

PACS: 75.47.Gk, 75.47.Lx, 75.75.+a

А.В. Пащенко

ВЛИЯНИЕ СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО МАРГАНЦА
НА СТРУКТУРУ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА
МАНГАНИТОПЕРОВСКИТОВ $(Pr_{0.7}Sr_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\delta}$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: alpash@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30 марта 2010 года

Рентгеноструктурным, резистивным, магнитным и магниторезистивным методами исследовали влияние сверхстехиометрического марганца на структуру и свойства керамических манганитоперовскитов $(Pr_{0.7}Sr_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.2$). Установлены закономерности влияния x на параметр ромбоэдрической ($R\bar{3}c$) перовскитовой структуры, ее дефектность и средний ионный радиус, на температуры фазовых переходов металл–полупроводник и ферро–парамагнетик. Увеличение ρ_0 и T_{ms} с ростом x связано с изменением соотношения ионов Mn^{3+}/Mn^{4+} и концентрации вакансий, ослабляющих высокочастотный электронный обмен между этими ионами. Магниторезистивный эффект вблизи фазовых переходов связан с рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях, а в низкотемпературной области – с туннелированием на мезоструктурных неоднородностях межкристаллитных границ. Построена магнитная фазовая диаграмма.

Ключевые слова: манганит-празеоимовые перовскиты, дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезистивный эффект

1. Введение

Среди многочисленных редкоземельных (РЗ) манганитов с дискуссионной природой колоссального магниторезистивного (CMR) эффекта [1–4] наиболее интересны La-, Nd- и Pr-манганитоперовскиты [5–7], допированные Sr и содержащие сверхстехиометрический марганец [8–10]. Для этих редкоземельных манганитоперовскитов характерны сравнительно высокие температуры фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} и ферро–парамагнетик T_c , вблизи которых наблюдается CMR-эффект. Так, для $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ $T_c = 365$ К [11], для $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ $T_c = 130$ К [12], для $Pr_{0.3}Sr_{0.3}MnO_3$ $T_c = 265$ К [13].

Из перечисленных РЗ-манганитоперовскитов наиболее исследованы лантановые [14–16], содержащие сверхстехиометрический марганец, который,

растворяясь в матричной перовскитовой структуре в виде наноструктурных кластеров [17,18], повышает магниторезистивный эффект без снижения его температуры [17–19]. Это имеет важное практическое значение. В отличие от стабильного зарядового состояния La^{3+} ионы Pr способны изменять свою валентность $\text{Pr}^{3+} - \text{Pr}^{4+}$, что может проявиться в дефектообразовании и формировании свойств. Для Pr-содержащих манганитперовскитов такие данные практически отсутствуют. Поэтому цель данной работы, которая связана с установлением закономерности влияния сверхстехиометрического марганца на структуру, фазовые переходы, магнитные и резистивные свойства манганит-празеодим-стронциевых перовскитов, представляется актуальной.

2. Методы получения и исследования образцов

Синтез перовскитовой структуры из порошковых смесей заданного состава Pr_6O_{11} , Mn_3O_4 , SrCo_3 осуществляли твердофазной реакцией при 1000°C (20 h). После тщательного измельчения и перемешивания синтезированные порошки таблетировали при 0.2 GPa и спекали при 1350°C (4 h) в режиме медленного нагрева и охлаждения образцов. По относительному изменению массы контролировали изменение содержания кислорода. Исследования проводили с использованием следующих методов: рентгеноструктурного в Си-излучении на установке ДРОН-3; четырехконтактного резистивного на постоянном токе в интервале 77–400 K; магнитного – анализ температурных ($T = 77\text{--}400$ K) и полевых ($H = 0\text{--}0.5$ kOe) зависимостей дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} при $f = 600$ Hz; магниторезистивного метода $\text{MR} = \Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$ ($H = 0$ и 5 kOe, $T = 77\text{--}400$ K).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные свойства

Согласно рентгеноструктурным данным керамические образцы $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$, спеченные при 1350°C , содержали псевдокубическую перовскитовую структуру. Параметр решетки a при повышении x слабо уменьшался (рис. 1) вследствие

