

Влияние Co на структурную и магнитную неоднородности, фазовые переходы и магниторезистивные свойства $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

© А.В. Пащенко^{*,**}, В.П. Пащенко^{*}, А.А. Шемяков^{*}, Н.Г. Кисель^{*}, В.К. Прокопенко^{*},
Ю.Ф. Ревенко^{*}, А.Г. Сильчева^{**}, В.П. Дьяконов^{*,***}, Г. Шимчак^{***}

^{*} Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины,
83114 Донецк, Украина

^{**} Луганский национальный педагогический университет им. Тараса Шевченко,
91011 Луганск, Украина

^{***} Институт физики Польской академии наук,
02-669 Варшава, Польша

E-mail: alpash@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 декабря 2007 г.)

Рентгеновским, резистивным, магнитным (χ_{ac} , M , ЯМР ^{55}Mn) методами исследовали структуру и свойства магниторезистивной керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.3$), спеченной при 1200°C . Образцы содержали ромбоэдрическую $R\bar{3}c$ перовскитовую (90%) и тетрагональную $I4_1/amd$ гаусманитовую (10%) фазы, параметры решетки которых уменьшались при повышении x . Реальная перовскитовая структура содержала точечные (анионные и катионные вакансии) и наноструктурные дефекты кластеризованного типа.

Анализ асимметрично уширенных спектров ЯМР ^{55}Mn подтвердил высокочастотный электронно-дырочный обмен между Mn^{3+} – Mn^{4+} и локальную неоднородность их окружения другими ионами и дефектами как точечного, так и кластерного типа.

Повышение содержания Co приводит к увеличению удельного сопротивления и магниторезистивного (MR) эффекта, уменьшению магнитной восприимчивости и температур фазовых переходов металл–полупроводник: T_{ms} и ферромагнетик–парамагнетик T_c вследствие нарушения обменных взаимодействий между Mn^{3+} – Mn^{4+} -ионами кобальта, вакансиями и кластерами. Введение Co уменьшает ферромагнитную составляющую и энергию активации. MR-эффект вблизи T_{ms} и T_c обусловлен рассеянием носителей заряда на внутрикристаллитных неоднородностях решетки, а низкотемпературный — туннелированием на межкристаллических границах.

PACS: 75.47.Lx, 75.47.Gk, 71.30.+h

1. Введение

Дискуссионность природы колоссального магниторезистивного (CMR) эффекта [1–4], реальная перспектива его применения [5–7] и присуждение Нобелевской премии по физике 2007 г. за открытие явления CMR стимулируют исследования редкоземельных манганитов [8–10] перовскитовой структуры. Практический и научный интерес представляют манганит-лантановые перовскиты, допированные Sr [11–13]. Для этих манганитперовскитов характерны высокие значения температур фазовых переходов металл–полупроводник (T_{ms}) и ферромагнетик–парамагнетик (T_c), вблизи которых наблюдается пик (T_p) MR-эффекта.

Особый интерес вызывают манганит-лантановые перовскиты со сверхстехиометрическим марганцем, который существенно повышает MR-эффект без снижения T_p [14–16]. Сверхстехиометрический марганец может находиться в виде отдельной тетрагональной фазы Mn_3O_4 (Mn_2O_3) либо ее твердого раствора с Co [17,18] или, растворяясь в перовскитовой фазе, образовывать наноструктурные кластеры [16,19].

Актуальность исследований манганитов и кобальтитов обуславливает также необходимость установления закономерностей влияния замещений марганца кобальтом наряду с ранее исследованными замещениями хро-

мом [20] и железом [21]. При этом возникает задача определения местонахождения замещающего Co: либо в основной перовскитовой структуре, либо в кластерах, либо в другой фазе. Более вероятно перераспределение Co между этими фазами с его растворением до определенного значения в дефектной перовскитовой структуре. Однако это требует экспериментального подтверждения.

2. Объекты и методы исследований

Исследования проводили на керамических образцах $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.3$), полученных после смешивания порошков $\text{La}(\text{OH})_3$, Mn_3O_4 , SrCO_3 , Co_3O_4 , синтезирующих их отжигов при 900°C (20 h) и 950°C (20 h), измельчения, прессования и спекания прессовок при 1200°C (21 h) с последующим медленным охлаждением.

