

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

А.В. Пащенко

ВЛИЯНИЕ СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО МАРГАНЦА  
НА СТРУКТУРУ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА  
МАНГАНИТОПЕРОВСКИТОВ  $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$

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  $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0-0.2$ ). 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  $\rho_0$  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. 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  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$   $T_c = 365$  К [11], для  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$   $T_c = 130$  К [12], для  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$   $T_c = 265$  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  $\text{La}^{3+}$  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-празеоим-стронциевых перовскитов, представляется актуальной.

## 2. Методы получения и исследования образцов

Синтез перовскитовой структуры из порошковых смесей заданного состава  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SrCo}_3$  осуществляли твердофазной реакцией при  $1000^\circ\text{C}$  (20 h). После тщательного измельчения и перемешивания синтезированные порошки таблетировали при 0.2 GPa и спекали при  $1350^\circ\text{C}$  (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  $\chi_{ac}$  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  $1350^\circ\text{C}$ , содержали псевдокубическую перовскитовую структуру. Параметр решетки  $a$  при повышении  $x$  слабо уменьшался (рис. 1) вследствие

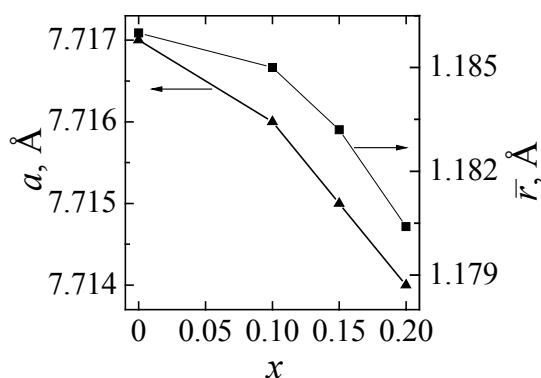


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки  $a$  и среднего ионного радиуса  $\bar{r}$  в  $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ )

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

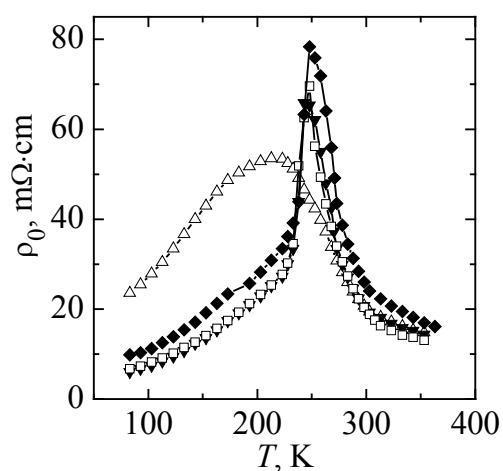
Одинаковый характер и удовлетворительное согласование концентрационных зависимостей  $a$  и  $r$  свидетельствуют о правомерности наших представлений о такой дефектности перовскитовой структуры. Расхождения величин  $\Delta a/a_0$  и  $\Delta r/r_0$  можно объяснить неравномерностью распределения ионов 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  $\text{Mn}^{2+}$  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  $(Pr_{0.3}Sr_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\delta}$  ( $t_{ann} = 1350^\circ C$ ):  $\Delta - x = 0$ ,  $\nabla - 0.1$ ,  $\square - 0.15$ ,  $\blacklozenge - 0.2$

