

# Влияние кислородной нестехиометрии на фазовое расслоение, структуру и магнитные свойства сложного оксида $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$

О. М. Федорова, Л. Б. Ведмидь, С. А. Упоров

Для формирования различной кислородной нестехиометрии в оксидных образцах  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$  применен двухступенчатый способ синтеза: закалка от определенных температур и отжиг при определенных значениях парциального давления кислорода. Величина кислородной нестехиометрии определена по массе выделившегося из образца кислорода при разложении образцов  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$  до простых оксидов при фиксировании внешних параметров — давления и температуры. Исследование образцов  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$  с помощью термогравиметрии и рентгенографии выявило фазовое расслоение — наличие двух фаз одинакового катионного состава, имеющих различное содержание кислорода. На примере образца  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$ , закаленного от 1000 °С и имеющего кислородную нестехиометрию +0,09, предложен кристаллографический критерий проявления фазового расслоения в фазах Руддлессена – Поппера (Р – П) — резкое изменение длин связей марганец – кислород. Измерения электросопротивления постоянному току в образцах  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$  были выполнены в интервале температур 5 – 300 К и магнитных полей до 7 Тл стандартным 4-х зондовым методом. В исследованных оксидах обнаружен магниторезистивный эффект до 400 %, нелинейно зависящий от их кислородной нестехиометрии.

**Ключевые слова:** фазы Руддлессена – Поппера, фазовое расслоение, структура, колоссальный магниторезистивный эффект, кислородная нестехиометрия.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-2-14-21

## Введение

Сложные оксиды состава  $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$ , так называемые фазы Руддлессена–Поппера (Р–П), состоящие из перовскитовых блоков в сочленении с блоками типа каменной соли, обладают уникальными электрическими, магнитными и оптическими свойствами [1 – 7]. Эти свойства позволяют использовать подобные материалы в электронных устройствах, таких как высокочувствительные датчики магнитного поля, считывающих головках магнитной записи высокой плотности, устройствах хранения больших объемов информации [8]. Разработка условий синтеза слоистых сложных оксидов, обладающих заданными физико-химическими свойствами, и исследование устойчивости этих оксидов при изменении внешних параметров является актуальной задачей [9]. Попытка получе-

ния фаз Р – П  $(\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) на воздухе [7] не привела к успеху, вместе с тем синтез соединения  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$  ( $n = 2$ ) с применением приемов медленного охлаждения для стабилизации структуры и насыщения кислородом оказалась удачной [10, 11]. В литературе имеются данные о влиянии на структуру и гомогенность полученных образцов  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$  условий синтеза и его продолжительности [8]. В соединениях, образованных лантаноидами с большими ионными радиусами, обнаружено тонкое разделение фаз, которое сказывается на физических свойствах [11]. В работе [12] высказано предположение, что, разделение фаз играет ключевую роль в проявлении эффекта колоссального магнитосопротивления, которое связано с различным содержанием кислорода в каждой из фаз. Установлено, что электронные свойства этих фаз связаны с различной степенью

окисления марганца и размером иона лантаноида [13]. Различная степень окисления марганца может быть обусловлена или различным содержанием щелочноземельного элемента (величина  $x$  в формуле  $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ), или различным содержанием кислорода (величина  $\delta$  в формуле). Варьировать содержание кислорода в образцах можно изменением давления кислорода при синтезе материалов или изменением температуры заключительного отжига, при фиксированном давлении кислорода (воздух). В данной работе использованы оба метода изменения кислородной нестехиометрии для получения образцов  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ , показывающих магниторезистивный эффект.

Цель работы — выявление зависимости структурных и магнитных характеристик образцов от изменения величины их кислородной нестехиометрии.