Применялись следующие методы исследований: рентгеноструктурный (на ДРОН-3 в Cu -излучении); термогравиметрический; магнитные измерения восприимчивости (χ_{ac}) в модуляционном поле $h_{ac} = 0.6 \text{ Oe}$ ($\nu = 600 \text{ Hz}$) и намагниченности (M) во внешнем постоянном магнитном поле $H = 5 \text{ kOe}$ в интервале температур $77-350 \text{ K}$; ЯМР ^{55}Mn (77 K) по методу „спин-эхо“;

Таблица 1. Фазовый состав и состав твердых растворов ромбоэдрической и тетрагональной фаз керамических образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

x	Твердый раствор ромбоэдрической ($R\bar{3}c$) перовскитовой структуры			Твердый раствор тетрагональной ($I4_1/amd$) гаусманитовой структуры		
	Молярная формула	a , Å	α , °	Молярная формула	a , Å	c , Å
0	$0.9(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.22}\text{Mn}_{1.11}\text{O}_3)$	7.764	90.39	$0.1(\text{Mn}_2\text{O}_3)$	5.76	9.44
0.02	$0.9(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.22}\text{Mn}_{1.08}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3)$	7.762	90.38	$0.1(\text{Mn}_{1.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3)$	5.75	9.43
0.05	$0.9(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.22}\text{Mn}_{1.06}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3)$	7.760	90.39	$0.1(\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3)$	5.74	9.37
0.10	$0.9(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.22}\text{Mn}_{1.01}\text{Co}_{0.10}\text{O}_3)$	7.758	90.38	$0.1(\text{Mn}_{1.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_3)$	5.73	9.35
0.20	$0.9(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.22}\text{Mn}_{0.91}\text{Co}_{0.20}\text{O}_3)$	7.755	90.40	$0.1(\text{Mn}_{1.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_3)$	5.72	9.34
0.30	$0.9(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.22}\text{Mn}_{0.81}\text{Co}_{0.30}\text{O}_3)$	7.752	90.45	$0.1(\text{Mn}_{1.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_3)$	5.71	9.30

четырёхконтактный резистивный; магниторезистивный ($\text{MR} = \Delta R/R_0 = R_0 - R_H/R_0$).

3. Результаты и их обсуждение

По рентгеноструктурным данным исследуемые керамические образцы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) содержали преимущественно ($\sim 90\%$) перовскитоподобную фазу ромбоэдрического типа ($R\bar{3}c$) и меньшие количества ($\sim 10\%$) гаусманитоподобной тетрагональной ($I4_1/amd$) фазы Mn_3O_4 (или Mn_2O_3). Влияние Co (x) на параметры решетки a и α перовскитовой фазы иллюстрирует рис. 1. Уменьшение параметра ромбоэдрической решетки основного твердого раствора (на 0.17%) при росте содержания Co от $x = 0$ до 0.3 объясняется замещением преимущественно Mn^{3+} ($r = 0.785 \text{ \AA}$) меньшими по размеру [22] ионами Co^{3+} ($r = 0.75$ или 0.685 \AA) и частично Co^{4+} ($r = 0.67 \text{ \AA}$). При этом кобальт замещает марганец как в основной перовскитовой (90%), так и в тетрагональной фазе (10%), уменьшая их параметры.

На основании сопоставления изменений параметров решетки перовскитоподобного и тетрагонального твер-

дых растворов при практически неизменном соотношении этих фаз (90 и 10%) было рассчитано изменение состава обеих фаз при изменении x . Растворимость сверхстехиометрического марганца в допированной Са перовскитовой структуре $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.1$ подтвердили нейтронографические данные [23]. Структурно-химическую неоднородность, определенную на основании рентгенофазового анализа, иллюстрирует табл. 1. Такой фазовый состав и состав каждой фазы подтверждает уменьшение параметров решетки основной (90%) ромбоэдрической фазы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ и меньшей по количеству (10%) тетрагональной фазы $\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ или $\text{Mn}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_4$.

Фазовый состав в табл. 1 приведен без учета дефектности перовскитоподобной кристаллической решетки и распределения катионов по A - {фигурные скобки} и B - [квадратные скобки] подрешеткам в основной перовскитоподобной фазе. Молярные формулы с учетом дефектности и кластеризации [24] представлены в табл. 2.

