

УДК 538.91+538.95

EDN: AZKZVQ DOI: 10.31429/vestnik-22-2-89-95

## Дефекты нестехиометрии и электромагнитные свойства манганитов $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.35}\text{Ce}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$ с различным содержанием кислорода

А. Г. Баделин<sup>1</sup>, З. Р. Датская<sup>1</sup>✉, В. К. Карпасюк<sup>1</sup>, Е. А. Корнеева<sup>1</sup>,  
С. Х. Эстемирова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева, ул. Татищева, 20а, Астрахань, 414056, Россия

<sup>2</sup> Институт металлургии Уральского отделения РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016, Россия

✉ Датская Замира Растямовна; ORCID 0000-0002-8359-3379; SPIN 2057-7666; e-mail: mira-phys@mail.ru

**Аннотация.** Синтезированы однофазные керамические образцы манганитов  $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.35}\text{Ce}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$  с ромбоэдрической структурой. Различная концентрация кислорода в манганитах достигнута с помощью термообработок при различном давлении кислорода в газовой фазе. Путем сопоставления расчетных и экспериментальных значений объема элементарной ячейки найдено, что в стехиометрическом манганите ( $\gamma = 0$ ) и в образце, отожженном в кислороде ( $\gamma = 0,002$ ), кобальт присутствует в виде  $\text{Co}^{3+}$ . В образце, отожженном в глубоком вакууме ( $\gamma = -0,022$ ), содержатся ионы  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Наибольшими значениями намагниченности, точки Кюри, температуры перехода «металл–полупроводник» обладает манганит с  $\gamma = 0,002$ . Манганит с концентрацией анионных вакансий  $\delta = 0,022$  имеет наиболее низкую точку Кюри и максимальную ширину температурного интервала перехода «ферромагнетик–парамагнетик». Дана интерпретация установленных закономерностей.

**Ключевые слова:** керамические образцы, ромбоэдрическая структура, валентное состояние ионов, катионные и анионные вакансии, намагниченность, точка Кюри, переход «металл–полупроводник», неоднородности.

**Финансирование.** Исследование выполнено за счет гранта РНФ (23-22-10005).

**Цитирование:** Баделин А. Г., Датская З. Р., Карпасюк В. К., Корнеева Е. А., Эстемирова С. Х. Дефекты нестехиометрии и электромагнитные свойства манганитов  $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.35}\text{Ce}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$  с различным содержанием кислорода // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2025. Т. 22, № 2. С. 89–95. EDN: AZKZVQ. DOI: 10.31429/vestnik-22-2-89-95

Поступила 30 мая 2025 г. После доработки 16 июня 2025 г. Принято 19 июня 2025 г. Публикация 30 июня 2025 г.

Концепция работы (Карпасюк В.К., Баделин А.Г.), синтез образцов манганитов, электромагнитные измерения (Баделин А.Г.), рентгенографический анализ (Эстемирова С.Х.), вывод структурных формул (Карпасюк В.К., Датская З.Р., Корнеева Е.А.), проведение расчетов (Датская З.Р., Корнеева Е.А.), анализ данных (Карпасюк В.К.), написание статьи (Карпасюк В.К., Баделин А.Г., Датская З.Р.), внесение правок, утверждение окончательного варианта (все авторы). Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© Автор(ы), 2025. Статья открытого доступа, распространяется по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (CC BY).

## Nonstoichiometry Defects and Electromagnetic Properties of $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.35}\text{Ce}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$ Manganites with Different Oxygen Content

A. G. Badelin<sup>1</sup>, Z. R. Datskaya<sup>1</sup>✉, V. K. Karpasyuk<sup>1</sup>, E. A. Korneeva<sup>1</sup>, S. Kh. Estemirova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Astrakhan Tatishchev State University, Tatishchev st., 20a, Astrakhan, 414056, Russia

<sup>2</sup> Institute for Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Science, st. Amundsen, 101, Ekaterinburg, 620016, Russia

