

PACS: 61.46.+w, 62.50.+P, 66.35.+a, 75.47.GK, 75.75.+a

В.П. Пащенко<sup>1</sup>, Ю.Ф. Ревенко<sup>1</sup>, А.В. Пащенко<sup>1</sup>, А.А. Шемяков<sup>1</sup>,  
В.Н. Варюхин<sup>1</sup>, Н.Г. Касатка<sup>1</sup>, С.Ю. Прилипко<sup>1,2</sup>, Ю.С. Прилипко<sup>2,3</sup>,  
Н.Г. Кисель<sup>1,2</sup>, В.В. Нагорный<sup>1</sup>

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ  
НА СВОЙСТВА МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ НАНОПОРОШКОВЫХ  
ПРЕССОВОК  $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3\pm\delta}$

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Донецкий научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины  
ул. Б. Комиссаров, 17а, г. Донецк, 83096, Украина

<sup>3</sup>Донецкий национальный технический университет МОН Украины  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина  
E-mail: pashchen @ pashchen fti.ac.donetsk.ua

*Различными методами (рентгеноструктурным, низкотемпературной адсорбцией аргона, магнитными, в том числе ЯМР  $^{55}Mn$ , резистивным, магниторезистивным и гравиметрическим) исследовали структуру и свойства прессовок из магниторезистивных порошков  $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3\pm\delta}$ , полученных двумя различными технологиями: оксидно-солевой и совместным осаждением солей соответствующих металлов. Установлены структурные и гранулометрические различия нанопорошков обеих технологий и температурных зависимостей магнитной восприимчивости и удельного сопротивления. Анализ спектров ЯМР  $^{55}Mn$  подтвердил различный характер и степень магнитной неоднородности, обусловленной неэквивалентностью окружения ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , участвующих в электронно-дырочном обмене. Увеличение ВГД до 1.6 GPa приводит к уменьшению удельного сопротивления и энергии активации, к повышению плотности прессовок, коэрцитивной силы, магниторезистивного (MR) и барорезистивного (BR) эффектов, температурные зависимости которых свидетельствуют о туннельном механизме проводимости на межчастичных контактах.*

## 1. Введение

В настоящее время наиболее интересными металлооксидными материалами являются редкоземельные манганиты с колоссальным магниторезистивным (CMR) эффектом [1–3]. Дискуссионную природу этого эффекта связывают с различными неоднородностями, среди которых особого внимания заслуживает наноструктурная. Из многочисленных по составу редкозе-

мельных манганитов в научном [4,5] и практическом [6,7] плане перспективны манганит-лантановые с избыточным сверхстехиометрическим марганцем [8,9], который, растворяясь в матричной перовскитовой структуре в виде наноструктурных кластеров, повышает MR-эффект [8,10].

Выяснению природы наноструктурных неоднородностей и их роли в CMR-эффекте способствует установление закономерностей влияния на свойства различных воздействий, в частности температуры  $T$ , магнитного поля  $H$  и, особенно, слабо исследованных высоких гидростатических давлений (ВГД), причем преимущественно только на керамике и тонких пленках [12–14].

Повышенный интерес представляют получение нанопорошковых манганит-лантан-стронциевых перовскитов различными технологиями и комплексные исследования влияния дисперсности порошков и ВГД на магнитные и резистивные свойства прессовок. Следует отметить, что если данные о влиянии ВГД на керамику [15,16], тонкие пленки [17,18] и монокристаллы [19,20] имеются, то по прессовкам, особенно из нанопорошков, практически отсутствуют.

## 2. Объекты исследований и технологические особенности их получения

Объектами исследований являлись прессовки из порошков, полученных двумя различными технологиями:

- 1) традиционной оксидно-солевой из смеси порошков  $Mn_3O_4$ ,  $La(OH)_3$ ,  $SrCO_3$  путем их механического смешения и измельчения (I система);
- 2) совместным осаждением нитратных солей соответствующих металлов [21] (II система).

Химический состав синтезированных порошков обеих систем близок к молярному составу  $La_{0,6}Sr_{0,3}Mn_{1,1}O_{3\pm\delta}$ . Сверхстехиометрический марганец при таком составе может либо находиться в виде отдельной фазы  $Mn_3O_4$  или  $Mn_2O_3$ , либо растворяться в перовскитоподобной фазе с образованием наноструктурных плоскостных кластеров [22,23].