Хорошее согласование концентрационных зависимостей относительно изменений усредненных ионных радиусов $\Delta r/r_0$ и параметров решетки $\Delta a/a_0$ (см. вставку к рис. 1) свидетельствует о достоверности наших представлений о фазовом составе, составе твердых растворов этих фаз и распределении ионов, в том числе и Co в дефектной перовскитовой структуре.

Заслуживают внимания постоянство состава A -подрешетки в основной перовскитоподобной структуре и уменьшение содержания ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в B -позициях при повышении содержания замещающих ионов Co^{3+} и Co^{4+} . Отдельный интерес представляют ионы Mn^{2+} [25,26] в деформированных A -позициях (с координационным числом $k = 8$), которые вместе с Mn_B^{4+} образуют наноструктурные кластеры [27,28]. Магнетизм таких кластеров (круглые скобки в табл. 2) проявляется в своеобразном температурном гистерезисе намагниченности в слабых полях ниже 45 К [28,29].

От фазового состава образцов, состава твердых растворов каждой фазы и их дефектности зависят практически все свойства, в том числе резистивные и магнитные. Влияние замещений марганца кобальтом на температурную зависимость удельного сопротивления

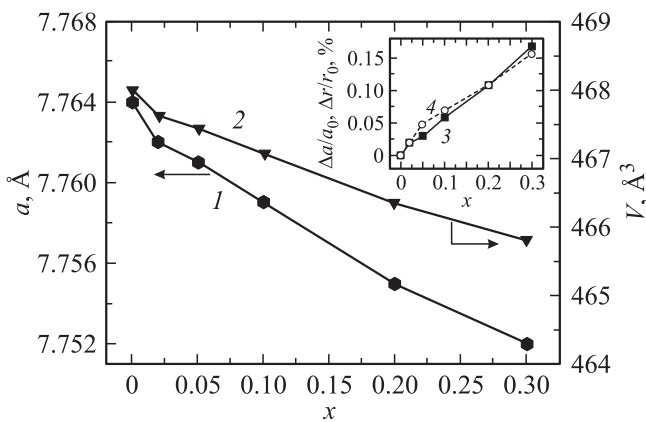


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки (1) и объема элементарной ячейки (2) керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$. На вставке — относительные изменения $\Delta a/a_0$ (3) и $\Delta r/r_0$ (4).

Таблица 2. Молярные формулы дефектной кластеризованной перовскитовой решетки и ее рентгеновская плотность ($t_{\text{sint}} = 1200^\circ\text{C}$)

x	Молярные формулы	$\gamma, \text{g/cm}^3$
0	$\{\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.20}\text{V}_{0.16}^{(c)}(\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.76}^{3+}\text{Mn}_{0.20}^{4+}(\text{Mn}_{0.04}^{4+})_{\text{cl}}]_B \text{O}_{2.76}^{2-}\text{V}_{0.24}^{(a)}$	5.737
0.02	$\{\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.20}\text{V}_{0.16}^{(c)}(\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.74}^{3+}\text{Mn}_{0.20}^{4+}\text{Co}_{0.02}^{3+}(\text{Mn}_{0.04}^{4+})_{\text{cl}}]_B \text{O}_{2.76}^{2-}\text{V}_{0.24}^{(a)}$	5.744
0.05	$\{\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.20}\text{V}_{0.16}^{(c)}(\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.72}^{3+}\text{Mn}_{0.20}^{4+}\text{Co}_{0.04}^{3+}\text{Co}_{0.01}^{4+}(\text{Mn}_{0.03}^{4+})_{\text{cl}}]_B \text{O}_{2.76}^{2-}\text{V}_{0.24}^{(a)}$	5.747
0.10	$\{\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.20}\text{V}_{0.16}^{(c)}(\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.66}^{3+}\text{Mn}_{0.19}^{4+}\text{Co}_{0.08}^{3+}\text{Co}_{0.01}^{4+}(\text{Mn}_{0.04}^{4+})_{\text{cl}}]_B \text{O}_{2.76}^{2-}\text{V}_{0.24}^{(a)}$	5.755
0.20	$\{\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.20}\text{V}_{0.16}^{(c)}(\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.59}^{3+}\text{Mn}_{0.18}^{4+}\text{Co}_{0.17}^{3+}\text{Co}_{0.02}^{4+}(\text{Mn}_{0.03}^{4+})_{\text{cl}}]_B \text{O}_{2.76}^{2-}\text{V}_{0.24}^{(a)}$	5.763
0.30	$\{\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.20}\text{V}_{0.16}^{(c)}(\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.52}^{3+}\text{Mn}_{0.16}^{4+}\text{Co}_{0.24}^{3+}\text{Co}_{0.04}^{4+}(\text{Mn}_{0.04}^{4+})_{\text{cl}}]_B \text{O}_{2.76}^{2-}\text{V}_{0.24}^{(a)}$	5.773