✉ Zamira R. Datskaya; ORCID 0000-0002-8359-3379; e-mail: mira-phys@mail.ru

**Abstract.** Single-phase ceramic samples of  $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.35}\text{Ce}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$  manganites with rhombohedral structure were synthesized. Different oxygen concentrations ( $\gamma = 0$ ,  $\gamma = -0.022$ ,  $\gamma = 0.002$ ) were achieved by heat treatment of sintered (initial) samples at the temperature of 1223 K and different partial pressure of oxygen in the gas phase. By comparing calculated and experimental values of the unit cell volume, concentrations of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Co}^{3+}$  ions in the obtained samples were found. In the stoichiometric

manganite ( $\gamma = 0$ ) and in the sample annealed in oxygen ( $\gamma = 0.002$ ), cobalt is present in the  $\text{Co}^{3+}$  state. The sample annealed in high vacuum ( $\gamma = -0.022$ ) contains  $\text{Co}^{2+}$  (10 %) and  $\text{Co}^{3+}$  (90 %) ions. Manganite annealed in oxygen has the highest values of magnetization, Curie point, metal-semiconductor transition temperature, and conductivity, which is due to the higher concentration of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  ion pairs in this sample. Manganite annealed in high vacuum, containing significant concentration of oxygen vacancies ( $\delta = 0.022$ ) and  $\text{Co}^{2+}$  ions, has a minimum Curie temperature and a fairly low metal-semiconductor transition temperature. The maximum width of the temperature range of ferromagnetic–paramagnetic transition indicates a high inhomogeneity of the distribution of different valence ions in this sample due to the Coulomb interaction. The initial oxygen-deficient sample ( $\gamma = -0.006$ ) also has similar characteristics. **Keywords:** ceramic samples, rhombohedral structure, valence state of ions, cation and anion vacancies, magnetization, Curie point, metal-semiconductor transition, inhomogeneities.

**Funding.** The study was carried out at the expense of the Russian Science Foundation grant (23-22-10005).

**Cite as:** Badelin, A. G., Datskaya, Z. R., Karpasyuk, V. K., Korneeva, E. A., Estemirova, S. Kh., Nonstoichiometry defects and electromagnetic properties of  $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.35}\text{Ce}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$  manganites with different oxygen content. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2025, vol. 22, no. 2, pp. 89–95. DOI: 10.31429/vestnik-22-2-89-95

Received 30 May 2025. Revised 16 June 2025. Accepted 19 June 2025. Published 30 June 2025.

The concept of work (Karpasyuk V.K., Badelin A.G.), synthesis of manganite samples, electromagnetic measurements (Badelin A.G.), X-ray analysis (Estemirova S.Kh.), derivation of structural formulas (Karpasyuk V.K., Datskaya Z.R., Korneeva E.A.), calculations (Datskaya Z.R., Korneeva E.A.), data analysis (Karpasyuk V.K.), writing an article (Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Datskaya Z.R.), making edits, approving the final version (all authors). The authors declare no competing interests.

© The Author(s), 2025. The article is open access, distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](#) license.

## Введение

Манганиты с перовскитоподобной структурой представляют интерес как перспективные функциональные материалы для различных технических приложений, а также как привлекательные объекты познания свойств сильно коррелированных систем [1–4]. Одной из важных особенностей манганитов является склонность к нестехиометрии по кислороду с возникновением катионных или анионных вакансий [5]. Возможно также образование однозарядных ионов кислорода [6]. Введение в базовые составы гетеровалентных ионов, являющихся донорами или акцепторами, и изменение содержания дефектов нестехиометрии определяют концентрацию ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , двойное обменное взаимодействие между которыми является важнейшим механизмом формирования магнитных и транспортных свойств манганитов [3, 7]. При этом соотношение различных механизмов зарядовой компенсации в ряде случаев остается дискуссионным [5, 6].

Механизмы формирования свойств легированных нестехиометрических материалов в случаях комбинированного введения разновалентных ионов в разные подрешетки, приводящего к возникновению неоднородных состояний [8–10], пока что не вполне изучены.

В работах [11–13] исследованы манганиты лантана, легированные ионами  $\text{Ce}^{4+}$ , обеспечивающими электронную проводимость, в отличие от манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x^{2+}\text{MnO}_3$ , которые при  $x < 0,5$  обладают дырочной проводимостью [3, 7], причем в области  $0,1 \leq x \leq 0,17$  при температурах ниже точки Кюри они проявляют свойства ферромагнитных полупроводников, а с увеличением содержания стронция вблизи значения  $x \approx 0,175$  испытывают переход в металлическую фазу.