Различия физико-химических свойств порошков обеих систем и прессовок, сформированных различными ВГД, могут заключаться в дисперсности, фазовой и структурной неоднородностях, магнитных и транспортных свойствах. Полученные по различным технологиям и синтезированные при  $950^\circ C$  (20 h) порошки, которые в дальнейшем подвергали одинаковому измельчению в агатовой ступке, существенно отличались удельной поверхностью ( $S_1 = 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $S_2 = 5.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Образцы изготавливали путем предварительного прессования ( $P \approx 0.2 \text{ GPa}$ ) нанопорошков в металлической пресс-форме. Влияние ВГД [24,25] на свойства образцов исследовали после их допрессовки при  $P = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 \text{ GPa}$ .

## 3. Методы исследования

Основные методы исследований позволили определить:

- 1) рентгеноструктурный на установке ДРОН-3 в Си-излучении – фазовый состав образцов, тип структуры и параметры решетки;

- 2) низкотемпературная (77 К) адсорбция аргона (БЭТ) – удельную поверхность  $S_{sp}$  порошков;
- 3) термогравиметрический – относительные изменения массы  $\Delta m/m_0$  и плотности  $\gamma$  прессовок;
- 4) магнитный метод дифференциальной магнитной восприимчивости  $\chi$  – температурные ( $T = 77-400$  К) и полевые ( $H = 0-0.6$  кОе) зависимости  $\chi$  и коэрцитивную силу  $H_c$  в интервале  $T = 77-400$  К (измерительное поле  $H = 0.1$  Ое с частотой модуляции 600 Hz);
- 5) ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  [26–28] по методу «спин-эхо» – локальные магнитные и зарядовые состояния ионов марганца и неэквивалентность их окружения;
- 6) четырехконтактный резистивный – удельное сопротивление  $\rho$  и температуру фазового перехода  $T_{ms}$  в интервале  $T = 77-450$  К;
- 7) магниторезистивный метод – MR-эффект  $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$ , где  $\rho_0$ ,  $\rho_H$  – сопротивление соответственно при  $H = 0$ ,  $H = 0.6$  и  $2.3$  кОе.

#### 4. Результаты и их обсуждение

Согласно рентгеноструктурным данным синтезированные при 950°C порошки обеих систем содержали в основном (65–100%) перовскитоподобный ромбоэдрически ( $R\bar{3}c$ ) искаженный твердый раствор, состав которого близок к  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ . Порошки I системы содержали также небольшие количества  $\text{La}(\text{OH})_3$  и  $\text{SrMnO}_3$ . Причиной этого, возможно, мог быть неполный синтез или частичный распад твердого раствора. Физико-химические характеристики порошков обеих систем приведены в таблице.

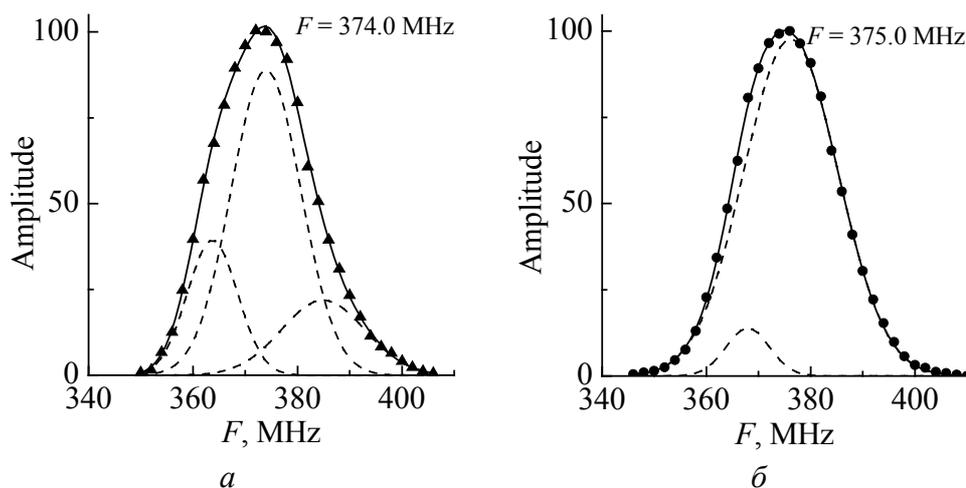
Таблица

**Физико-химические характеристики порошков двух различных технологий**

Технология (система)	Фазовый состав, %			Параметры решетки		Удельная поверхность $S_{sp}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	Размер частиц $D$ , $\text{nm}$
	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$	$\text{La}(\text{OH})_3$	$\text{SrMnO}_3$	$a$ , Å	$\alpha$ , deg		
I	$65 \pm 5$	~ 20	~ 15	7.762	90.36	1.7	100
II	100	–	–	7.755	90.29	5.9	30