иллюстрирует рис. 2. Повышение содержания Co(x) до $x = 0.3$ приводит к увеличению ρ_0 в 4.8 раза и существенному уменьшению температуры фазового перехода металл-полупроводник T_{ms} (от 375 до 295 К). Это, возможно, также связано с нарушением ионами Co и дефектами обменных взаимодействий между Mn^{3+} и Mn^{4+} в B-позициях.

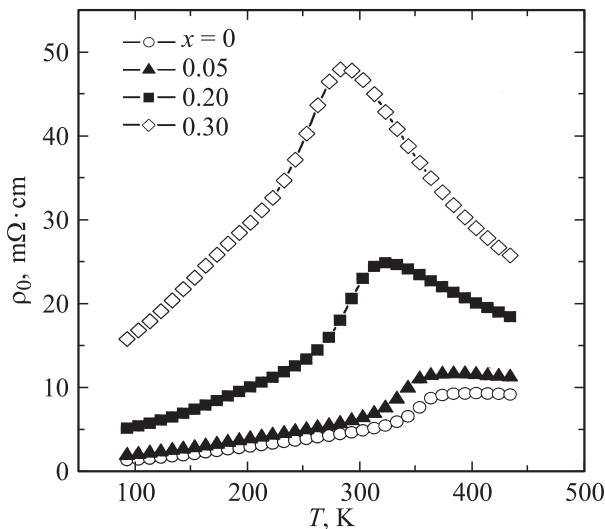


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$.

Температурные зависимости удельного сопротивления в манганит-лантановых перовскитах [1] в парамагнитной области $T > T_c$ можно с хорошей точностью описать обычным активационным процессом

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT), \tag{1}$$

где E_a — энергия активации, или активационным процессом диффузионного типа

$$\rho = (kT)/(ne^2D) \exp(E_a/kT), \tag{2}$$

где $D = a^2\nu$ — коэффициент диффузии, e и n — заряд и его концентрация. При этом перенос заряда происходит

за счет прыжка между локализованными состояниями, находящимися на расстоянии параметра элементарной ячейки a , с частотой ν . Концентрационная зависимость энергии активации, рассчитанная для обоих процессов переноса заряда, изображена на рис. 3. Как видно, увеличение содержания Co приводит к увеличению E_a , т. е. к возрастанию энергетического барьера и смещению границ фазовых переходов.

Влияние x на температурную зависимость магнитной восприимчивости (χ_{ac}) иллюстрирует рис. 4. Повышение содержания Co приводит к существенному уменьшению температуры Кюри (на 56 К). Это, как и изменение параметра решетки, также свидетельствует о заметной растворимости кобальта в основной ромбоэдрической перовскитовой фазе и ослаблении обменных взаимодействий. Такое влияние x на T_c подтверждают и температурная зависимость намагниченности при $H = 5 \text{ kOe}$ для образцов с различным содержанием кобальта (рис. 5), и фазовая диаграмма (рис. 6). Изменение степени размытия фазового перехода ΔT_c свидетельствует о повы-

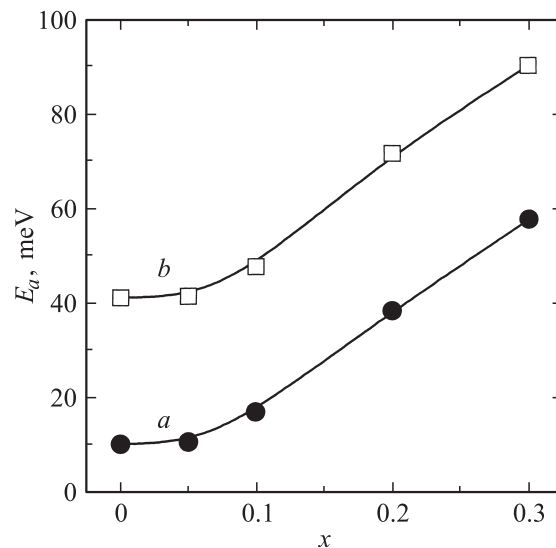


Рис. 3. Концентрационные зависимости энергий активации процесса (1) (кривая a) и процесса диффузионного типа (2) (кривая b).