В работе [9] представлены экспериментальные данные о влиянии одновременного замещения стронция ионами  $\text{Ce}^{4+}$  и марганца — ионами  $\text{Zn}^{2+}$  в манганитах системы  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35-c}\text{Ce}_c\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3+\gamma}$  ( $c = 0; 0,05$ ;  $x = 0; 0,05; 0,10$ ) на их структурные, магнитные и электрические характеристики. Полученные образцы с  $c = 0,05$  содержали примесь фазы  $\text{CeO}_2$ , количество которой возрастало от 0,5 до 1,9 масс. % с увеличением содержания цинка. Рассмотрены подходы к интерпретации экспериментальных данных.

Составы с содержанием кобальта более сложны и интересны, поскольку кобальт в манганитах может находиться в состояниях  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ . В работе [14] исследованы и сопоставле-

ны структурные и электромагнитные характеристики манганитов в системе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}(\text{Fe}_{0.5}\text{Me}_{0.5})_{0.1}\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mg}$ ) в зависимости от конфигурации электронных оболочек замещающих марганец ионов. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что кобальт находится в состоянии  $\text{Co}^{3+}(3d^6)$  и участвует в ферромагнитном упорядочении рассматриваемой системы. Состав с кобальтом имеет наиболее высокие значения магнитных параметров.

Целью настоящего исследования является синтез однофазных образцов манганитов  $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.35}\text{Ce}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$  с  $\gamma < 0$ ,  $\gamma = 0$ ,  $\gamma > 0$ , установление их строения во взаимосвязи с намагниченностью, точкой Кюри, температурой перехода «металл-полупроводник» и анализ процессов зарядовой компенсации.

## 1. Объекты и методы исследования

Состав образцов выбран в области ромбоэдрической ферромагнитной фазы диаграммы состояния базовой La–Sr системы [3, 7] с достаточно высокими значениями намагниченности и точки Кюри.

Синтез осуществлялся по керамической технологии с тщательной гомогенизацией. Исходные вещества (высушенные порошки  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), взятые в соответствующих стехиометрических соотношениях, были смешаны и измельчены в шаровой мельнице с добавлением этилового спирта в течение 4 ч. Полученную смесь после высушивания и брикетирования подвергли предварительному обжигу в течение 4 ч. при температуре 1273 К, затем второму помолу, который производился в течение 10 ч. За этой операцией последовали сушка, введение поливинилового спирта в качестве связующего, перемешивание, грануляция, прессование образцов и выжигание связующего.

Спекание образцов было осуществлено на воздухе при температуре  $T = 1673$  К с изотермической выдержкой в течение 10 ч. Охлаждение образцов происходило вместе с печью.

Отметим, что образцы, спеченные при  $T = 1523$  К, оказались неоднородными.

С целью достижения различного содержания кислорода в манганитах, спеченные (исходные) образцы были подвергнуты термообработкам при температуре 1223 К и различном парциальном давлении кислорода ( $P_{\text{O}_2}$ ) в газовой фазе в течение 96 ч.

Для обеспечения стехиометрического содержания кислорода ( $\gamma = 0$ ) образцы были отожжены при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-1}$  Па. Обоснование данного режима отжига приведено в [15] на основании данных работы [5].

С целью получения манганитов с дефицитом кислорода ( $\gamma < 0$ ) термообработка образцов была выполнена при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-8}$  Па, а для достижения избыточного содержания кислорода ( $\gamma > 0$ ) — при  $P_{\text{O}_2} = 10^5$  Па.

Фазовый состав и параметры элементарной ячейки синтезированных манганитов были определены методом рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Расчет структурных данных произведен методом Ритвельда [16].

По данным о разности объема элементарной ячейки образцов, прошедших различные термообработки, и объема ячейки стехиометрического манганита, предложенными ранее методами [6] вычислены значения индекса кислородной нестехиометрии  $\gamma$ .

Удельная намагниченность ( $\sigma$ ) измерена баллистическим методом в постоянном магнитном поле 0,56 Тл при температуре 80 К.

По температурным зависимостям магнитной проницаемости ( $\mu(T)$ ), построенным при частоте магнитного поля 99,9 кГц, была определена точка Кюри ( $T_C$ ) как температура, соответствующая максимуму  $|d\mu/dT|$ .

Электрические характеристики измерены с использованием контактов, изготовленных из самозатвердевающей металлоорганической смеси, содержащей 99% серебра. Температура перехода «металл-полупроводник» ( $T_{ms}$ ) была определена по пику температурной зависимости сопротивления.