Отличительной особенностью порошков I системы является гетерофазность образцов, т.е. их большая фазовая и, по-видимому, мезо- и наноструктурная неоднородности при меньшей удельной поверхности, т.е. при большем размере  $D$  частиц. Для образцов I системы  $D = 100$  nm, для образцов II системы – 30 nm. Для перовскитовой структуры порошков обеих систем характерны различия параметров решетки, в частности для образцов I системы параметр решетки  $a$  и степень ее ромбоэдрического искажения  $\alpha$  выше.

Такие различия проявились и в спектре ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  прессовок обеих систем (рис. 1). Для структурно более неоднородных порошков I системы характерна и большая магнитная неоднородность, проявившаяся в более широком спектре ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  при несущественных различиях значений



**Рис. 1.** Спектры ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  (77 К) прессовок из порошков  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  I (а) и II (б) систем

основных резонансных частот ( $F_1 = 374$  МГц,  $F_2 = 375$  МГц). Компьютерное разложение спектров показало, что спектр порошков I системы разлагается на 3 составляющие (363.7; **374.0**; 384.9 МГц), а II системы – на 2 (361.0; **376.2** МГц). Выделенные значения относятся к основным резонансным частотам. Следует отметить близость времени спин-спиновой релаксации ( $\tau_2 \approx 10$  мкс).

Различия спектров свидетельствуют о неэквивалентности магнитных состояний ионов марганца и обменных взаимодействий, связанных не только с различным соотношением  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , но и (что более интересно) с различным их окружением ионами  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , вакансиями и плоскостными кластерами. Так, для основной матричной структуры различие значений амплитудных составляющих резонансных частот  $\Delta F = 376.2 - 374.0 = 2.2$  [МГц] свидетельствует о большем соотношении  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  II системы и меньшей дефектности ее перовскитовой структуры. Поскольку твердый раствор основной перовскитовой фазы I системы обеднен La и Sr, которые находятся в других фазах  $\text{La}(\text{OH})_3$  и  $\text{SrMnO}_3$ , надо полагать, что перовскитовая структура I системы содержит большее количество сверхстехиометрического марганца и, соответственно, дефектов вакансионного и кластерного типа [8]. Заслуживает внимания и наличие в спектре I системы составляющей с частотой  $F = 387$  МГц, которая ближе к частоте локализованных состояний  $\text{Mn}^{3+}$ , а в спектре II системы – составляющей с  $F = 368$  МГц, которая ближе к  $\text{Mn}^{4+}$ . Это свидетельствует о большей степени окисления нанопорошков, полученных совместным осаждением.

Температурную зависимость магнитной восприимчивости прессовок обеих систем иллюстрирует рис. 2. Заслуживает внимания сильное температурное размытие магнитного фазового перехода обеих систем, причем для I системы более сильное. На температурной зависимости прессовок этой системы практически отсутствует пик, и с понижением температуры ( $T < 200$  К)

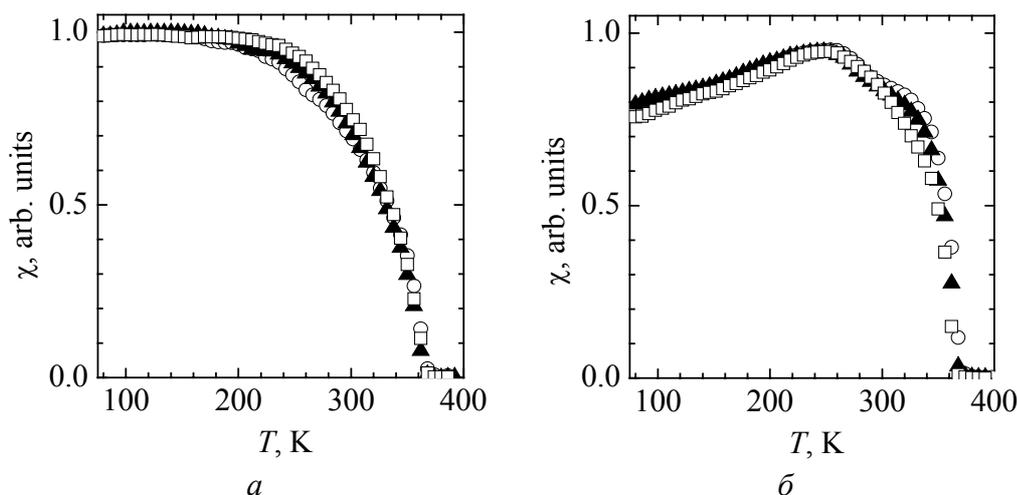


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости прессовок из порошков I (а) и II (б) систем для давлений  $P$ , GPa:  $\circ$  – 0,  $\blacktriangle$  – 0.4,  $\square$  – 1.6