шении магнитной неоднородности при росте x . Температурные зависимости χ_{ac} (рис. 4) и M (рис. 5) дают основание сделать выводы о смене преобладающего типа магнетизма от ферромагнитного ($x = 0, 0.02$) к антиферромагнитному ($x = 0.2, 0.3$), о понижении температуры установления дальнего магнитного порядка и уширении переходной области установления ближнего магнитного порядка (SR, short-range magnetic order). Уменьшение χ_{ac} , M и температуры T_c при повышении содержания кобальта подтверждает эффект ослабления обменных взаимодействий между разновалентными ионами марганца и ионами кобальта, находящегося в двух валентных состояниях: преимущественно Co^{3+} и частично Co^{4+} (табл. 2).

Интересным, но труднообъяснимым является то, что для составов с $x = 0-0.2$ $T_{ms} > T_c$, а для составов с $x = 0.3$ $T_{ms} < T_c$ (рис. 2, 4 и 6).

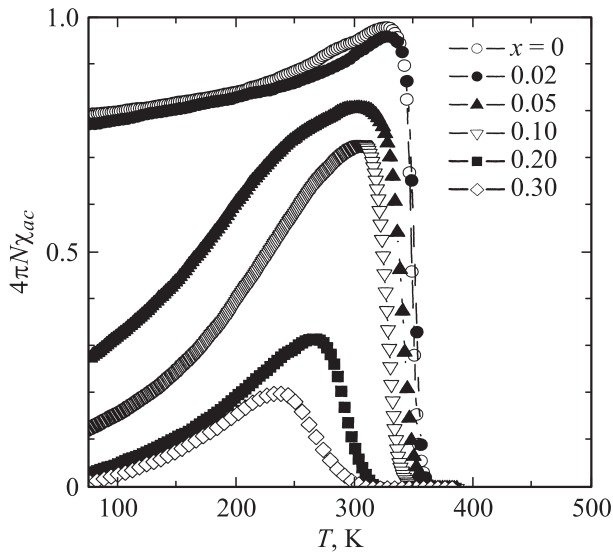


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$.

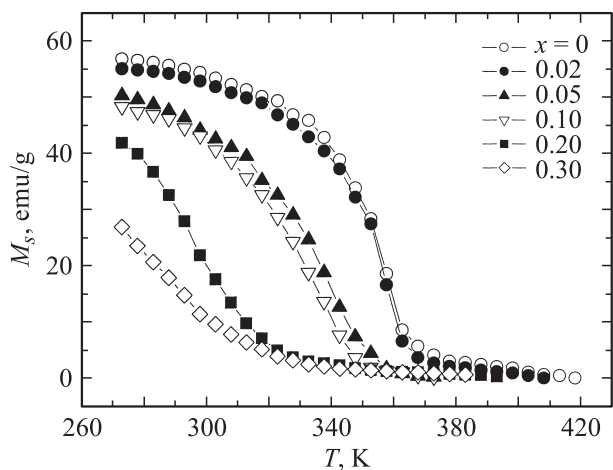


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$.

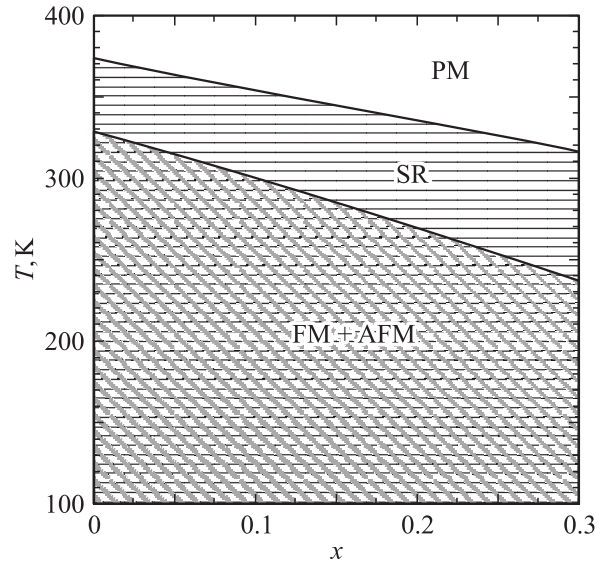


Рис. 6. Фазовая диаграмма $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$.