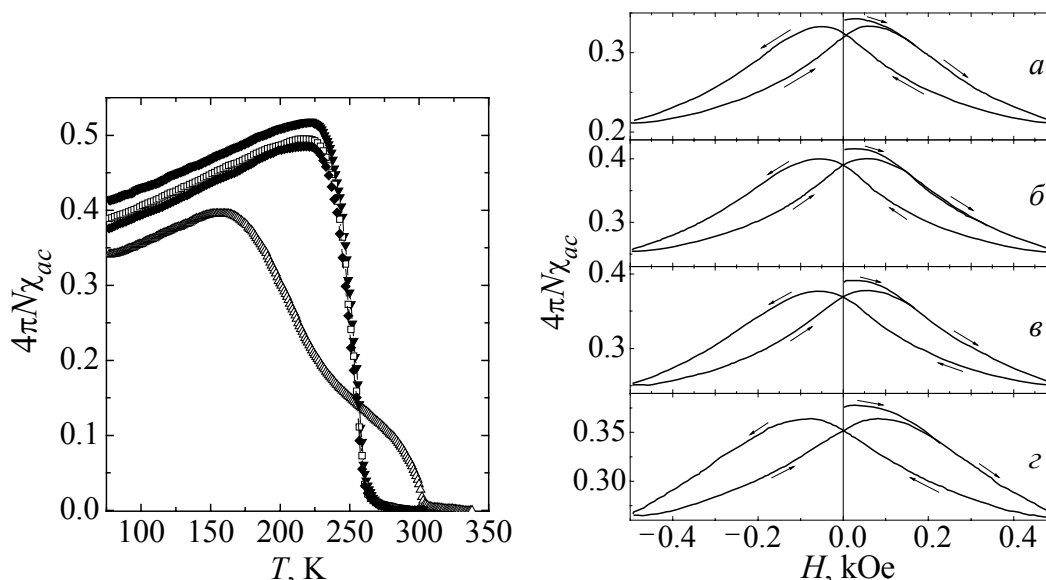
переход металл–полупроводник, температура которого  $T_{ms}$  имеет тенденцию к повышению с ростом  $x$  от 210 К ( $x = 0$ ) до 250 К ( $x = 0.2$ ). Величина  $\rho$  при этом также увеличивается от 55  $m\Omega \cdot cm$  ( $x = 0$ ) до 80  $m\Omega \cdot cm$  ( $x = 0.2$ ). Такое влияние сверхстехиометрического 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  $\rho_0$  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  $\chi_{ac}$ , 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

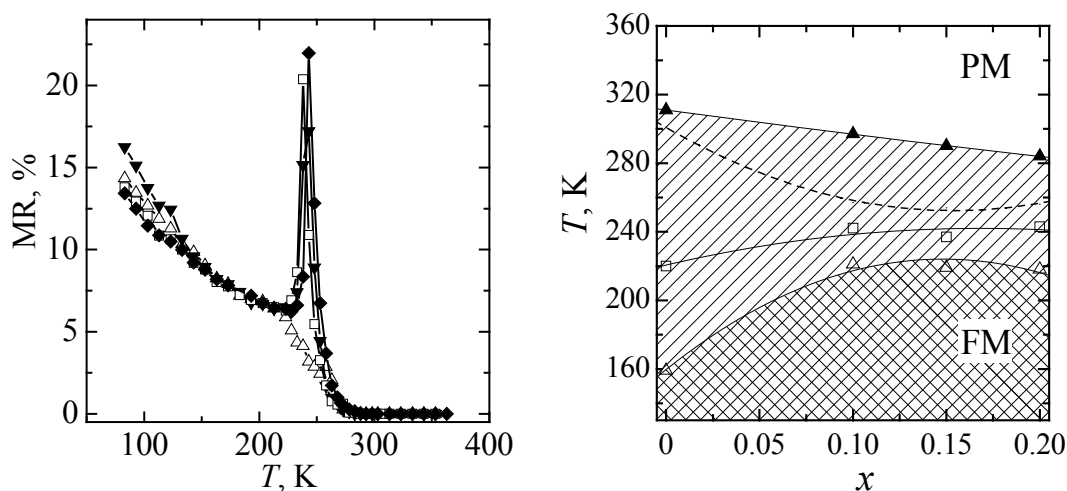


**Рис. 3.** Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики  $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $\Delta$  –  $x = 0$ ,  $\nabla$  – 0.1,  $\square$  – 0.15,  $\blacklozenge$  – 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  $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ . 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  $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ ):  $\Delta$  –  $x = 0$ ,  $\blacktriangledown$  – 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  $\chi_{ac}$  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  $\Delta T_c$ , 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  $\text{Mn}^{2+}$  в деформированных  $A$ -позициях – для составов с повышенной концентрацией сверхстехиометрического марганца. Увеличение  $\rho_0$  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  $\rho_0$  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-празеодимові 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  $\rho_0$  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)