магнитная восприимчивость не изменяется, что мы объясняем повышенной магнитной неоднородностью прессовок. Для прессовок I системы с увеличением давления прессования  $P$  наблюдаются слабая тенденция повышения температуры начала перехода в магнитоупорядоченное состояние и независимость температуры магнитного разупорядочения ( $T = 365$  K) от  $P$ . Для прессовок II системы наблюдается (хоть и размытый) пик  $\chi$ . Это свидетельствует о наличии магнитного фазового перехода при сравнительно меньшей неоднородности порошков этой системы. Трудно объяснить два размытых пика в прессовках II системы с  $P = 0, 0.2, 0.4$  GPa. Можно предположить, что эти пики ( $T = 275$  и  $320$  K) обусловлены плоскостным наноструктурным расслоением кластерного типа основной матричной структуры. Кластеры отличаются содержанием La, Sr и соотношением  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , а следовательно, и неэквивалентностью их окружения, что согласуется с наличием двух составляющих в спектре ЯМР  $^{55}Mn$  (см. рис. 1,б). Температура магнитного разупорядочения ( $T = 365$  K) прессовок II системы также не зависит от  $P$ , и ее значения близки со значениями для I системы. Это свидетельствует о близости химических составов прессовок обеих систем.

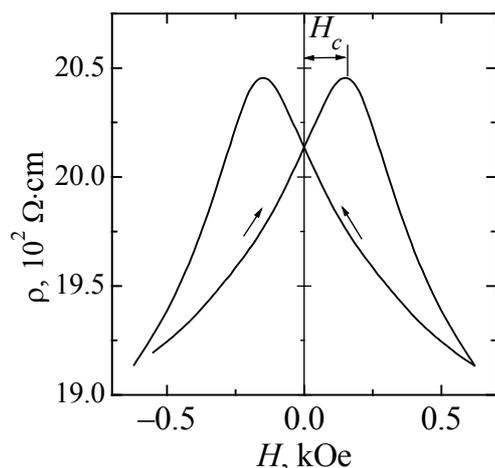


Рис. 3. Влияние магнитного поля  $H$  на удельное сопротивление  $\rho$  прессовок  $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3\pm\delta}$  I системы,  $T = 77$  K,  $P = 0$

Влияние магнитного поля на удельное сопротивление  $\rho$  прессовок иллюстрирует рис. 3. Сравнительно небольшая величина коэрцитивной силы ( $H_c < 0.2$  kOe) подтверждает магнитомягкий характер исследуемых образцов.

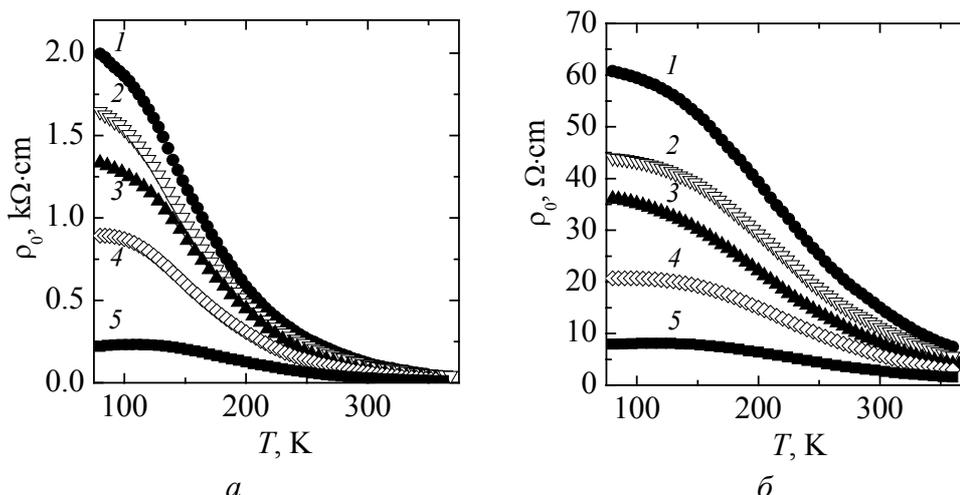


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления прессовок из порошков I (а) и II (б) систем для давлений  $P$ , GPa: ● – 0, ▽ – 0.2, ▲ – 0.4, ◇ – 0.8, ■ – 1.6

Температурная зависимость удельного сопротивления прессовок обеих систем (рис. 4) в интервале 77–400 К иллюстрирует полупроводниковый тип проводимости и отсутствие, в отличие от керамики и пленок, фазового перехода «металл–полупроводник». Резкое увеличение  $\rho$  при понижении температуры дает основание сделать предположение о туннельной природе проводимости на межчастичных контактах. В пользу этого свидетельствуют и меньшие значения  $\rho$  для меньших по размеру, более уплотненных порошков II системы.

Представляет интерес влияние ВГД на энергию активации  $E_a$  исследуемых прессовок (рис. 5). Следует отметить тенденцию к уменьшению  $E_a$  при повышении  $P$ . Это связано с улучшением межчастичных контактов и уменьшением

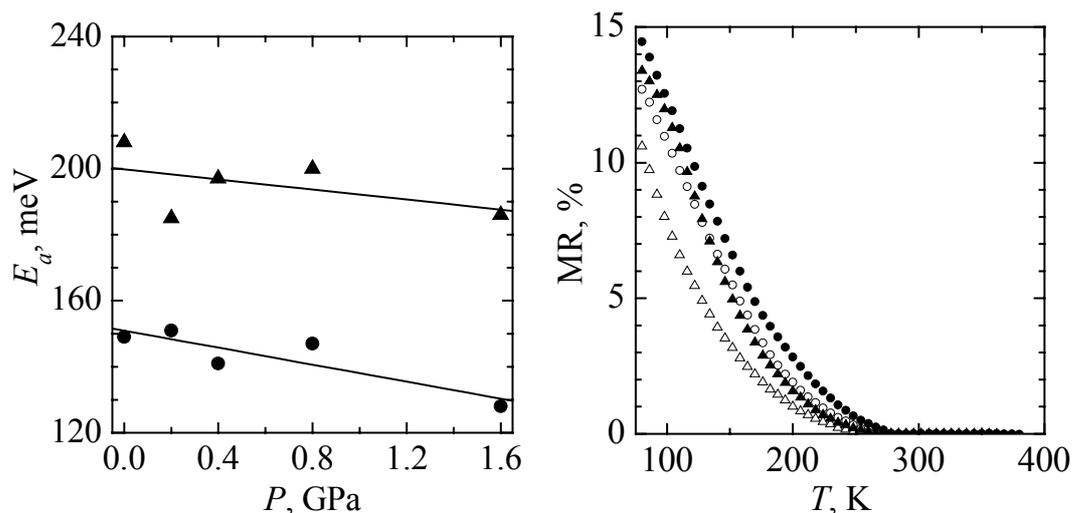


Рис. 5. Влияние ВГД на энергию активации прессовок из порошков I (▲) и II (●) систем

Рис. 6. Температурные зависимости MR-эффекта прессовок I (треугольники) и II (кружки) систем для давлений  $P$ , GPa: 0 – светлые значки, 1.6 – зачерненные

удельного сопротивления. Как и следовало ожидать,  $E_a$  для прессовок II системы (из меньших частиц) ниже при близком характере барической зависимости  $E_a$ .

Наибольший интерес при исследовании редкоземельных манганитов вызывает MR-эффект. Температурную зависимость MR-эффекта при  $H = 2.3$  kOe для исследуемых прессовок иллюстрирует рис. 6. Резкое увеличение MR при понижении температуры подтверждает его туннельный характер. Следует отметить, что значение  $MR > 10\%$  для La–Sr–Mn-систем считается сравнительно высоким даже для керамических образцов [11,15]. Из рис. 6 видно, что значения MR наших образцов находятся в интервале 11–15%, причем для более дисперсных порошковых прессовок II системы они выше. Как положительное, следует отметить и то, что эти значения MR были получены нами в сравнительно небольших магнитных полях ( $H = 2.3$  kOe).

Влияние ВГД ( $P = 0–1.6$  GPa) на целый комплекс свойств иллюстрирует рис. 7. Плотность прессовок  $\gamma$  из более дисперсных порошков II системы выше (рис. 7,а). Установлено увеличение  $\gamma$  (на 22%) и относительного ее уплотнения  $\Delta\gamma/\gamma_0$  (на 19%) за счет давления при повышении  $P$  до 1.6 GPa для образцов обеих систем. Характер барической зависимости плотности прессовок коррелирует с увеличением коэрцитивной силы  $H_c$  при повышении  $S_{sp}$  и  $P$  (рис. 7,б). Меньшим по размеру частицам прессовок II системы соответствуют более высокие значения  $\gamma$  и  $H_c$ .

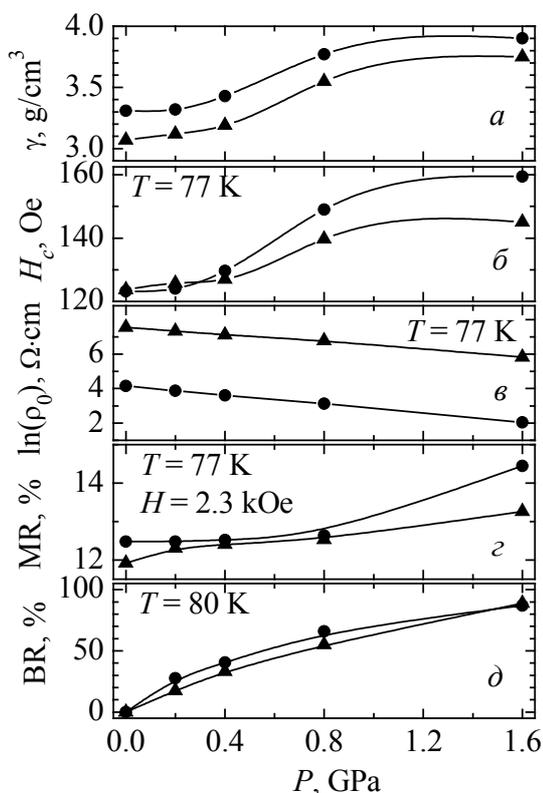


Рис. 7. Влияние ВГД на свойства нанопорошковых прессовок  $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3\pm\delta}$  I (▲) и II (●) систем

Ближкий к линейному характер уменьшения  $\ln(\rho_0)$  прессовок при повышении  $P$  (рис. 7,в) свидетельствует об активационной природе туннельного типа проводимости. Как и следовало ожидать, удельное сопротивление более уплотненных прессовок из более мелких частиц (II системы) ниже, причем на несколько порядков.

Влияние ВГД на MR-эффект ( $T = 77$  K,  $H = 2.3$  kOe) иллюстрирует рис. 7,г. Повышение  $P$  от 0 до 1.6 GPa приводит к увеличению MR-эффекта прессовок в 1.2 раза. Для I системы  $\Delta MR = 1.4\%$ , для II – 2.5%, т.е. для прессовок из более дисперсных порошков II системы повышение MR существеннее.

Поскольку давление (аналогично магнитному полю) понижает сопротивление прессовок, можно рассматривать не только MR,

но и BR-эффект:  $BR = \Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_P)/\rho_0$ , где  $\rho_0$  – удельное сопротивление при  $P = 0$ , а  $\rho_P$  – при  $P = 0.2, 0.4, 0.8, 1.6$  GPa. Влияние давлений на BR-эффект иллюстрирует рис. 7,д. Видно, что зависимости MR- и BR-эффектов близки по характеру, причем величина последнего значительно выше. В отличие от воздействия  $P$  на MR- и BR-эффекты, наблюдаемые непосредственно при измерениях [12,18,30], в нашей работе эффекты определяли в условиях последействия ВГД. Аналогичный характер поведения MR- и BR-эффектов при магнитном и барическом воздействии свидетельствует о близости природы влияния  $H$  и  $P$  на сопротивление, что проявляется в наноструктурных микронапряжениях и деформациях, в нашем случае – в нанопорошковых прессовках.

### Выводы

На основании комплексных исследований нанопорошковых прессовок близкого химического состава ( $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3\pm\delta}$ ), полученных двумя различными технологиями и допрессованных ВГД ( $P = 0-1.6$  GPa), сделаны следующие выводы.

1. Синтезированные при  $950^\circ\text{C}$  порошки обеих систем отличались фазовым составом, их удельной поверхностью ( $S_1 = 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $S_2 = 5.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) и размером частиц ( $D_1 = 100 \text{ nm}$ ,  $D_2 = 30 \text{ nm}$ ).

2. Отличие спектров ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  исследуемых порошков связано с различиями их магнитной и структурной неоднородностей, степени окисленности, соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и неэквивалентности их окружения, обусловленной ионами  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , точечными дефектами (вакансии) и наноструктурными плоскостными дефектами кластерного типа.

3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  нанопорошковых прессовок свидетельствуют об их высокой магнитной неоднородности, причем более высокой для образцов I системы.

4. Резкое увеличение удельного сопротивления прессовок и MR-эффекта обеих систем при понижении температуры свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости туннельного характера на межчастичных контактах.

5. Низкие значения коэрцитивной силы ( $H_c \leq 0.2 \text{ kOe}$ ) нанопорошковых прессовок свидетельствуют об их магнитомягком характере.

6. Увеличение ВГД до  $P = 1.6$  GPa приводит к повышению плотности прессовок и коэрцитивной силы образцов и практически линейному уменьшению  $\ln(\rho)$  и энергии активации.

7. Наряду с MR наблюдается и BR-эффект, характер их барических зависимостей аналогичен, а величина BR-эффекта выше.

1. E.L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 327 (2001).
2. D.M. Edwards, Adv. Phys. **51**, 1259 (2002).

3. *P. Mandal, B. Ghosh*, Phys. Rev. **B68**, 014422 (2003).
4. *М.Ю. Каган, К.И. Кугель*, УФН **171**, 577 (2001).
5. *В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов*, ФНТ **26**, 231 (2000).
6. *K. Machida, N. Hayashi, Y. Yoneda, J. Numazawa, M. Kohro, T. Tanabe*, J. Magn. Magn. Mater. **226–230**, 2054 (2001).
7. *В.П. Пащенко, М.И. Носанов, О.А. Шемяков, В.К. Прокопенко, В.Л. Дебелий, Э.Г. Куринний, Ю.С. Костенко, А.А. Редкозубов*, Високочутливий магніторезистор, Патент на винахід UA 95153 А, Бюл. № 3(2003).
8. *В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев*, Неорган. материалы **35**, 1509 (1999).
9. *V.P. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Paschenko, V. Mikhaylov, V. Prokopenko, Yu. Bukhantsev, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, A. Nabialek, H. Szimczak*, J. Magn. Magn. Mater. **246**, 40 (2002).
10. *В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.Н. Варюхин, В.Н. Деркаченко, А.Д. Лойко, В.П. Дьяконов, Х. Шимчак, А. Гладчук*, Металлофиз. новейшие технол. **22**, № 12, 18 (2000).
11. *В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, А.В. Пащенко, Н.Г. Касатка, В.Н. Варюхин, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.З. Спусканюк, В.Я. Сычева, Ю.С. Прилипко, С.Ю. Прилипко*, ФТВД **16**, № 1, 72 (2006).
12. *С.С. Кучеренко, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, С.И. Харцев, В.А. Штаба*, Письма в ЖТФ **27**, № 11, 24 (2001).
13. *С.С. Кучеренко, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, В.А. Штаба, А.А. Шемяков*, ФНТ **27**, 761 (2001).
14. *K.V. Kamenev, G.J. McIntyre, Z. Arnold, J. Kamarad, M.R. Lees, G. Balakrishnan, E.M.L. Chung, D. McK Paul*, Phys. Rev. Lett. **87**, 167203 (2001).
15. *J.-S. Zhou, J.B. Goodenough*, Phys. Rev. **B68**, 054403 (2003).
16. *A. Sacchetti, M. Cestelli Guidi, E. Arcangeletti, A. Nucara, P. Calvani, M. Piccinini, A. Marcelli, P. Postorino*, Phys. Rev. Lett. **96**, 035503 (2006).
17. *K. Kamenev, G. Balakrishnan, M.R. Lees, D. McK Paul, Z. Arnold, O. Mikulina*, Phys. Rev. **B56**, 2285 (1997).
18. *В.П. Пащенко, С.С. Кучеренко, П.И. Поляков, А.А. Шемяков, В.П. Дьяконов*, ФНТ **27**, 1370 (2001).
19. *K.V. Kamenev, M.R. Lees, G. Balakrishnan et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 2710 (2000).
20. *I. Medvedeva, A. Maignan, K. Barner, Yu. Bersenev, A. Roev, B. Reveau*, Physica **B325**, 87 (2003).
21. *Т.Ф. Лимарь, Н.Г. Кисель, И.Ф. Чередниченко, Л.П. Мудролюбова*, Неорган. материалы **10**, 1826 (1974).
22. *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).
23. *В.П. Пащенко, G. Kakazei, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, Л.Т. Цымбал, В.П. Дьяконов, H. Szymczak, J.A.M. Santos, J.B. Sousa*, ФНТ **30**, 403 (2004).
24. *А.В. Олейник, П.И. Поляков, В.Г. Сынков*, ФТВД **4**, № 1, 88 (1994).
25. *V.E. Arkhipov, V.S. Gaviko, К.М. Demchuk, V.P. Dyakina, A.V. Korolev, Y.M. Mukovski, E.A. Neifeld, R.V. Pomotsev*, JETP Lett. **71**, 114 (2000).
26. *Gz. Kapusta, P.C. Riedi, M. Sikora, M.R. Ibarra*, Phys. Rev. Lett. **84**, 4216 (2000).

27. V.P. Pashchenko, A.A. Shemyakov, V.K. Prokopenko, V.N. Derkachenko, O.P. Cherenkov, V.I. Mihajlov, V.N. Varyukhin, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. **220**, 52 (2000).
28. M.M. Savosta, P. Novak, Phys. Rev. Lett. **87**, 137204 (2001).
29. J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Phys. Rev. Lett. **62**, 3234 (2000).
30. С.С. Кучеренко, В.И. Михайлов, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, В.А. Штаба, В.П. Дьяконов, Письма в ЖТФ **27**, № 15, 38 (2001).

V.P. Pashchenko, Yu.F. Revenko, A.V. Pashchenko, A.A. Shemyakov, V.N. Varyukhin, N.G. Kasatka, S.Yu. Prylipko, Yu.S. Prylipko, N.G. Kisel, V.V. Nagorny

### EFFECT OF HIGH HYDROSTATIC PRESSURE ON PROPERTIES OF MAGNETORESISTIVE $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ NANOPOWDER PRESSINGS

Different methods (X-ray diffraction, low-temperature adsorption of argon, magnetic – the  $^{55}\text{Mn}$  NMR inclusive, resistive, magnetoresistive, gravimetric) have been used to investigate structure and properties of magnetoresistive  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  powder pressings prepared by two technologies, such as the oxide-salt one and the joint precipitation of salts of the respective metals. Differences in structure and granulometric composition and in temperature dependences of magnetic susceptibility and resistivity have been determined for powders prepared by the both technologies. The analysis of  $^{55}\text{Mn}$  NMR spectra has confirmed that there are differences in the character and degree of magnetic nonuniformity due to nonequivalent surrounding of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  ions participating in the electron-hole exchange. HHP increase to 1.6 GPa results in the decrease of resistivity and activation energy and in the increase of the density of pressings, coercive force, magnetoresistive (MR) and baroresistive (BR) effects with the temperature dependences pointing to the tunnel mechanism of conductivity at interparticle contacts.

**Fig. 1.**  $^{55}\text{Mn}$  NMR spectra (77 K) of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  powder pressings of I (a) and II (b) systems

**Fig. 2.** Temperature dependences of magnetic susceptibility of pressings from powders of I (a) and II (b) systems for pressures  $P$ , GPa:  $\circ$  – 0,  $\blacktriangle$  – 0.4,  $\square$  – 1.6

**Fig. 3.** Effect of magnetic field  $H$  on resistivity  $\rho$  of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  pressings of the I system,  $T = 77$  K,  $P = 0$

**Fig. 4.** Temperature dependences of resistivity of pressings from I (a) and II (b) systems for pressures  $P$ , GPa:  $\bullet$  – 0,  $\nabla$  – 0.2,  $\blacktriangle$  – 0.4,  $\diamond$  – 0.8,  $\blacksquare$  – 1.6

**Fig. 5.** HHP effect on activation energy of pressings from powders of I ( $\blacktriangle$ ) and II ( $\bullet$ ) systems

**Fig. 6.** Temperature dependences of magnetoresistive effect for pressings of I (triangles) and II (circles) systems for pressures  $P$ , GPa: 0 – light symbols, 1.6 – dark symbols

**Fig. 7.** HHP effect on properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  nanopowder pressings of I ( $\blacktriangle$ ) and II ( $\bullet$ ) systems