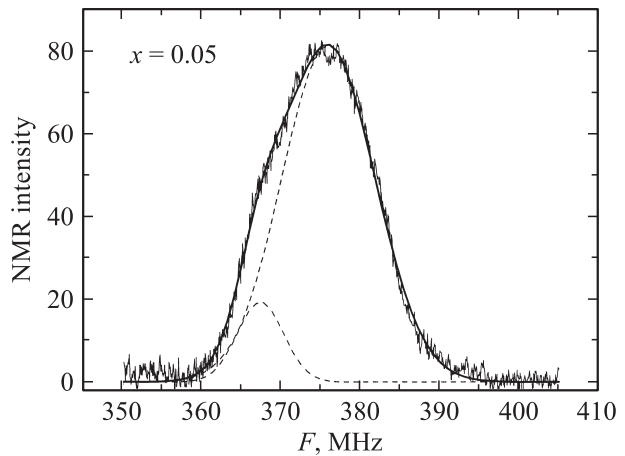


Рис. 7. Спектр ЯМР ^{55}Mn $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$.

Влияние кобальта на локальные магнитные состояния ионов марганца и неоднородность их окружения характеризуют спектры ЯМР ^{55}Mn . Типичный спектр при 77 К ($x = 0.05$) приведен на рис. 7. Широкие асимметричные спектры подтверждают высокочастотный электронно-дырочный обмен между Mn^{3+} и Mn^{4+} и неоднородность их окружения другими ионами и вакансиями. Компьютерное разложение основных спектров на две составляющие ($F = 375-376$ МГц, $F = 367-369$ МГц) свидетельствует о локальной неоднородности окружения ионов марганца, в частности ионами La^{3+} , Sr^{2+} , вакансиями и кластерами. Тенденция к уменьшению основной резонансной частоты F_0 от 376.0 МГц ($x = 0$) до 374 МГц ($x = 0.3$) обусловлена слабым изменением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (табл. 2) при допировании Co, нарушающем обменное взаимодействие между Mn^{3+} и Mn^{4+} в октапозициях. Аналогичное влияние на спектры ЯМР Cr^{3+} и Fe^{3+} наблюдали в