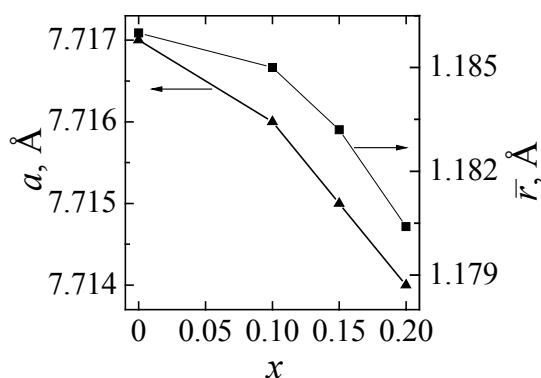


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки a и среднего ионного радиуса \bar{r} в $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$)

перовскитовую структуру. Параметр решетки a при повышении x слабо уменьшался (рис. 1) вследствие меньшего среднего ионного радиуса замещающих ионов $\text{Mn}_{0.7}^{3+} + \text{Mn}_{0.3}^{4+}$ с $\bar{r} = 0.75$ Å по сравнению с замещаемыми ионами $\text{Pr}_{0.7}^{3+} + \text{Sr}_{0.3}^{2+}$ с $\bar{r} = 1.40$ Å и изменения дефектности перовскитовой структуры. Поскольку сверхстехиометрический марганец растворяется в реальной перовскитовой решетке, необходимо предста-

вить вид такого твердого раствора. Ранее был установлен механизм дефектообразования для манганит-лантановых перовскитов [17–19], который основан на суперпозиции $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ [20] и циклических изменениях валентностей марганца и содержания кислорода при нагреве ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) и охлаждении ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$), когда при высоких температурах образуются анионные ($V^{(a)}$), а при охлаждении – катионные ($V^{(c)}$) вакансии. С учетом этого механизма была определена дефектность перовскитовой структуры. Молярные формулы такой дефектной перовскитовой структуры наших образцов приведены в таблице. Концентрационные изменения среднего ионного радиуса [21], рассчитанного для молярных формул (см. таблицу), в сравнении с изменениями параметра решетки a приведены на рис. 1.

Таблица
Молярные формулы идеальной (i) и дефектной (d) перовскитовой структуры $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ и соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$

x	i/d	Молярные формулы структуры	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$
0	i	$\{\text{Pr}_{0.7}^{3+}\text{Sr}_{0.3}^{2+}\}_A [\text{Mn}_{0.7}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}]_B \text{O}_3^{2-}$	2.33
	d	$\{\text{Pr}_{0.64}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}V_{0.09}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.64}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}V_{0.09}^{(c)}]_B \text{O}_{2.73}^{2-}V_{0.27}^{(a)}$	2.37
0.10	i	$\{\text{Pr}_{0.63}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}(\text{Mn}_{0.10}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.73}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}]_B \text{O}_{2.95}^{2-}V_{0.05}^{(a)}$	2.33
	d	$\{\text{Pr}_{0.57}^{3+}\text{Sr}_{0.24}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.76}^{3+}\text{Mn}_{0.24}^{4+}]_B \text{O}_{2.72}^{2-}V_{0.28}^{(a)}$	3.17
0.15	i	$\{\text{Pr}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.25}^{2+}(\text{Mn}_{0.15}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.75}^{3+}\text{Mn}_{0.25}^{4+}]_B \text{O}_{2.92}^{2-}V_{0.08}^{(a)}$	3.0
	d	$\{\text{Pr}_{0.54}^{3+}\text{Sr}_{0.23}^{2+}V_{0.19}^{(c)}(\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.77}^{3+}\text{Mn}_{0.23}^{4+}]_B \text{O}_{2.70}^{2-}V_{0.30}^{(a)}$	3.35
0.20	i	$\{\text{Pr}_{0.56}^{3+}\text{Sr}_{0.24}^{2+}(\text{Mn}_{0.20}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.76}^{3+}\text{Mn}_{0.24}^{4+}]_B \text{O}_{2.90}^{2-}V_{0.10}^{(a)}$	3.17
	d	$\{\text{Pr}_{0.51}^{3+}\text{Sr}_{0.22}^{2+}V_{0.18}^{(c)}(\text{Mn}_{0.09}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.78}^{3+}\text{Mn}_{0.22}^{4+}]_B \text{O}_{2.68}^{2-}V_{0.32}^{(a)}$	3.54

