *Phys. Rev*. 1956; 102(5): 1230—1244. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1230>

Информация об авторах / Information about the authors

Каланда Николай Александрович — канд. физ.–мат. наук, ведущий научный сотрудник; Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7679-4968>; e–mail: kalanda@physics.by

Ярмолич Марта Викторовна — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник; Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8005-2171>; e–mail: jarmolich@physics.by

Гурский Александр Леонидович — доктор физ.–мат. наук, профессор; Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5651-1000>; e–mail: gurskii@bsuir.by

Петров Александр Владимирович — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник; Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1208-5913>; e–mail: petrov@physics.by

Желудкевич Александр Ларионович — научный сотрудник; Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1900-0564>; e–mail: zheludkevich27@gmail.com

Игнатенко Олег Владимирович — канд. физ.–мат. наук, зам. ген. директора по научной и инновационной работе; Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4344-5072>; e–mail: ignatenko@physics.by

Сердечнова Мария — Centre for Materials and Coastal Research, Helmholtz–Zentrum Hereon, 1 Max–Planck Straße, Geesthacht 21502, Germany; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1879-5510>; e–mail: maria.serdechnova@hzg.de

Nikolay A. Kalanda — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher; Scientific–Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7679-4968>; e–mail: kalanda@physics.by

Marta V. Yarmolich — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher; Scientific–Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8005-2171>; e–mail: jarmolich@physics.by

Alexander L. Gurskii — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor; Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovka Str., Minsk 220013, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5651-1000>; e–mail: gurskii@bsuir.by

Alexander V. Petrov — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher; Scientific–Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1208-5913>; e–mail: petrov@physics.by

Aliaksandr L. Zheludkevich — Researcher; Scientific–Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1900-0564>; e–mail: zheludkevich27@gmail.com

Oleg V. Ignatenko — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Deputy General Director for Research and Innovation; Scientific–Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4344-5072>; e–mail: ignatenko@physics.by

Maria Serdechnova — Centre for Materials and Coastal Research, Helmholtz–Zentrum Hereon, 1 Max–Planck Straße, Geesthacht 21502, Germany; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1879-5510>; e–mail: maria.serdechnova@hzg.de

Поступила в редакцию 20.12.2021; поступила после доработки 17.01.2022; принята к публикации 28.01.2022
Received 20 December 2021; Revised 17 January 2022; Accepted 28 January 2022

* * *