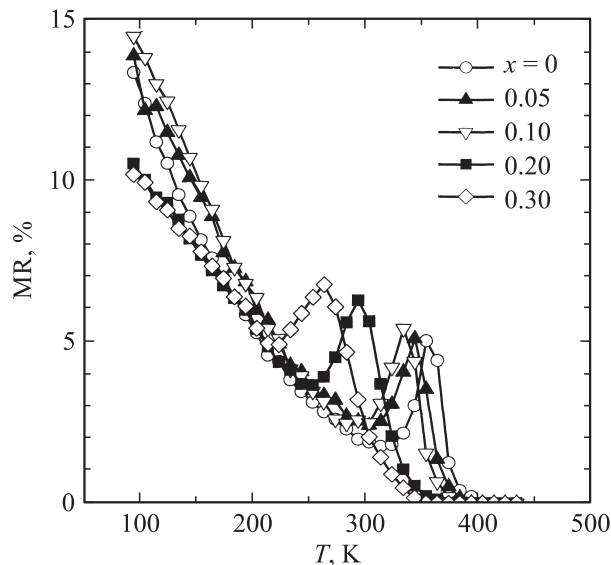


Рис. 8. Температурная зависимость магниторезистивного эффекта ($H = 5 \text{ kOe}$) керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{B}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($B = \text{Cr, Fe}$) [29,30]. Удовлетворительное согласование экспериментальных резонансных частот и рассчитанных из молярных формул в табл. 2 (с учетом содержания Mn^{3+} и Mn^{4+} и дефектов) получено в случае, если для Mn^{3+} $F = 410 \text{ MHz}$, а для Mn^{4+} $F = 320 \text{ MHz}$ с промежуточными (сателлитными) частотами для определенных значений усредненных валентностей Mn^{av} . Такие крайние значения резонансных частот для этих ионов близки к данным работ [30–33]. Следует отметить уменьшение интенсивности экспериментальных спектров (за счет уменьшения ферромагнитной составляющей) и их уширение на полувысоте от $\Delta F = 15.9 \text{ MHz}$ ($x = 0$) до $\Delta F = 22.0 \text{ MHz}$ ($x = 0.2$) вследствие повышения неоднородности локального окружения ионов марганца, что в свою очередь приводит к росту деформации полиэдров и микронапряжений.

Поскольку редкоземельные манганиты вызывают особый интерес в связи с их магниторезистивным эффектом, влияние Co на MR-эффект приведено на рис. 8. Более слабое по сравнению с Cr [20] и Fe [21,33] влияние кобальта на повышение магниторезистивного эффекта при T_p от 5.0% ($x = 0$) до 6.8% ($x = 0.3$) можно объяснить более слабыми изменениями соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в B-подрешетке, постоянством состава A-подрешетки и, возможно, меньшим изменением дефектности структуры. При пониженных температурах ($T < 200 \text{ K}$) наблюдается туннельный магниторезистивный эффект, который при $T = 80 \text{ K}$ для $x = 0–0.05$ составляет 14%, а для $x = 0.1–0.3$ $\text{MR} = 10\%$. Последний MR-эффект связан с изменением кристаллитно-пористой структуры керамических образцов и влиянием межкристаллитных границ на туннельный характер электропроводности и рассеяние на их неоднородностях.

Заметное уменьшение туннельного MR-эффекта от 15 до 10% при повышении содержания Co до $x = 0.2, 0.3$, возможно, обусловлено и частичной сегрегацией ионов Co в межкристаллитных границах. Это привело к замедлению роста кристаллитов и, как следствие, к их уменьшению (уширению межкристаллитных зон).

4. Заключение

На основании комплексных исследований керамических образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0–0.3$) сделаны следующие выводы.

1) Образцы содержат ромбоэдрическую ($R\bar{3}c$) перовскитовую фазу (90%) и тетрагональную ($I4_1/amd$) гаусманитоподобную фазу (10%), параметры решетки которых уменьшаются при повышении x .

2) Реальная структура манганит-лантановых перовскитов содержит анионные, катионные вакансии и наноструктурные дефекты кластерного типа.

3) Удовлетворительное согласование концентрационных зависимостей относительных изменений ионных радиусов $\Delta r/r_0$ и параметров перовскитовой структуры ($\Delta a/a_0$) получено в случае, когда в решетке, содержащей вакансии и кластеры $(\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+})_{\text{cl}}$, ионы марганца (Mn^{3+} и Mn^{4+}) и кобальта (Co^{3+} , Co^{4+}) находятся в B-позициях в разновалентных состояниях.

4) Компьютерное разложение асимметрично уширенных спектров ЯМР ^{55}Mn и их сопоставительный анализ показали неоднородность окружения ионов марганца другими ионами (La^{3+} , Sr^{2+} , Mn^{2+}) и вакансиями, подтвердили наноструктурную кластеризацию дефектных твердых перовскитовых растворов.

5) Повышение содержания Co(x) приводит к увеличению удельного сопротивления (ρ_0), уменьшению температур фазовых переходов металл–диэлектрик (T_{ms}), ферромагнетик–парамагнетик (T_c) и пика MR-эффекта (T_p) вблизи температур этих переходов.

6) Замещение кобальтом способствует переходу от ферро- к антиферромагнитному состоянию в интервале температур ниже T_c .

7) Увеличение MR-эффекта вблизи фазовых переходов обусловлено рассеянием носителей заряда на внутрикристаллитных неоднородностях, а уменьшение низкотемпературного MR-эффекта — туннелированием на межкристаллитных границах.

Список литературы

- [1] J. Coey, M. Viret, S. Molnaz. Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
- [2] M.B. Salamon, M. Jaime. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [3] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
- [4] E. Dagotto, J. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [5] Young Sukcho, Jion Scok Hwang-Bo, Yeon Hee Kinetel. J. Magn. Magn. Mater. **226–230**, 754 (2001).
- [6] S. Valencia, Li. Balcells, B. Martinez, J. Fontcuberta. J. Appl. Phys. **93**, 8059 (2003).

- [7] В.П. Пащенко, Н.И. Носанов, А.А. Шемяков. Патент UA № 45153. Бюл. 9 (2005).
- [8] O. Toulemonde, F. Stuter, A. Barnabe, A. Maignan, C. Martin, B. Ravean. *Eur. Phys. J. B* **4**, 159 (1998).
- [9] R. Mahendiran, A. Maignan, S. Hebert, C. Martin, M. Hervien, B. Ravean, J.F. Mitchell, P. Schiffer. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 286 602 (2002).
- [10] P. Mandal, B. Ghosh. *Phys. Rev. B* **68**, 014 422 (2003).
- [11] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 3834 (2000).
- [12] G. Bach, W.M. Temmerman. *Phys. Rev. B* **69**, 054 427 (2004).
- [13] G. Papavassilion, M. Pissas, G. Diamantopoulos, M. Belesi, M. Fardis, D. Stamopoulos, A.G. Kontos, M. Hennion, J. Dolinsos. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 097 201 (2006).
- [14] V.S. Abramov, V.P. Pashchenko, S.I. Khartsev, O.P. Cherenkov. *Funct. Mater.* **6**, 64 (1999).
- [15] V.P. Dyakonov, V.P. Pashchenko, E. Zubov, V. Mikhaylov. *J. Magn. Magn. Mater.* **246**, 40 (2002).
- [16] Э.Е. Зубов, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак. *ЖЭТФ* **122**, 1212 (2002).
- [17] В.П. Пащенко, G. Kakazei, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, Л.Т. Цымбал, В.П. Дьяконов, H. Szymczak, J.A.M. Santos, J.B. Sousa. *ФНТ* **30**, 403 (2004).
- [18] G.J. Chen, Y.H. Chang, H.W. Hsu. *J. Magn. Magn. Mater.* **219**, 317 (2000).
- [19] G. Dezanneau, A. Sin, H. Roussel, H. Vincent, M. Audier. *Solid State Commun.* **121**, 133 (2002).
- [20] L. Morales, R. Allub, B. Alascio, A. Butera, A. Caneiro. *Phys. Rev. B* **72**, 132 413 (2005).
- [21] M.S. Sahasrabudhe, S.I. Patil, S.K. Dute, K.P. Adhi, S.D. Kulkarni, P.A. Joy, R.N. Bathe. *Solid State Commun.* **137**, 595 (2006).
- [22] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [23] W. Bazela, V. Dyakonov, V.P. Pashchenko, H. Szymczak, J.H. Hernandez Velasko, A. Stytula. *Phys. Stat. Sol. (b)* **236**, 458 (2003).
- [24] В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев. *Неорганические материалы* **35**, 1509 (1999).
- [25] M.F. Hundley, J.J. Neumeier. *Phys. Rev. B* **55**, 11 511 (1997).
- [26] M.P. de Jong, I. Bergenti, W. Osikowicz, R. Friedlein, V.A. Dediu, C. Taliani, W.R. Salaneck. *Phys. Rev. B* **73**, 052 403 (2006).
- [27] R.I. Dass, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **67**, 014 401 (2002).
- [28] P. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lahderanta, P.A. Petrenko, J. Salminea, V.N. Stamo, Yu.P. Stepanov, V.S. Zachvalinskii. *Phys. Chem. Sol.* **64**, 2313 (2003).
- [29] V.P. Pashchenko, А.А. Шемяков, V.K. Prokopenko, V.N. Derkachenko, V.P. Dyakonov, H. Szymczak. *J. Magn. Magn. Mater.* **220**, 52 (2000).
- [30] В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.Н. Варюхин, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак. *ФНТ* **33**, 870 (2007).
- [31] M.M. Savosta, V.A. Borodin, P. Novak. *Phys. Rev. B* **59**, 8778 (1999).
- [32] G. Papavassilion, M. Fardis, M. Belesi, T.G. Maris, G. Kallias, M. Pissas, D. Diarchos, C. Dimitropoulos, J. Dolinsek. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 761 (2000).
- [33] M.M. Savosta, P. Novak. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137 204 (2001).