### Методика эксперимента

Исходный образец  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  получен керамическим синтезом на воздухе из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  марки НдО-Е,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  чистой  $\geq 99\%$  и  $\text{SrCO}_3$  квалификации “ос.ч.” при температуре  $1400^\circ\text{C}$  в течение 180 ч с последующим охлаждением вместе с печью в течение 12 ч, что позволило добиться максимального насыщения кислородом всего объема образца. Для стабилизации определенной кислородной нестехиометрии образец был дополнительно отожжен при температурах 900, 1000, 1100 и  $1200^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 72 ч, с последующей закалкой на медную пластину. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен с использованием дифрактометра XRD-7000 фирмы Шимадзу в  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении в диапазоне углов  $2\theta$   $20 - 70^\circ$  с шагом 0,03 и выдержкой в точке 2 с. Расчет параметров структуры проведен методом Ритвелда [14], с использованием программного комплекса EXPGUI [15]. Определение абсолютной кислородной нестехиометрии проводили гравиметрическим методом при разложении образцов на вакуумной циркуляционной установке до простых оксидов. Для достижения давлений кислорода, достаточных для разложения сложных оксидов до простых, в установке использовали водород. Контактывая с образцом, водород реагировал с кислородом, образуя пар. Удаление паров воды проводили с помощью ловушки с жидким азотом. Парциальное давление кислорода измеряли в атмосферах. Изучение влияния давления кислорода на кислородную нестехиометрию образца осуществляли на исследовательском комплексе,

включающем термоанализатор STA 449 F3 (Jupiter) и изобарическую приставку к нему [16]. Образец нагревали от комнатной температуры до  $900^\circ\text{C}$  в термоанализаторе со скоростью 10 град./мин. Для исследования использовали газовые смеси, имеющие парциальное давление кислорода в диапазоне  $-0,67 > \lg p_{\text{O}_2} > -4$ , которые создавались с помощью изобарической приставки, с последующей подачей их в термоанализатор. Влияние кислородной нестехиометрии образцов  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  на магниторезистивные свойства исследовали с помощью автоматизированной системы VSM CFS-9T-CVPTI (CryogenicLtd, Великобритания). Измерения электросопротивления постоянному току были выполнены стандартным 4-х зондовым методом в интервале температур 5 – 300 К и магнитных полей до 7 Тл. В качестве источника тока использовали Keithley K2400, регистрацию напряжения проводили с помощью нановольтметра Keithley K2182. Образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов с геометрическими размерами  $8 \times 3 \times 3$  мм. Электрические контакты на образцах были сделаны с использованием индий – галлиевой пасты, затем припаяны к измерительной ячейке чистым индием. Во всех экспериментах величина тока составляла 1 мкА.

### Результаты и их обсуждение

Исходный образец  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ , отожженный при  $1400^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 180 ч и медленно охлажденный с печью, имел следующие параметры элементарной ячейки:  $a = 3,8549(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,0954(12) \text{ \AA}$ . Кислородная нестехиометрия исходного образца  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  положительна:  $\delta = 0,22 \pm 0,01$ . Параметры элементарной ячейки отожженных при разных температурах и закаленных образцов и их кислородная нестехиометрия приведены в табл. 1.

Изменение массы образца при изменении температуры и парциального давления кислорода изучены с помощью термоанализатора, оснащенного изобарической приставкой. На термограмме (рис. 1) на примере образца, закаленного от  $1000^\circ\text{C}$ , показана температурная зависимость изменения массы образца при различных степенях парциального давления в газовых смесях. Отмечена устойчивая тенденция потери массы с понижением давления кислорода. Изменение массы образца заканчивается при температуре  $668^\circ\text{C}$ , после чего наблюдается ее стабилизация.

Такое скачкообразное изменение массы образцов можно объяснить тем, что сначала фаза

Таблица 1

Структурные параметры и кислородная нестехиометрия образцов  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ , закаленных от разных температур

Table 1

Structural parameters and oxygen nonstoichiometry of  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  samples hardened from different temperatures

Температура закалки, °C	Кислородная нестехиометрия, $\delta (\pm 0,01)$	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
900	0,13	3,8453(1)	19,952(1)	295,1(3)
1000	0,09	3,8452(1)	19,952(1)	294,9(3)
1100	0,06	3,8448(1)	19,948(1)	294,8(3)
1200	0,03	3,8449(1)	19,949(2)	294,8(3)

$\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  имела одно содержание кислорода ( $\delta$ ), в процессе нагрева образцы теряли кислород с образованием фазы с меньшим  $\delta$ . При понижении давления кислорода в эксперименте потеря массы образцов увеличивалась, а температура начала этого процесса понижалась от 635 °C (обр. 1) до 460 °C (обр. 4). После температуры 668 °C образовалась фаза с наименьшим содержанием кислорода, которая в дальнейшем оставалась стабильной, несмотря на изменение температуры. Влияние давления кислорода в газовой среде на получаемые характеристики процесса (убыль массы, температуру начала процесса) указывает на его окислительно-восстановительную природу. Изменения степени окисления марганца, рассчитанные по убыли массы образца, приведены на рис. 2. Изменения массы образца являются следствием выделения кислорода в результате изменения условий экс-

перимента. По нашему мнению, обнаруженные в данной работе плато на температурных зависимостях изменения массы образцов при изменении давления кислорода (рис. 1) являются аргументом в пользу проявления процесса фазового расслоения на две фазы, имеющие разную кислородную нестехиометрию.

Изменение массы образца является следствием непосредственного (прямого) перехода кислорода в газовую фазу, поэтому термогравиметрический метод (с использованием термоанализатора) регистрирует ее незамедлительно. При удалении достаточно большого количества кислорода из кристаллической решетки образца, в результате суммарного эффекта происходит ее искажение, выражающееся изменением длин связей между катионами и кислородом, которое фиксирует высокотемпературный рентгеновский анализ, прове-

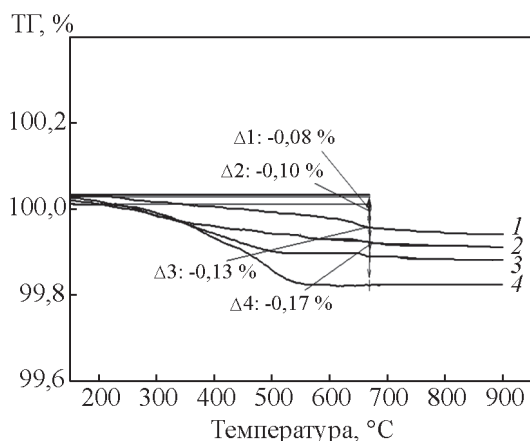


Рис. 1. Температурные зависимости изменения массы образца  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ , закаленного от температуры 1000 °C при обработке в газовых смесях с различным парциальным давлением кислорода  $\lg P_{\text{O}_2}$ : 1 — -0,67; 2 — -2, 3 — -3, 4 — -4.

Fig. 1. Temperature dependences of  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  sample mass change, hardened to the temperature 1000 °C after processing in gas mixtures with different oxygen partial pressure  $\lg P_{\text{O}_2}$  (atm.): 1 — -0,67; 2 — -2, 3 — -3, 4 — -4.

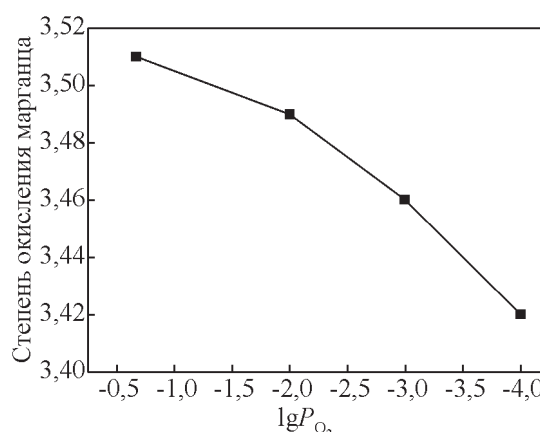


Рис. 2. Изменение степени окисления марганца в образце  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  при изменении парциального давления кислорода в газовой смеси при температуре 668 °C.

Fig. 2. Dependence of the degree of manganese oxidation in  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  sample on changing the partial pressure of oxygen in the gas mixture at temperature of 668 °C.

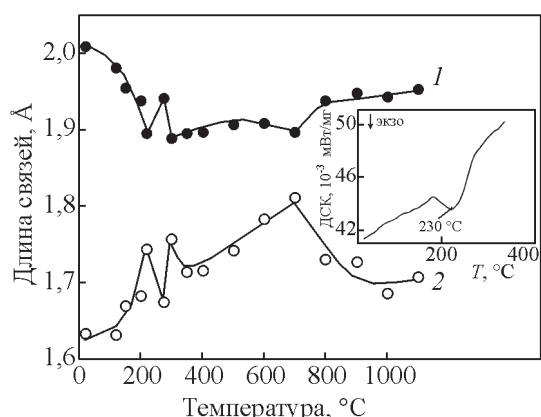


Рис. 3. Изменение длин связей Mn – O1 (1) и Mn – O2 (2) при нагреве образца  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$  закаленного от 1000 °С, на вставке кривая ДСК этого образца.

Fig. 3. The change in the bond lengths of Mn – O1 (1) and Mn – O2 (2) under heating of  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$  sample hardened from 1000 °C. The curve of DSC of this sample is showed on insert.

денный в диапазоне температур от комнатной до 1100 °С. По результатам обработки данных дифрактометрии образцов  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$  методом Ритвелда проведены расчеты структурных параметров образцов  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7,09}$ . Достигнутые факторы достоверности составили  $R(F^2)_{\text{BR}} \approx 1,65 \%$ ,  $\omega R_p \approx 6,6 \%$ ,  $R_p \approx 5,2 \%$ .

В структуре  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$  атомы марганца окружены шестью атомами кислорода, четыре из которых располагаются в плоскости Mn – O (их обозначают O3), один над плоскостью (обозначен O1), еще один под плоскостью (O2), образуя таким образом октаэдр  $\text{MnO}_6$  [17]. На рис. 3 представлены температурные зависимости длин связей Mn – O1 и Mn – O2, которые образуют высоту октаэдра  $\text{MnO}_6$  образца  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7,09}$ . В интервале температур 220 – 300 °С наблюдается резкое увеличение длины связи Mn – O1 и уменьшение связи Mn – O2, что вызывает растяжение октаэдра  $\text{MnO}_6$  вдоль оси *c*. Этот процесс сопровождается проявлением пика на кривой ДСК в этом же температурном диапазоне (рис. 3, вставка). Дальнейшее повышение температуры вызывает сжатие октаэдра  $\text{MnO}_6$  и уменьшение расстояния Mn – O1, а также увеличение связи Mn – O2. Минимальная разница между длинами связей Mn – O1 и Mn – O2 наблюдается при температуре около 700 °С, что согласуется с окончанием изменения массы образца на кривой ТГ (рис. 1). Эта температура соответствует стабилизации фазы с минимальным содержанием кис-

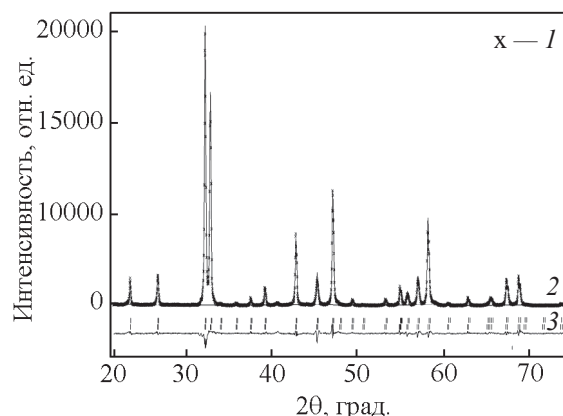


Рис. 4. Дифрактограммы образца  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7,09}$ : 1 — экспериментальная (крестики), 2 — расчетная (линии), 3 — разностная (внизу). Штрихами обозначены положения брегговских пиков двух фаз.

Fig. 4. Diffraction pattern of the sample  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7,09}$ : 1 — experimental (crosses), 2 — calculated (line), 3 — difference (bottom). Dashes indicate positions of the Bragg peaks of two phases.

лорода. Установлено, что в интервале температур 250 – 300 °С в соединении  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  происходит изменение длин связей катионов марганца с кислородом, которое вызывает искажение октаэдров  $\text{MnO}_6$ . При этом не наблюдается изменения пространственной группы сложного оксида.

Для подтверждения предположения о наличии в системе двух фаз, обладающих разной нестехиометрией по кислороду, проведена обработка методом Ритвелда рентгеновского спектра образца  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$ , которая показала наличие двух фаз одинакового катионного состава при температуре 300 °С (рис. 4). Параметры решетки этих двух фаз отличаются незначительно: для первой фазы —  $a = 3,8585(2)$ ,  $c = 20,0364(4)$ , для второй фазы —  $a = 3,8473(1)$ ,  $c = 20,0108(3)$ . Эти данные согласуются с данными работы [11], в которой наличие двух фаз с равным катионным составом, но различным содержанием кислорода в  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  подтверждено нейтронографией.

Таким образом, обнаруженные при определенных температурах резкие изменения длин связей марганец – кислород, могут считаться кристаллографическим критерием появления фазового расслоения.

Еще одним доказательством в пользу версии разделения фаз является выявленный нами интервал кислородной нестехиометрии образца, при котором равновесное парциальное давление кислорода постоянно при фиксированной температуре

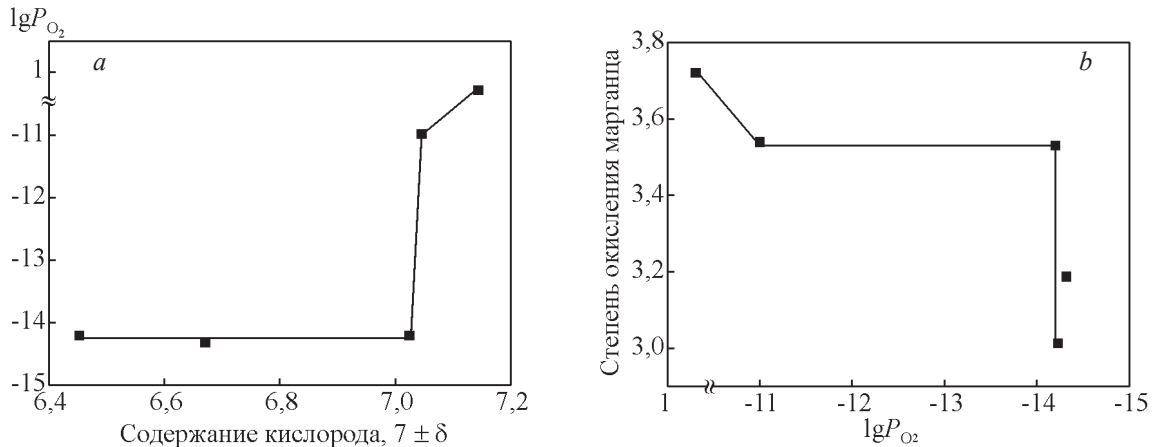


Рис. 5. Зависимости: *a* — парциального давления кислорода в системе от содержания кислорода в образце  $NdSr_2Mn_2O_{7 \pm \delta}$ ; *b* — степени окисления марганца в образце от парциального давления кислорода в системе.

Fig. 5. Dependence of: *a* — the partial pressure of oxygen in the system on the oxygen content in the  $NdSr_2Mn_2O_{7,22}$  sample; *b* — manganese oxidation state in sample on oxygen partial pressure in system.

(рис. 5*a*, 5*b*). Установлено, что при удалении кислорода из образца  $NdSr_2Mn_2O_{7 \pm \delta}$ , парциальное давление кислорода при температуре 796 °С остается постоянным.

Вероятно, в этом интервале содержания кислорода в образце существует термодинамически равновесная двухфазная область, в которой сосуществуют фазы с одинаковым катионным составом, но разной кислородной нестехиометрией и распределением кислородных дефектов по различным позициям кристаллической структуры. На рис. 5 эта область представлена в виде плато при давлении кислорода  $\lg P_{O_2} = -14,3$  и температуре 796 °С. При удалении кислорода из образца в этом интервале содержания кислорода, количество фазы, обогащенной кислородом, уменьшается, а фазы с меньшим содержанием кислорода, увеличивается, а в целом давление кислорода в системе не изменяется. В границах обнаруженного интервала содержания кислорода средняя валентность марганца в образце меняется в диапазоне от +3,0 до +3,57. Образец, полученный медленным охлаждением на воздухе и изначально обладающий стехиометрией ( $NdSr_2Mn_2O_{7,22}$ ) при понижении давления кислорода в системе сохраняет свою структуру, выделяя при этом сверхстехиометрический кислород. При достижении значения кислородного индекса равного 7,03, наступает термодинамическое равновесие в системе между газовой и твердой фазой. Давление кислорода в целом в системе не изменяется. При содержании кислорода в образце ниже  $\delta \leq 6,42$  наблюдается процесс его диссоциации по схеме:  $NdSr_2Mn_2O_{7 \pm \delta} \rightarrow Sr_2MnO_4 + NdMnO_3 + O_2 \uparrow$ .

Для изучения влияния кислородной нестехиометрии на физические свойства образцов  $NdSr_2Mn_2O_{7 \pm \delta}$  измерены температурные зависимости электросопротивления. Данные получены в режиме охлаждения образцов со скоростью 0,45 К/мин в нулевом магнитном поле и в присутствии поля 7 Тл. Магнетосопротивление образцов было рассчитано, используя известное соотношение:

$$MR = \frac{R_B - R_0}{R_0} \cdot 100\%,$$

где  $R_B$  и  $R_0$  — электросопротивление материала в магнитном поле и при его отсутствии.

В исследуемом диапазоне температур электрическое сопротивление образцов  $NdSr_2Mn_2O_{7 \pm \delta}$  демонстрирует характер проводимости присущий полупроводниковым материалам. Образцы, закаленные от температур 900, 1000, 1100 и 1200 °С, а, следовательно, обладающие разной кислородной нестехиометрией, демонстрировали сильный отрицательный магнеторезистивный эффект [18] ниже 200 – 250 К. Максимальное значение эффекта при температуре 5 К демонстрирует образец, закаленный от температуры 1200 °С и обладающий содержанием кислорода, наиболее близким к стехиометрическому —  $\delta = +0,03$  (рис. 6).

Использование различных режимов термообработки образцов формирует дефектность их структуры, обуславливающую определенную кислородную нестехиометрию. Варьирование величины кислородного индекса в образцах  $NdSr_2Mn_2O_{7 \pm \delta}$  приводит к изменению их электронных транспортных свойств. Отмечена моно-

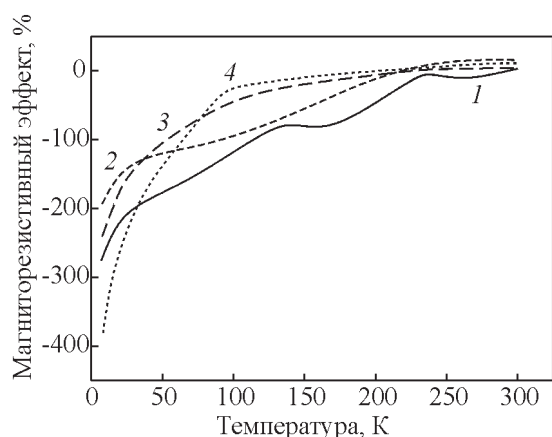


Рис. 6. Температурная зависимость магнитосопротивления образцов  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  в поле 7 Тл, закаленных от температур, °С: 1 — 900, 2 — 1000, 3 — 1100, 4 — 1200.

Fig. 6. Temperature dependence of the magnetoresistance of the  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  samples in a field of 7 T, on quenched temperatures, °С: 1 — 900, 2 — 1000, 3 — 1100, 4 — 1200.

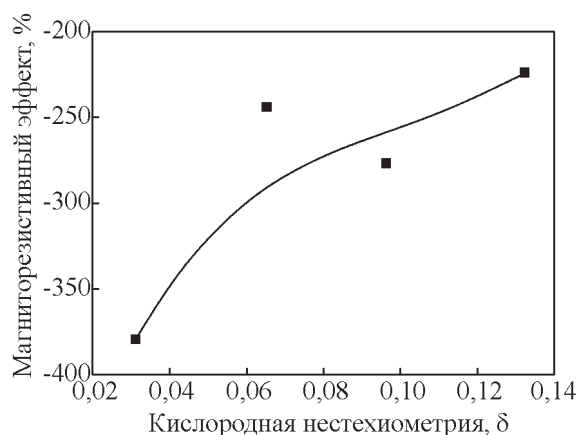


Рис. 7. Зависимость магнитосопротивления образцов  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  от их кислородной нестехиометрии. Значения приведены для температуры 5 К и магнитного поля 7 Тл.

Fig. 7. Dependence of the magnetoresistance of  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  samples on their oxygen nonstoichiometry. The values are given for temperature 5 K and magnetic field 7 T.

тонная зависимость магниторезистивного эффекта при уменьшении значения кислородной нестехиометрии (рис. 7), что возможно за счет образования ферромагнитных кластеров, обуславливающих магнитное поведение образцов [18].

## Выводы

Формирование различной кислородной нестехиометрии, в оксидных образцах  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$

осуществлено двумя методами: двухступенчатым способом синтеза и выдержкой при фиксированном пониженном давлении кислорода в вакуумной циркуляционной установке.

Показано наличие фазового расслоения — существование термодинамически равновесных двух фаз с одинаковым катионным составом, но разной кислородной нестехиометрией.

На температурной зависимости длин связей  $\text{Mn} - \text{O}1$  и  $\text{Mn} - \text{O}2$  обнаружены две аномалии, свидетельствующие о структурной перестройке в сложном оксиде  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7,09}$  при повышении температуры и изменении кислородной нестехиометрии. Определен концентрационный интервал содержания кислорода в  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ , при котором в изотермических условиях образец сохраняет свою структуру. Образец, имеющий индекс при кислороде меньше 6,42 диссоциирует на две фазы  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  и  $\text{NdMnO}_3$  с выделением кислорода.

В оксидах  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$  обнаружен сильный магниторезистивный эффект, монотонно увеличивающийся с понижением температуры из-за кластерного характера магнитной структуры материалов.

*Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий на оборудовании ЦКП “Урал-М”.*

## Литература

1. Battle P.D., Blundell S.J., Green M.A., Hayes W., Honold M., Klehe A.K., Laskey N.S., Millburn J.E., Murphy L., Rosseinski M.J., Samarin N.A., Singleton J., Sluchanko N.E., Sullivan S.P., Vente J.F. Colossal magnetoresistance in  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . J.Phys.: Condens. Matter., 1996, v. 8, p. 427 – 434.
2. Coldea A.I., Spring L.E., Blundell S.J., Singleton J., Hayes W. Magnetotransport studies on the Ruddlesden Popper phases  $\text{Sr}_2\text{RMn}_2\text{O}_7$  (R = Nd, Pr, Ho, Y) and  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  (x = 0, 0.1, 0.2, 0.5). J.Phys.: Condens.Matter., 1999, v. 11, p. 9053 – 9072.
3. Seshardri R., Maignan A., Hervieu M., Nguyen N., Raveau B. Complex magnetotransport in  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Solid State Commun., 1997, v. 101, no. 6, p. 453 – 457.
4. Argyriou D.N., Bordallo H.N., Campbell B.J., Cheetham A.K., Cox D.E., Gardner J.S., Hanif K., dosSantos A., Strouse G.F. Charge ordering and phase competition the layered perovskite  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Phys. Rev.B., 2000, v. 61, no. 22, p. 15269 – 15276.
5. Takata M., Nishibori E., Kato K., Sakata M., Morimoto Yu. Direct observation of orbital order in manganites by MEM charge-density study. Journal of the Physical Society of Japan, 1999, v. 68, no. 7, p. 2190 – 2193.

- Zhang J., Wang F., Zhang P., Sun X., Yan Q. Magnetic and electric properties of layered perovskites  $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.3 - 0.5$ ). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998, v. 190, p. 166 – 170.
- Majewski P., Benne D., Epple L., Aldinger F. Phase equilibria in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Mn}_2\text{O}_7$  in air. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, v. 3(8), p. 1257 – 1259.
- Battle P.D., Green M.A., Laskey N.S., Millburn J.E., Murphy L., Rosseinski M.J., Sullivan S.P., Vente J.F. Layered Ruddlesden-Popper manganese oxides: synthesis and cationic ordering. *Chem.Mater.*, 1997, v. 9, p. 552 – 559.
- Missyul A.B., Zvereva I.A., Palstra T.T.M. The formation of the complex manganites  $\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  (Ln = La, Nd, Gd). *Materials Research Bulletin*, 2012, v. 47(12), p. 4156 – 4160.
- Янкин А.М., Федорова О.М., Зверева И.А., Титова С.Г., Балакирев В.Ф. Фазообразование при синтезе  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ . *Физика химия стекла*, 2006, Т. 32.№5. с.783 – 787.
- Battle P.D., Cox D.E., Green M.A., Millburn J.E., Spring L.E., Radaelli P.G., