

УДК 538.91+538.955+537.311.3

## КОНКУРИРУЮЩИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.9}(\text{Mg}_y\text{Ge}_z)_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$

© 2023 г. А. Г. Баделин<sup>1, \*</sup>, И. М. Державин<sup>1</sup>, В. К. Карпасюк<sup>1</sup>, С. Х. Эстемирова<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Астраханский государственный университет имени В.Н. Татищева”, Астрахань, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: alexey\_badelin@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Исследованы и сопоставлены структурные, магнитные и электрические характеристики манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$  ( $0.15 < x < 0.30$ ,  $\gamma = 0$ ,  $\gamma > 0$ ) и  $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}_{0.90}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_3$ . Сравнение свойств манганитов с одинаковыми суммарными концентрациями заместителей марганца и эквивалентными концентрациями ионов  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  выявило ряд конкурирующих эффектов, обусловленных ионами  $\text{Sr}^{2+}(4p^6)$ ,  $\text{Mg}^{2+}(2p^6)$ ,  $\text{Ge}^{4+}(3d^{10})$  и кислородом.

DOI: 10.31857/S0367676522700697, EDN: HGJNEU

### ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства перовскитоподобных манганитов определяются особенностями элементов состава, взаимодействием катионов с ионами кислорода и между собой, содержанием кислорода, неоднородностями состава и структуры [1–4].

Ионы, замещающие марганец, влияют на термодинамику взаимодействия манганитов с окружающей газовой средой и, соответственно, на концентрацию кислорода. Так, согласно данным [5, 6], Mg, Zn и Ge увеличивают сверхстехиометрическое содержание кислорода. В то же время, увеличение концентрации стронция в La–Sr манганите приводит к снижению концентрации кислорода [7].

Формирование локальных атомных, электронных и магнитных структур манганитов при замещении марганца легирующими катионами зависит не только от их заряда, магнитного момента, ионного радиуса, но и от электронной конфигурации. Это относится, в частности, к диамагнитным ионам  $\text{Zn}^{2+}(3d^{10})$  и  $\text{Mg}^{2+}(2p^6)$  с практически одинаковыми радиусами (0.74 и 0.72 Å [8]), которые по-разному влияют на магнитные состояния и свойства манганитов [9].

Как известно, двойное обменное взаимодействие между ионами марганца в различном валентном состоянии является важнейшим механизмом формирования магнитных и транспорт-

ных свойств манганитов [2, 10]. Разрушая или модифицируя связи между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  и изменяя их концентрацию, замещающие катионы и дефекты нестехиометрии вызывают существенное изменение электромагнитных параметров манганитов. Двухвалентные и четырехвалентные ионы действуют как акцепторы и доноры, но, как подчеркивается в [10], число носителей заряда в манганитах не всегда равно числу введенных ионов, так как примесный атом электроактивен только в том случае, если он изолирован от других примесных атомов.

С точки зрения компенсации заряда, замещение марганца комбинацией двух- и четырехвалентных ионов, взятых в равных количествах, “эквивалентно” введению удвоенного количества трехвалентных ионов, но, конечно, простейшее распределение катионов в кристаллической решетке в этих случаях совершенно различное [6].

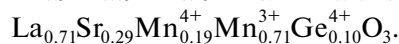
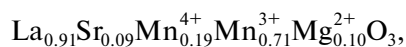
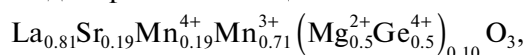
Следует отметить особую роль германия в формировании свойств замещенных манганитов [6], которая определяется двумя факторами: равенством радиусов ионов  $\text{Ge}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [8] и возможностью образования пар Ge–Ge [11].

Не исключена возможность гибридизации  $d$ -уровней марганца и  $p$ -уровней магния, как при взаимодействии марганца с кислородом [10, 12]. В этом случае ионы  $\text{Mg}^{2+}$  могут принимать участие в процессах переноса заряда в манганитах [13].

**Таблица 1.** Объем элементарной ячейки ( $V$ ), отношение параметров решетки  $c/a$  и показатель нестехиометрии манганитов: I – стехиометрические образцы ( $\gamma = 0$ ); II – образцы, отожженные в кислороде

Состав	I		II		
	$V, \text{Å}^3$	$c/a$	$V, \text{Å}^3$	$c/a$	$\gamma$
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$	354.619	2.414	353.197	2.416	0.021
$\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$	353.961	2.416	352.800	2.417	0.017
$\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$	353.569	2.417	352.783	2.418	0.012
$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$	350.723	2.425	350.057	2.425	0.010

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания стронция и кислорода на структурные, магнитные и электрические характеристики манганитов с замещением марганца комбинацией двухвалентных ( $\text{Mg}^{2+}$ ) и четырехвалентных ( $\text{Ge}^{4+}$ ) ионов в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$ , а также рассмотрение состава  $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3$  этой системы как твердого раствора соответствующих компонентов. При этом, учитывая, что разновалентные ионы марганца имеют решающее значение для формирования ферромагнетизма и электропроводности манганитов, в работе сравниваются свойства составов, имеющих одинаковую концентрацию ионов  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  в манганитах с замещением марганца комбинацией ( $\text{Mg}^{2+}\text{Ge}^{4+}$ ) и с одинарными замещениями ионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ :



Для сравнения приведены также свойства манганита  $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.19}^{4+}\text{Mn}_{0.71}^{3+}(\text{Zn}_{0.5}^{2+}\text{Ge}_{0.5}^{4+})_{0.10}\text{O}_3$ .

Значение содержания  $\text{Mn}^{4+}$  (0.19 ф.е.) выбрано несколько выше точек перехода металл-полупроводник и орторомбическая-ромбоэдрическая структуры (0.17–0.175 ф.е.) в базовой системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}^{4+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{O}_3^{2-}$  [14], где свойства манганитов должны быть весьма чувствительны к составу.

Эффекты используемых заместителей интересны тем, что они обладают различной электронной конфигурацией: ионы  $\text{Mg}^{2+}$  имеют полностью заполненные  $p$ -электронные оболочки ( $2p^6$ ), а  $\text{Ge}^{4+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  – полностью заполненные  $d$ -оболочки ( $3d^{10}$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы были синтезированы по обычной керамической технологии.

Процессы и условия синтеза описаны в [5, 6]. Заключительный этап спекания осуществлялся на воздухе при 1473 К в течение 10 ч с последующим охлаждением образцов в печи. Затем спеченные манганиты подвергались термообработкам в течение 96 ч при температуре 1223 К и парциальном давлении кислорода в газовой фазе  $P_{\text{O}_2} = 10^{-1}$  и  $10^5$  Па, что обеспечило получение манганитов со стехиометрическим содержанием кислорода ( $\gamma = 0$ ) и  $\gamma > 0$ , соответственно.

Фазовый состав и параметры элементарной ячейки при комнатной температуре определяли методом порошковой рентгенографии в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

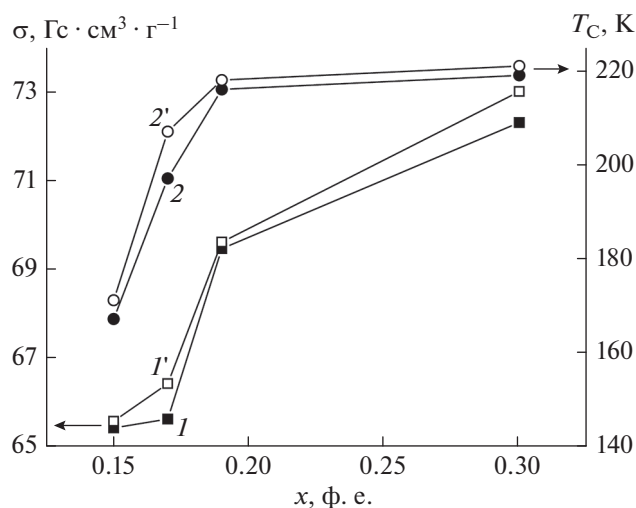
По данным об объеме элементарной ячейки стехиометрических и отожженных в кислороде образцов были рассчитаны значения индекса нестехиометрии ( $\gamma$ ) по алгоритму, предложенному ранее [6, 15].

Удельную намагниченность ( $\sigma$ ) измеряли баллистическим методом в магнитном поле напряженностью 5.6 кЭ при температуре 80 К. Точку Кюри ( $T_C$ ) определяли по температурной зависимости магнитной проницаемости ( $\mu(T)$ ) как температуру, соответствующую максимуму  $|d\mu/dT|$ . Соппротивление манганитов измеряли на образцах в виде таблеток толщиной 4 мм, на противоположные плоскости которых методом термического напыления в вакууме были нанесены медные электроды.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все синтезированные манганиты имеют ромбоэдрическую кристаллическую структуру. Параметры элементарной ячейки и индекс нестехиометрии манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$  ( $0.15 < x < 0.30$ ) представлены в табл. 1.

Объем элементарной ячейки уменьшается с увеличением содержания стронция и кислорода, что связано с повышением концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  (ионный радиус  $r(\text{Mn}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$ ) за счет концентрации  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r(\text{Mn}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$ ), в результате процессов компенсации заряда ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ .



**Рис. 1.** Зависимости удельной намагниченности ( $I, I'$ ) и точки Кюри ( $2, 2'$ ) манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$  от концентрации Sr:  $I, 2$  – стехиометрические образцы ( $\gamma = 0$ ),  $I', 2'$  – образцы, отожженные в кислороде.

Содержание сверхстехиометрического кислорода и, соответственно, концентрация катионных вакансий в манганитах, отожженных в кислороде, уменьшаются с увеличением количества Sr.

Согласно данным, представленным на рис. 1, удельная намагниченность и точка Кюри этих манганитов возрастают как функции содержания стронция, а образцы, отожженные в кислороде, имеют более высокие значения магнитных параметров, чем стехиометрические. Эти эффекты обусловлены увеличением количества пар ионов марганца, связанных двойным обменным взаимодействием.

Повышение отношения  $c/a$  (табл. 1) приводит к ослаблению антиферромагнитного взаимодействия и усилению ферромагнитного [16], что также способствует увеличению магнитных параметров.

В табл. 2 свойства манганита  $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}(\text{Mg}_{0.5}^{2+}\text{Ge}_{0.5}^{4+})_{0.10}\text{O}_3$  сопоставлены с аналогичными параметрами манганитов  $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mg}_{0.10}^{2+}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Ge}_{0.10}^{4+}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}(\text{Zn}_{0.5}^{2+}\text{Ge}_{0.5}^{4+})_{0.10}\text{O}_3$ , имеющих одинаковые суммарные концентрации заместителей марганца и эквивалентные концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+}$ .

Тот факт, что намагниченность и точка Кюри образца № 3 значительно выше, чем у образца № 2, в основном объясняется двумя факторами: 1) радиус иона  $\text{Mg}^{2+}$  намного больше радиуса иона  $\text{Ge}^{4+}$ , который, кроме того, электрически и геометрически неотличим от  $\text{Mn}^{4+}$ ; 2) за счет кулоновского взаимодействия  $\text{Mg}^{2+}$  локализуется вблизи иона  $\text{Mn}^{4+}$ , тем самым препятствуя его участию в двойном обменном взаимодействии.

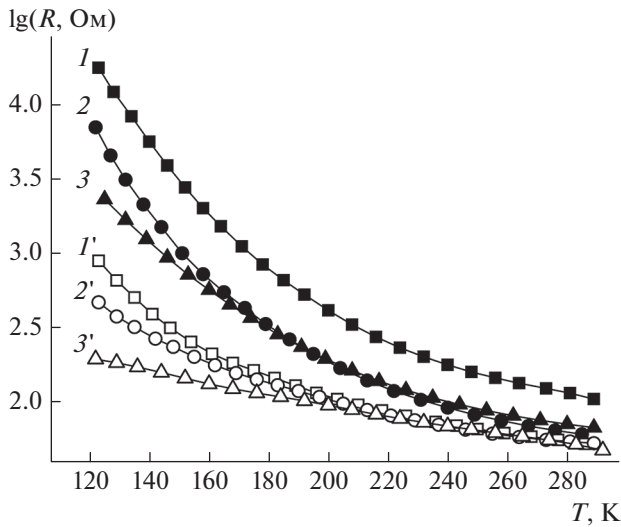
Состав образца № 1 можно представить в виде твердого раствора составов № 2 и № 3:  $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}(\text{Mg}_{0.5}^{2+}\text{Ge}_{0.5}^{4+})_{0.10}\text{O}_3 = 1/2(\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mg}_{0.10}^{2+}\text{O}_3) + 1/2(\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Ge}_{0.10}^{4+}\text{O}_3)$ , а значения  $\sigma$  и  $T_C$ , рассчитанные по правилу аддитивности ( $(\sigma)_{\text{add}} = 68.9 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $(T_C)_{\text{add}} = 217 \text{ К}$ ), близки к экспериментальным значениям.

Хотя ионный радиус  $\text{Zn}^{2+}$  больше радиуса  $\text{Mg}^{2+}$ , цинк содержащий манганит (№ 4) имеет более высокие магнитные параметры, чем магний-содержащий манганит (№ 1) аналогичного состава, что может быть связано с различием конфигурации электронных оболочек этих ионов.

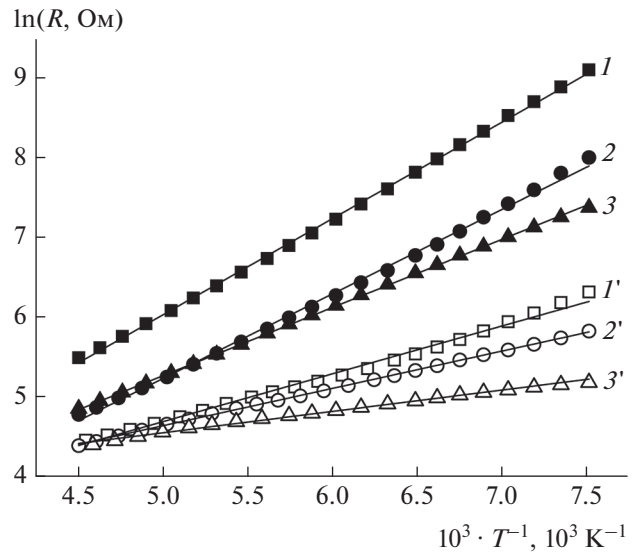
Манганиты  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.9}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$  при  $0.15 \leq x \leq 0.19$  имеют проводимость полупроводникового типа в интервале температур от 120 до 290 К (рис. 2).

**Таблица 2.** Параметры манганитов с двойным и моно-замещением марганца

№	Стехиометрические образцы	$\text{Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$T_C, \text{К}$
1	$\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}(\text{Mg}_{0.5}^{2+}\text{Ge}_{0.5}^{4+})_{0.10}\text{O}_3$	69.6	216
2	$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mg}_{0.10}^{2+}\text{O}_3$	61.0	171
3	$\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Ge}_{0.10}^{4+}\text{O}_3$	76.7	263
4	$\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}(\text{Zn}_{0.5}^{2+}\text{Ge}_{0.5}^{4+})_{0.10}\text{O}_3$	70.8	229



**Рис. 2.** Температурные зависимости сопротивления манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.9}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$ ; 1, 1' –  $x = 0.15$ ; 2, 2' –  $x = 0.17$ ; 3, 3' –  $x = 0.19$  (1, 2, 3 – стехиометрические образцы ( $\gamma = 0$ ), 1', 2', 3' – образцы, отожженные в кислороде).



**Рис. 3.** Аппроксимация экспериментальных данных по температурным зависимостям сопротивления прямыми линиями в координатах  $10^3 \cdot T^{-1} - \ln R$  манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.9}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$ ; 1, 1' –  $x = 0.15$ ; 2, 2' –  $x = 0.17$ ; 3, 3' –  $x = 0.19$  (1, 2, 3 – стехиометрические образцы ( $\gamma = 0$ ), 1', 2', 3' – образцы, отожженные в кислороде).

Для нахождения энергии активации проводимости ( $E_{act}$ ) были построены зависимости сопротивления от температуры в диапазоне 130–220 К в координатах  $10^3 \cdot T^{-1} - \ln R$  и аппроксимированы прямыми линиями (рис. 3).

Полученные значения  $E_{act}$  приведены в табл. 3.

Энергия активации и максимальное сопротивление стехиометрических и отожженных в кислороде образцов (табл. 3) уменьшаются с увеличением содержания стронция, а манганиты со сверхстехиометрическим содержанием кислорода имеют значительно более низкие значения  $E_{act}$  и  $\rho_{max}$ .

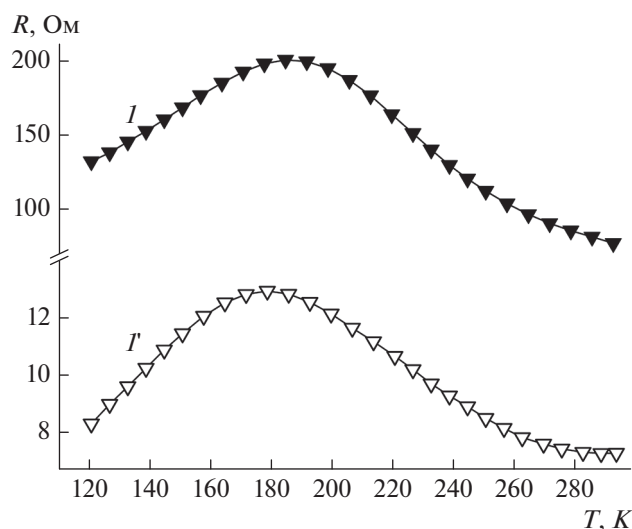
В манганитах  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$  наблюдается переход металл–полупроводник (рис. 4): при температуре  $T_{ms} = 186$  К в стехиометрическом образце и при 179 К в манганите с  $\gamma =$

$= 0.01$ . В этом случае снижение температуры перехода, очевидно, связано с наличием катионных вакансий.

Интересно отметить, что электрические характеристики исследованных манганитов более чувствительны к содержанию катионов и особенно кислорода по сравнению с магнитными параметрами. Это обстоятельство можно объяснить неоднородным распределением ионов и влиянием катионных вакансий, что приводит к изменению зонного спектра манганитов [7, 10]. Кроме того, неоднородности могут служить центрами рассеяния носителей заряда. В то же время, вакансионный механизм диффузии может способствовать формированию более однородной струк-

**Таблица 3.** Энергия активации проводимости и максимальное удельное сопротивление ( $\rho_{max}$ , при  $T = 123$  К) стехиометрических образцов (I) и отожженных в кислороде (II)

Образцы	$E_{act}$ , эВ		$\rho_{max}$ , КОМ · см	
	I	II	I	II
$\text{La}_{0.850}\text{Sr}_{0.150}\text{Mn}_{0.900}\text{Mg}_{0.050}\text{Ge}_{0.050}\text{O}_{3+\gamma}$	0.10	0.05	11.3	0.57
$\text{La}_{0.830}\text{Sr}_{0.170}\text{Mn}_{0.900}\text{Mg}_{0.050}\text{Ge}_{0.050}\text{O}_{3+\gamma}$	0.09	0.04	4.1	0.30
$\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.900}\text{Mg}_{0.050}\text{Ge}_{0.050}\text{O}_{3+\gamma}$	0.07	0.02	1.6	0.12



**Рис. 4.** Температурные зависимости сопротивления манганитов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$  с фазовым переходом металл–полупроводник:  $I - \gamma = 0$ ,  $T_{ms} = 186$  К;  $I' - \gamma = 0.01$ ,  $T_{ms} = 179$  К.

туры в результате длительного отжига манганитов в кислороде.

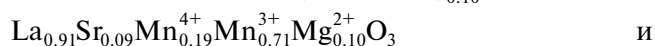
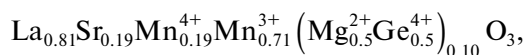
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В манганитах системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$ , отожженных при 1223 К и парциальном давлении кислорода в газовой фазе  $10^5$  Па, концентрация сверхстехиометрического кислорода уменьшается с увеличением содержания стронция. При этом значение индекса кислородной нестехиометрии  $\gamma$  меньше, чем в манганитах базовой системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\gamma}$  [7].

Намагниченность и точка Кюри исследованных манганитов возрастают как функции содержания Sr и имеют более высокие значения, чем стехиометрические образцы. Однако указанные магнитные параметры отличаются незначительно.

Напротив, электрические характеристики сильно зависят от катионного состава и содержания кислорода. Манганиты исследованной системы при  $0.15 \leq x \leq 0.19$  имеют полупроводниковый характер проводимости в диапазоне 123–293 К. Максимальное удельное сопротивление и энергия активации образцов значительно уменьшаются с увеличением содержания стронция и сверхстехиометрического кислорода. Стехиометрические и отожженные в кислороде образцы с содержанием стронция  $x = 0.30$  обладают переходом металл–полупроводник при 186 и 179 К, соответственно.

Выполнено сравнение магнитных параметров манганитов



$\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}_{0.19}^{4+}\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Ge}_{0.10}^{4+}\text{O}_3$ , имеющих одинаковые концентрации заместителей марганца и эквивалентные концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ . Намагниченность и точка Кюри Ge-замещенного манганита значительно выше, чем у Mg-замещенного, а значения  $\sigma$  и  $T_C$ , рассчитанные по правилу аддитивности, близки к экспериментальным значениям для манганита с двойным замещением марганца ( $\text{Mg}_{0.5}^{2+}\text{Ge}_{0.5}^{4+}$ ).

Цинксодержащий манганит

$\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.19}^{4+}\text{Mn}_{0.71}^{3+}(\text{Zn}_{0.5}^{2+}\text{Ge}_{0.5}^{4+})_{0.10}\text{O}_3$  имеет более высокие магнитные параметры, чем магнийсодержащий манганит аналогичного состава.

Рассмотрены особенности зависимостей свойств исследованных манганитов от состава с учетом ряда конкурирующих эффектов и факторов: влияние стронция, заместителей марганца и содержания кислорода на количество пар ( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ), связанных двойным обменным взаимодействием, и также на отношение  $c/a$ ; электронная конфигурация, заряд и радиус заместителей марганца; неоднородное распределение ионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  и катионных вакансий; нарушение обменных связей между ионами  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  за счет экранирования  $\text{Mn}^{4+}$  ионами  $\text{Mg}^{2+}$  и вакансиями; роль вакансионного механизма диффузии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belich N., Udalova N., Semenova A. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. Art. No. 550625.
2. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Устинов В.В. // УФН. 2018. Т. 188. № 8. С. 801; Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V. // Phys. Usp. 2018. V. 61. No. 8. P. 719.
3. Presniakov I.A., Rusakov V.S., Gubaidulina T.V. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. No. 21. Art. No. 214407.
4. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 476. P. 371.
5. Баделин А.Г., Карпасюк В.К., Смирнов А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 2. С. 168; Badelin A.G., Karpasyuk V.K., Smirnov A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 2. P. 100.
6. Карпасюк В.К., Баделин А.Г. Структура и магнитные характеристики лантан-стронциевых манганитов с замещением марганца разновалентными ионами. Астрахань: ИП Сорокин Р.В., 2016. 92 с.
7. Mizusaki J., Mori N., Takai H. et al. // Solid State Ion. 2000. V. 129. P. 163.
8. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. No. 5. P. 751.
9. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M. et al. // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. V. 10. No. 21. Art. No. 42746.

10. *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1996. Т. 166. С. 833; *Nagaev E.L.* // Phys. Usp. 1996. V. 39. No. 8. P. 781.
11. *Ahmed A.M., Kattwinkel A., Hamad N. et al.* // J. Magn. Mater. 2002. V. 242–245. Part II. P. 719.
12. *Pickett W.E., Singh D.J.* // Europhys. Lett. 1995. V. 32. P. 759.
13. *Карнасюк В.К., Баделин А.Г., Державин И.М., Меркулов Д.И.* // Персп. матер. 2018. № 4. С. 5; *Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M., Merkulov D.I.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2018. V. 9. No. 5. P. 807.
14. *Urushibara A., Moritomo Y., Arima T. et al.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 20. Art. No. 14103.
15. *Merkulov D., Badelin A., Estemirova S., Karpasyuk V.* // Acta Phys. Polon. A. 2015. V. 127. No. 2. P. 248.
16. *Балагуров А.М., Бобриков И.А., Помякушин В.Ю. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 82. № 9. С. 672; *Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Pomyakushin V.Yu. et al.* // JETP Lett. 2005. V. 82. No. 9. P. 594.

## Competitive effects of substitutions in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.9}(\text{Mg}_y\text{Ge}_z)_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$ system

A. G. Badelin<sup>a, \*</sup>, I. M. Derzhavin<sup>a</sup>, V. K. Karpasyuk<sup>a</sup>, S. Kh. Estemirova<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Astrakhan State University, Astrakhan, 414056 Russia

<sup>b</sup> Institute for Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russian

\*e-mail: alexey\_badelin@mail.ru

Structural, magnetic, and electrical characteristics of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$  ( $0.15 < x < 0.30$ ,  $\gamma = 0$ ,  $\gamma > 0$ ) and  $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}_{0.90}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_3$  manganites are investigated and compared. Comparison of the properties of manganites having identical summary concentrations of substituents for manganese and equivalent concentrations of  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  ions revealed several competing effects caused by  $\text{Sr}^{2+}(4p^6)$ ,  $\text{Mg}^{2+}(2p^6)$ ,  $\text{Ge}^{4+}(3d^{10})$  ions and oxygen.