Одинаковый характер и удовлетворительное согласование концентрационных зависимостей a и r свидетельствуют о правомерности наших представлений о такой дефектности перовскитовой структуры. Расхождения величин $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$ можно объяснить неравномерностью распределения ионов и дефектов в связи с наноструктурным плоскостным расслоением и наличием наноструктурных кластеров, образованных сверхстехиометрическим марганцем. Следует отметить, что в случае идеальной i перовскитовой структуры (см. таблицу и рис. 1) наблюдается слишком сильное (на порядок) рассогласование между $\Delta r/r_0$ и $\Delta a/a_0$. Заслуживает внимания повышение степени кластеризации с ростом x . Это ранее наблюдали в манганит-лантановых перовскитах [18,19]. Дискуссионной остается структурная и магнитная природа кластеров, содержащих Mn^{2+} в деформированных

A-позициях при $x = 0.15$ и 0.20 . Магнетизм таких кластеров, проявляющийся при температуре ниже 45 К [19,22], объясняют скошенной структурой [23]. Существование Mn^{2+} в редкоземельных манганитоперовскитах наблюдали ЯМР-методом при 4.2 К в работе [24], а фотоэмиссионным резонансом – в [25].

Влияние сверхстехиометрического марганца должно проявиться не только на дефектности структуры, но и свойствах РЗ-манганитоперовскитов.

3.2. Резистивные свойства

Температурную зависимость удельного сопротивления керамических образцов различных составов, полученных при 1350°C, иллюстрирует рис. 2. Для всех составов $(Pr_{0.7}Sr_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.2$) наблюдается фазовый

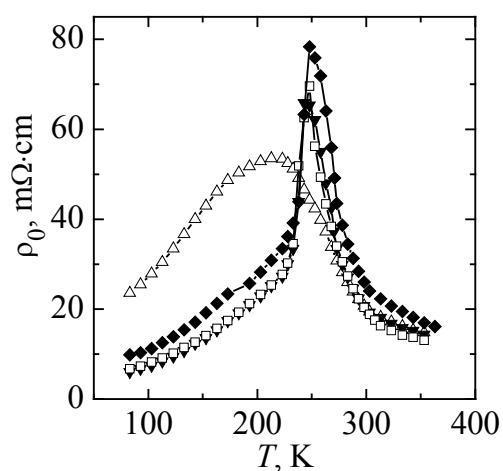


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления керамики $(Pr_{0.3}Sr_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\delta}$ ($t_{ann} = 1350^\circ C$): Δ – $x = 0$, ∇ – 0.1 , \square – 0.15 , \blacklozenge – 0.2

переход металл–полупроводник, температура которого T_{ms} имеет тенденцию к повышению с ростом x от 210 К ($x = 0$) до 250 К ($x = 0.2$). Величина ρ при этом также увеличивается от 55 $m\Omega \cdot cm$ ($x = 0$) до 80 $m\Omega \cdot cm$ ($x = 0.2$). Такое влияние сверхстехиометрического марганца на удельное сопротивление можно объяснить изменением соотношения Mn^{3+}/Mn^{4+} , концентрации дефектов вакансионного и кластерного типа и соотношения наноструктурированных областей с металлическим и полупроводниковым типом проводимости.

Образец с $x = 0$ существенно отличается от остальных образцов ($x = 0.1-0.2$) прежде всего более низкими значениями ρ_0 при T_{ms} и температуры фазового перехода металл–полупроводник ($T_{ms} = 210$ К). Характерным для этого образца является и сильное размытие T_{ms} по сравнению с другими образцами, для которых этот переход более четко выражен при $T_{ms} \approx 250$ К. Такая резистивная неоднородность, возможно, связана с наличием катионных вакансий, особенно в *B*-позициях (см. таблицу).

Заслуживает внимания влияние x на энергию активации E_a , рассчитанную для активационного процесса диффузионного типа [26,27] из уравнения $\rho = \left[(kT)/ne^2 \right] D \exp(E_a/kT)$ (где e , n – соответственно заряд и его концентрация, $D = a^2 v$ – коэффициент диффузии). Увеличение E_a с ростом x обусловлено, по-видимому, изменением соотношения Mn^{3+}/Mn^{4+} и дефектности перовскитовой структуры (см. таблицу), которая ослабляет электронный обмен между этими ионами.