Таблица 1. Параметры  $a$ ,  $c$  и объем элементарной ячейки ( $V$ ) кристаллической решетки манганитов, индекс кислородной нестехиометрии ( $\gamma$ ) в зависимости от условий термообработки:

И — исходные образцы; I — отжиг при  $P_{O_2} = 10^{-1}$  Па; II —  $P_{O_2} = 10^{-8}$  Па; III —  $P_{O_2} = 10^5$  Па

Условия обработки	$a$ , nm	$c$ , nm	$V \times 10^3$ , nm <sup>3</sup>	$\gamma$
И	0,5486	1,3312	346,904	-0,006
I	0,5485	1,3309	346,759	0
II	0,5487	1,3319	347,335	-0,022
III	0,5484	1,3311	346,743	0,002

## 2. Результаты и их обсуждение

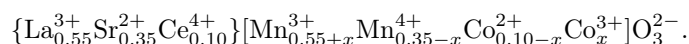
Все исходные и отожженные образцы являются однофазными с ромбоэдрической структурой. В табл. 1 приведены параметры кристаллической решетки и вычисленные значения индекса кислородной нестехиометрии.

Наибольший объем элементарной ячейки имеет манганит, отожженный в глубоком вакууме и содержащий анионные вакансии (табл. 1), поскольку в результате процессов восстановления  $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  возрастает содержание ионов с более высокими значениями ионных радиусов [17].

Соответственно, элементарной ячейкой минимального объема обладает образец с избыточным содержанием кислорода, отожженный при  $P_{O_2} = 10^5$  Па.

Известно [14], что кобальт в манганитах может находиться в состояниях  $Co^{2+}$  и  $Co^{3+}$ . Соотношение концентраций этих ионов зависит от условий синтеза. Сопоставлением расчетных значений объема элементарной ячейки при различном содержании ионов  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  с рентгеноструктурными данными найдем их концентрации в синтезированных образцах.

Если концентрация ионов  $Co^{3+}$  в исследуемом манганите составляет  $x$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ), то при стехиометрическом содержании кислорода ( $\gamma = 0$ ) манганит будет иметь следующую структурную формулу:



Объем элементарной ячейки, приходящийся на одну формульную единицу ( $v = V/Z$ ,  $Z = 6$  для ромбоэдрической структуры), определяется выражением [18]:

$$v = \left[ \frac{\theta_{cp} + \beta_{cp}}{1,207} \right]^3,$$

где  $\theta_{cp}$  и  $\beta_{cp}$  — средние значения характеристических расстояний катион-анион в подрешетке с координационным числом 12 и в окта-подрешетке с координационным числом 6.

С учетом поправок Кеслера [19] эффективные характеристические расстояния для соответствующих ионов равны:

$$\theta_{La} = 0,272 \text{ нм}; \quad \theta_{Sr} = 0,280 \text{ нм}; \quad \theta_{Ce} = 0,250 \text{ нм};$$

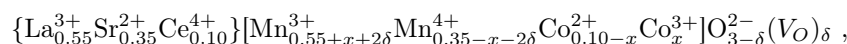
$$\beta_{Mn3+} = 0,199 \text{ нм}; \quad \beta_{Mn4+} = 0,183 \text{ нм}; \quad \beta_{Co2+} = 0,2105 \text{ нм}; \quad \beta_{Co3+} = 0,191 \text{ нм}.$$

При  $\gamma = 0$  экспериментальное значение объема ячейки на формульную единицу  $v_{\text{э}} = 57,79 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ , а расчетное значение при трехвалентном состоянии кобальта ( $x = 0,10$ ) равно  $57,82 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ , что явно свидетельствует о том, что в реальном стехиометрическом манганите двухвалентный кобальт отсутствует, поскольку радиус иона  $Co^{2+}$  больше радиуса  $Co^{3+}$ . Очевидно, что в манганите со сверхстехиометрическим содержанием кислорода, тем более, содержится только  $Co^{3+}$  ( $x = 0,10$ ).

Для образцов с дефицитом кислорода (т.е. содержащих анионные вакансии) при механизме зарядовой компенсации  $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$  структурная формула может быть представлена в виде

Таблица 2. Удельная намагниченность ( $\sigma$ ) при 80 К, температура Кюри ( $T_c$ ), ширина перехода «ферромагнетик–парамагнетик» ( $\Delta T$ ) и температура перехода «металл–полупроводник» ( $T_{ms}$ ) образцов манганитов в зависимости от условий термообработки: И — исходные образцы; I — отжиг при  $P_{O_2} = 10^{-1}$  Па; II —  $P_{O_2} = 10^{-8}$  Па; III —  $P_{O_2} = 10^5$  Па

Условия обработки	$\sigma$ , $\text{A} \times \text{м}^2/\text{кг}$	$T_c$ , К	$\Delta T$ , К	$T_{ms}$ , К
И	64,9	282	7	225
I	64,0	280	4	264
II	64,2	277	8	245
III	65,0	282	6	270



где  $\delta = |\gamma|$ ,  $\text{V}_\text{O}$  — кислородная вакансия.

С учетом характеристических расстояний катион-кислородная вакансия [20] ( $\theta'_i$  — для лантана, стронция и церия,  $\beta'_j$  — для ионов марганца и кобальта), средние значения характеристических расстояний в подрешетках будут равны

$$\theta_{\text{cp}} = [0,55\theta_{La} + 0,35\theta_{Sr} + 0,1\theta_{Ce}] \left(1 - \frac{2\delta}{9}\right) + [0,55\theta'_{La} + 0,35\theta'_{Sr} + 0,1\theta'_{Ce}] \frac{2\delta}{9},$$

$$\begin{aligned} \beta_{\text{cp}} = & [(0,55 + x + 2\delta) \beta_{Mn3+} + (0,35 - x - 2\delta) \beta_{Mn4+} + (0,1 - x) \beta_{Co2+} + x \beta_{Co3+}] \left(1 - \frac{\delta}{9}\right) + \\ & + [(0,55 + x + 2\delta) \beta'_{Mn3+} + (0,35 - x - 2\delta) \beta'_{Mn4+} + (0,1 - x) \beta'_{Co2+} + x \beta'_{Co3+}] \frac{\delta}{9}. \end{aligned}$$

Радиус кислородной вакансии в манганитах равен  $R_{\text{VO}} = 0,103$  нм [20]. Фактически  $\theta_i - \theta'_i = \beta_j - \beta'_j = R_{\text{O}}^{2-} - R_{\text{VO}} = 0,033$  нм ( $R_{\text{O}}^{2-}$  — радиус иона кислорода) для любого катиона. Тогда выражения для  $\theta_{\text{cp}}$  и  $\beta_{\text{cp}}$  в первом приближении по  $\delta$  приобретут следующий вид:

$$\theta_{\text{cp}} = 0,55\theta_{La} + 0,35\theta_{Sr} + 0,1\theta_{Ce} - 0,0073\delta,$$

$$\begin{aligned} \beta_{\text{cp}} = & (0,55 + x) \beta_{Mn3+} + (0,35 - x) \beta_{Mn4+} + (0,1 - x) \beta_{Co2+} + x \beta_{Co3+} + \\ & + 2(\beta_{Mn3+} - \beta_{Mn4+}) \delta - 0,0037\delta. \end{aligned}$$

Подставляя эти выражения в формулу для объема элементарной ячейки на формульную единицу ( $v$ ) и приравнивая  $v$  экспериментальному значению  $v_3$ , получим уравнение для вычисления  $x$ .

У образца, отожженного при парциальном давлении кислорода  $10^{-8}$  Па,  $v_3 = 57,89 \times 10^{-3}$  нм<sup>3</sup>,  $\delta = 0,022$  (табл. 1), и расчетное значение содержания ионов  $\text{Co}^{3+}$  составляет  $x = 0,09$  формульных единиц (ф.е.).

Данные о магнитных параметрах и температуре перехода «металл–полупроводник» полученных образцов манганитов приведены в табл. 2.

Наибольшими значениями намагниченности, точки Кюри, температуры перехода «металл–полупроводник» и проводимости обладает манганит, отожженный в кислороде. Это, очевидно, обусловлено наиболее высокой концентрацией в этом манганите пар ионов  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ , связанных двойным обменным взаимодействием.

Обращает на себя внимание минимальная  $T_c$  и достаточно низкое значение  $T_{ms}$  мангани-та, отожженного в глубоком вакууме, имеющего значительную концентрацию кислородных вакансий и содержащего небольшое количество ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Максимальная ширина температурного интервала перехода «ферромагнетик–парамагнетик» свидетельствует о высокой неоднородности распределения в этом образце разновалентных ионов вследствие кулоновского взаимодействия [6, 15]. Этот вывод можно отнести и к исходному образцу, также содержащему кислородные вакансии, имеющему низкие значения  $T_{ms}$  и сравнительно большую величину  $\Delta T$ .

## Заключение

1. Синтезированы однофазные керамические образцы манганитов  $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.35}\text{Ce}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$ , имеющие ромбоэдрическую структуру. Различная концентрация кислорода ( $\gamma = 0$ ,  $\gamma < 0$ ,  $\gamma > 0$ ) в манганитах достигнута с помощью термообработок спеченных образцов при температуре 1223 К и различном парциальном давлении кислорода в газовой фазе.

2. Сопоставлением расчетных значений объема элементарной ячейки манганитов при различном содержании ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  с рентгеноструктурными данными найдены их концентрации в синтезированных образцах.

3. В стехиометрическом манганите и в образце, отожженном в кислороде, кобальт присутствует в состоянии  $\text{Co}^{3+}$ . В образце, отожженном в глубоком вакууме (при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-8}$  Па), содержатся ионы  $\text{Co}^{3+}$  (0,09 ф.е) и  $\text{Co}^{2+}$  (0,01 ф.е.).

4. Наибольшими значениями намагниченности, точки Кюри, температуры перехода «металл–полупроводник» и проводимости обладает манганит, отожженный в кислороде, что обусловлено более высокой концентрацией в этом манганите пар ионов  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ .

5. Манганит, отожженный в глубоком вакууме, содержащий значительную концентрацию кислородных вакансий и ионы  $\text{Co}^{2+}$ , имеет минимальную температуру Кюри и достаточно низкое значение  $T_{ms}$ . Максимальная ширина температурного интервала перехода «ферромагнетик–парамагнетик» свидетельствует о высокой неоднородности распределения в этом образце разновалентных ионов вследствие кулоновского взаимодействия. Подобными характеристиками обладает также исходный образец с дефицитом кислорода.

## Литература [References]

1. Belich, N., Udalova, N., Semenova, A., Petrov, A., Fateev, S., Tarasov, A., Goodilin, E., Perovskite puzzle for revolutionary functional materials. *Front. Chem.*, 2020, vol. 8, p. 550625. DOI: [10.3389/fchem.2020.550625](https://doi.org/10.3389/fchem.2020.550625)
2. Krichene, A., Boujelben, W., Multifunctionality of phase-separated manganites. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2022, vol. 35, pp. 2609–2613. DOI: [10.1007/s10948-022-06374-7](https://doi.org/10.1007/s10948-022-06374-7)
3. Bebenin, N.G., Zainullina, R.I., Ustinov, V.V., Colossal magnetoresistance manganites. *Physics-Uspexhi*, 2018, vol. 61, no. 8, pp. 719–738. DOI: [10.3367/UFNe.2017.07.038180](https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.07.038180)
4. Баделин, А.Г., Бич, Г.В., Карпасюк, В.К., Шапошников, П.А., Эстемирова, С.Х., Нелинейная связь между током и напряжением в допированных никелем лантан-стронциевых поликристаллических манганитах. *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*, 2022, т. 19, № 1, с. 76–82. [Badelin, A.G., Bich, G.V., Karpasyuk, V.K., Shaposhnikov, P.A., Estemirova, S.H., Nonlinear relationship between current and voltage in nickel-doped lanthanum-strontium polycrystalline manganites. *Ekologicheskij vestnik nauchnyh centrov Chernomorskogo ekonomicheskogo sotrudnichestva = Ecological Bulletin of Scientific Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2022, vol. 19, no. 1, pp. 76–82. (in Russian)] DOI: [10.31429/vestnik-19-1-76-82](https://doi.org/10.31429/vestnik-19-1-76-82)
5. 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, vol. 129, pp. 163–177.
6. Karpasyuk, V.K., Badelin, A.G., Merkulov, D. I., Derzhavin, I.M., Estemirova, S.Kh., Unusual properties and features of oxygen nonstoichiometry of La-Sr manganites with manganese replacement by a combination of nickel and germanium. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, vol. 1347, ArticleID 012036. DOI: [10.1088/1742-6596/1347/1/012036](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012036)
7. Dagotto, E., Hotta, T., Moreo, A., Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics reports*, 2001, vol. 344, pp. 1–153. DOI: [10.1016/S0370-1573\(00\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00121-6)
8. Moualhi, Y., Alamri, A., Kossi, S.El, Dhahri, R., Al-Syadi, A.M., Kenanyd, E.B., Rahmouni, H., Investigation of the structural, magnetic, and electrical characteristics of the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ . *RSC Adv.*, 2024, vol. 14, pp. 29271–29281.
9. Karpasyuk, V.K., Badelin, A.G., Datskaya, Z.R., Merkulov, D.I., Estemirova, S.Kh., Properties of La-Sr Manganites with Combined Substitution of Different Valence Ions for Strontium and Manganese. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2018, vol. 9, no. 2, pp. 201–206.



10. Kowalik, M., Tokarz, W., Kolodziejczyk A., Electronic band structures of  $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}(\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_{1/3}\text{O}_3$ . *Acta Phys. Pol. A*, 2015, vol. 127, no. 2, pp. 251–253. DOI: [10.12693/APhysPolA.127.251](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.251)
11. Raychaudhuri, P., Mitra, C., Mann, P.D.A., Wirth, S., Phase diagram and Hall effect of the electron doped manganite  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ . *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, pp. 8328–8330.
12. Mitra, C., Hu, Z., Raychaudhuri, P., Wirth, S., Csiszar, S.I., Hsieh, H.H., Lin, H.-J., Chen, C.T., Tjeng, L.H., Direct observation of electron doping in  $(\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})\text{MnO}_3$  using X-RAY absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 67, pp. 092404–092407.
13. Han, S.W., Kang, J.-S., Kim, K.H., Lee, J.D., Kim, J.H., Wi, S.C., Mitra, C., Raychaudhuri, P., Wirth, S., Kim, K.J., Kim, B.S., Jeong, J.I., Kwon, S.K., Min, B.I., Photoemission and x-ray absorption spectroscopy study of electron-doped colossal magnetoresistance manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69, p. 104406–104412.
14. Badelin, A.G., Karpasyuk, V.K., Estemirova, S.Kh., Comparative study of the structure and electromagnetic characteristics of manganites doped with cation pairs (Fe,Zn), (Fe,Co), (Fe,Mg). *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2024, vol. 88, no. 7, pp. 1172–1175.
15. Карпасюк, В.К., Баделин, А.Г., Структура и магнитные характеристики лантан-стронциевых манганитов с замещением марганца разновалентными ионами. Астрахань, Издатель Сорочкин Р.В., 2016. [Karpasyuk, V.K., Badelin, A.G., *Struktura i magnitnye harakteristiki lantan-stroncievykh manganitov s zamesheniem manganca raznivalentnymi ionami* = Structure and magnetic characteristics of lanthanum-strontium manganites with manganese substitution by heterovalent ions. Astrahan, Izdatel Sorokin R.V., 2016. (in Russian)]
16. Rietveld, H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, vol. 2, pp. 65–71.
17. Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 1976, vol. 32, pp. 751–767. DOI: [10.1107/S0567739476001551](https://doi.org/10.1107/S0567739476001551)
18. Воробьев, Ю.П., Мень, А.Н., Фетисов, В.Б., Расчет и прогнозирование свойств оксидов. Москва, Наука, 1983. [Vorob'ev, Yu.P., Men', A.N., Fetisov, V.B., *Raschet i prognozirovanie svoystv oksidov* = Calculation and Prediction of Oxides Properties. Moscow, Nauka, 1983. (in Russian)]
19. Кеслер, Я.А., Межатомные расстояния в оксидах, сульфидах и селенидах с плотнейшей упаковкой. *Неорганические материалы*, 1993, т. 29, № 2, с. 165–172. [Kesler, Ya.A., Interatomic distances in oxides, sulfides and selenides with closest-packed structure. *Neorganicheskie materialy* = Inorganic materials, 1993, vol. 29, no. 2, pp. 165–172. (in Russian)]
20. Мусаева, З.Р., Влияние состава и дефектов нестехиометрии на электромагнитные свойства перовскитоподобных манганитов системы  $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Ti}_y\text{O}_{3+\gamma}$ : дисс. ... канд. физ.-мат. наук, Астрахань, 2007. [Musaeva, Z.R., *Vliyanie sostava i defektov nestehiometrii na elektromagnitnye svoystva perovskitopodobnykh manganitov sistemy*  $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Ti}_y\text{O}_{3+\gamma}$  = The influence of composition and non-stoichiometry defects on the electromagnetic properties of perovskite-like manganites of the  $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Ti}_y\text{O}_{3+\gamma}$  system: diss. cand. phis.-math. science, Astrahan, 2007. (in Russian)]