3.3. Магнитные и магниторезистивные свойства

Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамических образцов с различным содержанием сверхстехиометрического марганца ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$) приведены на рис. 3. Для всех образцов наблюдается магнитный фазовый переход, который размыт, особенно для образца с $x = 0$. Для него характерны два пика ($T_{c1} = 165$ К, $T_{c2} = 280$ К). Для остальных образцов фазовый переход с $T_c = 225$ К менее размыт и слабо зависит от x . Можно отметить тенденцию к снижению T_c , определенному по максимуму χ_{ac} , и переходу в парамагнитное состояние от 280–305 К ($x = 0$) до 230–280 К ($x = 0.1$) и 222–275 К ($x = 0.2$). Доля ферромагнитной фазы минимальна (FM = 40%) для $x = 0$, для остальных образцов она выше (FM = 50%) и практически не зависит от x . Максимальной неоднородности образца с $x = 0$ соответствуют максимальные значения коэрцитивной силы $H_c = 80$ Ое, которая уменьшается до 60 Ое ($x = 0.1$) и 50 Ое ($x = 0.2$) и в дальнейшем слабо зависит от x . Высокую магнитную неоднородность образца с $x = 0$ мы объясняем наличием катионных вакансий не только в A -, но и в B -позициях, что видно из таблицы. Если для лантановых манганитоперовскитов с ростом концентрации сверхстехиометрического марганца температура перехода в парамагнитное состояние T_c повышалась [10,17,19], то в данном случае T_c уменьшалась. Особенностью наших Pr-содержащих сверхстехиометрический марганец манганитоперовскитов являлось и то, что в них не проявился аномальный магнитный гистерезис (рис. 4), который ранее

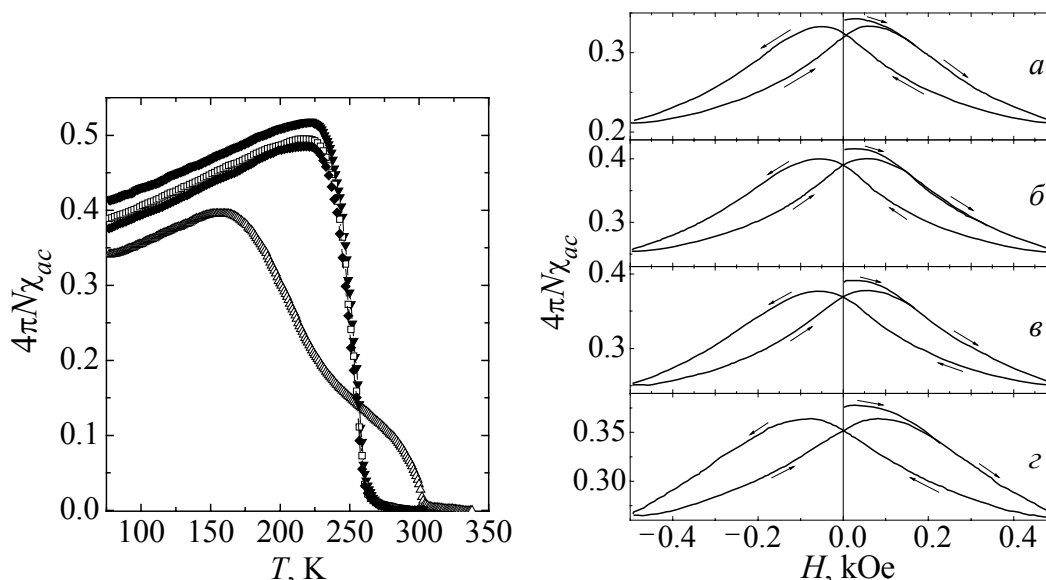


Рис. 3. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): Δ – $x = 0$, ∇ – 0.1, \square – 0.15, \blacklozenge – 0.2

Рис. 4. Магнитный гистерезис при 77 К керамических образцов $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): а – $x = 0.0$, б – 0.1, в – 0.15, г – 0.2

наблюдали в ферритах [28] и в манганит-лантановых перовскитах [29]. Такой аномальный гистерезис магнитных свойств связан с однонаправленной обменной анизотропией между магнитными моментами ферромагнитной матрицы и антиферромагнитной фазы. Предполагаемыми причинами этих различий являются циклические изменения не только валентностей марганца, но и $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ и соответственно содержания кислорода в процессах отжига и охлаждения образцов при их получении. Такие циклические изменения приводят к дополнительной накачке анионных вакансий при повышенной температуре 1350°C и катионных вакансий – при охлаждении. Тогда реальная перовскитовая структура Pr-манганитперовскитов содержит более высокую, по сравнению с La, концентрацию вакансий и меньшую – наноструктурированных антиферромагнитных кластеров. Это согласуется с высокой дефектностью перовскитовой структуры, молярные формулы для которой приведены в таблице. Заслуживает внимания еще одно объяснение различного влияния сверхстехиометрического марганца в La- и Pr-содержащих манганитперовскитах. Аномальный гистерезис в самодопированных и допированных Sr-манганитах наблюдали только в более анизотропной ромбоэдрически искаженной ($R\bar{3}c$) перовскитовой структуре, но не в кубической, к которой относятся Pr-манганитперовскиты.

Поскольку редкоземельные манганиты вызывают особый интерес в связи с колоссальным магниторезистивным эффектом, на рис. 5 приведены его температурные зависимости для различных составов $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$. В керамических образцах наблюдаются два вида MR-эффекта [27,30]. Первый при T_p вблизи температур фазовых переходов T_c , T_{ms} связан с рассеянием на внутрикристаллических наноструктурных неоднородностях. Этот эффект

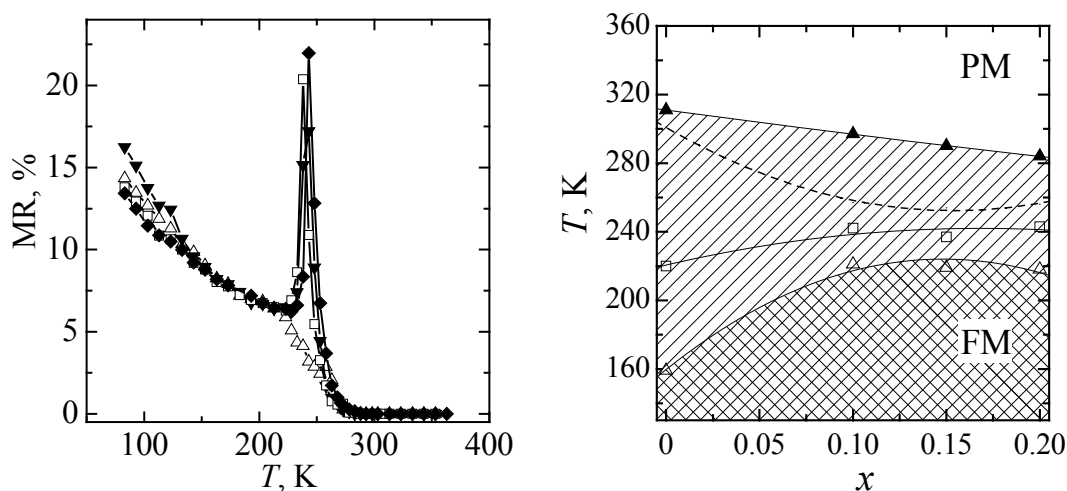


Рис. 5. Температурная зависимость магниторезистивного эффекта ($H = 5$ кОе) керамики $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): Δ – $x = 0$, \blacktriangledown – 0.1, \square – 0.15, \blacklozenge – 0.2

Рис. 6. Фазовая диаграмма $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$) (PM, FM – соответственно парамагнитное и ферромагнитное состояния)

увеличивается с ростом x в 3 раза от 7% ($x = 0$) до 21% ($x = 0.2$). Второй – в низкотемпературной области обусловлен туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах. Величина этого эффекта, который зависит от размера кристаллитов и ширины межкристаллитных границ, находится в пределах 7–14% при 77 К.

На основе анализа температурной зависимости χ_{ac} была построена магнитная фазовая диаграмма (рис. 6). Видно, что установление дальнего магнитного порядка происходит через область, в которой устанавливается ближний магнитный порядок. Максимальную скорость упорядочения магнитного момента (штриховая линия на фазовых диаграммах) характеризует точка перегиба внутри интервала ΔT_c , который соответствует магнитной неоднородности. Температуры пика магниторезистивного эффекта T_p на фазовой диаграмме показаны светлыми квадратами.

Выводы

На основании анализа рентгеновских, резистивных, магнитных и магниторезистивных исследований керамических образцов $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ сделаны следующие выводы. С ростом x слабо уменьшается параметр a кубической перовскитовой структуры вследствие различия средних ионных радиусов \bar{r} замещающих и замещаемых ионов. Удовлетворительное согласование характера концентрационных изменений a и \bar{r} получено для дефектной перовскитовой структуры, содержащей разновалентные ионы марганца, анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры Mn^{2+} в деформированных A -позициях – для составов с повышенной концентрацией сверхстехиометрического марганца. Увеличение ρ_0 и T_{ms} с ростом x связано с изменением соотношения ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и концентрации вакансий, ослабляющих высокочастотный электронный обмен между этими ионами. Повышение энергии активации с ростом x также связано с изменением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и увеличением дефектности перовскитовой структуры. Отсутствие аномального магнитного гистерезиса на полевых зависимостях дифференциальной магнитной восприимчивости объяснено отсутствием понижения симметрии псевдокубической перовскитовой структуры.

Повышение магниторезистивного эффекта с ростом x обусловлено увеличением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и дефектности перовскитовой структуры. Магниторезистивный эффект вблизи фазовых переходов связан с рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях, а в низкотемпературной области – с туннелированием на мезоструктурных неоднородностях межкристаллитных границ. Изменение магнитной неоднородности с ростом x обусловлено изменением дефектности перовскитовой структуры вакансионного и кластерного типа.

Автор выражает благодарность В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко – за помощь при проведении измерений и В.П. Пащенко – за ценные замечания при обсуждении результатов.

1. *E. Dagotto, J. Hotta, A. Moreo*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
2. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
3. *E.L. Nagaev*, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
4. *T.V. Ramakrishnan, H.R. Krishnamuzthy, S.R. Hassan, G. Venketesward Pai*, Phys. Rev. Lett. **92**, 157203 (2004).
5. *P. Mandal, B. Ghosh*, Phys. Rev. **B68**, 014422 (2003).
6. *N.V. Khiem, L.V. Van, L.H. Son, M.X. Phuc, D.N.H. Nam*, JMMM **262**, 490 (2003).
7. *G. Aurelio, D. Niebieskikwiat, R.D. Sancher, J. Campo, G.J. Cuello, J. Rivas*, Phys. Rev. **B72**, 134405 (2005).
8. *В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.В. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев*, Неорган. материалы **35**, 1509 (1999).
9. *V.S. Abramov, V.P. Pashchenko, S.I. Khartsev, O.P. Cherenkov*, Functional materials **6**, 64 (1999).
10. *В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак*, ФТТ **45**, 870 (2003).
11. *J.H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Rambsh, T. Venkatesan*, Phys. Rev. Lett. **81**, 1953 (1998).
12. *S.G. Kaplan, M. Quigada, H.D. Drem, D.B. Tanner, G.S. Xiong, R. Ramesh, G. Kwon, T. Venkatesam*, Phys. Rev. Lett. **77**, 2081 (1996).
13. *D. Abou-Ras, W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, J. Pierre, J.-P. Renard, L. Reversat, K. Shimizu*, JMMM **233**, 147 (2001).
14. *J.-S. Zhou, J.B. Goodenough*, Phys. Rev. Lett. **61**, 3834 (2000).
15. *Anulekha Datta, N. Gayathri, R. Ranganathan*, Phys. Rev. **B68**, 054432 (2003).
16. *C. Raj Sankar, P.A. Joy*, Phys. Rev. **B72**, 132407 (2005).
17. *C. Raj Sankar, P.A. Joy*, Phys. Rev. **B72**, 024405 (2005).
18. *J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke*, J. Solid State Chem. **110**, 106 (1994).
19. *V.P. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Pashchenko, V. Mikhaylov, V. Prokopenko, Yu. Bukhantsev, M. Areiszewska, W. Dobrowolski, A. Nabialek, H. Szymczak*, JMMM **246**, 40 (2002).
20. *R.I. Dass, J.B. Goodenough*, Phys. Rev. **B67**, 014401 (2002).
21. *R.D. Shannon*, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
22. *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).
23. *Э.Е. Зубов, В.П. Дьяконов, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак*, ЖЭТФ **122**, 1212 (2002).
24. *W. Boujelben, A. Cheika-Ronhou, M. Ellonze, J.C. Jonbert*, Phys. Stat. Solidi **A181**, 451 (2000).
25. *M.P. de Jong, I. Bergenti, W. Osikowicz, R. Friedlein, V.A. Dedin, C. Taliani, W.R. Salaneck*, Phys. Rev. **B73**, 052403 (2006).
26. *N.F. Mott*, Adv. Phys. **50**, 865 (2001).

27. 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, ФТТ **50**, 1257 (2008).
 28. К.П. Белов, УФН **169**, 797 (1999).
 29. V.T. Dvovij, A.I. Linnik, V.P. Pashchenko, V.N. Derkachenko, V.K. Prokopenko, V.A. Turchenko, N.V. Davydeiko, V.Ya. Sycheva, Low. Temp. Phys. **29**, 285 (2003).
 30. D.S. Rana, J.H. Markna, R.N. Parmar, D.G. Kuberkar, P. Raychaudhuri, J. John, S.K. Malik, Phys. Rev. **B71**, 212404 (2005).

О.В. Пащенко

ВПЛИВ НАДСТЕХІОМЕТРИЧНОГО МАРГАНЦЮ НА СТРУКТУРУ
 І МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ МАНГАНІТОПЕРОВСКІТІВ
 $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$

Рентгеноструктурним, резистивним, магнітним і магніторезистивним методами досліджено вплив надстехіометричного марганцю на структуру та властивості керамічних манганітоперовскітів $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.2$). Встановлено закономірності впливу x на параметр ромбоєдричної ($R\bar{3}c$) перовскітової структури, її дефектність і середній іонний радіус, на температури фазових переходів метал-надпровідник і феро-парамагнетик. Збільшення ρ_0 і T_{ms} з ростом x пов'язане зі змінами співвідношення іонів $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ і концентрації вакансій, які ослаблюють височастотний електронний обмін між цими іонами. Магніторезистивний ефект поблизу фазових переходів обумовлений розсіянням на внутрікристалітних наноструктурних неоднорідностях, а в низькотемпературній області – з тунелюванням на мезоструктурних неоднорідностях міжкристалітних границь. Побудовано магнітну фазову діаграму.

Ключові слова: манганіт-празеодинові перовскіти, дефектність структури, фазові переходи, магніторезистивний ефект

A.V. Pashchenko

EFFECT OF SUPERSTOICHIOMETRIC MANGANESE ON STRUCTURE
 AND MAGNETORESISTIVE PROPERTIES OF MANGANITE
 PEROVSKITES $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$

Effect of superstoichiometric manganese on structure and properties of ceramic manganite perovskites $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.2$) has been studied by the X-ray diffraction, resistive, magnetic and magnetoresistive methods. Regularities of x effect on parameter of rhombohedral ($R\bar{3}c$) perovskite structure, its defectiveness and ionic radius, on the metal-semiconductor and ferro-paramagnetic phase transition temperatures have been determined. The increase in ρ_0 and T_{ms} with x is connected with the change of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ratio and vacancy concentration making the high-frequency electron exchange weaker. Magnetoresistance in the vicinity of phase transitions is related to the scattering at intracrystalline nanostructural non-uniformities, whereas in the low-tem-

perature region – to the tunneling at mesostructural non-uniformities of intercrystallite boundaries. The magnetic phase diagram has been constructed.

Keywords: manganite-praseodymium perovskites, structure defectiveness, phase transitions, magnetoresistance

Fig. 1. Concentration dependences of lattice parameter a and average ionic radius \bar{r} for ceramics $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$)

Fig. 2. Temperature dependence of resistivity for ceramics $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): $\Delta - x = 0$, $\blacktriangledown - 0.1$, $\square - 0.15$, $\blacklozenge - 0.2$

Fig. 3. Temperature dependences of the absolute differential magnetic susceptibility for ceramics $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): $\Delta - x = 0$, $\blacktriangledown - 0.1$, $\square - 0.15$, $\blacklozenge - 0.2$

Fig. 4. Magnetic hysteresis at 77 K for ceramics $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): $a - x = 0.0$, $b - 0.1$, $c - 0.15$, $d - 0.2$

Fig. 5. Temperature dependence of magnetoresistance ($H = 5$ kOe) for ceramics $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): $\Delta - x = 0$, $\blacktriangledown - 0.1$, $\square - 0.15$, $\blacklozenge - 0.2$

Fig. 6. Phase diagram of $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$) (PM, FM – paramagnetic and ferromagnetic states, respectively)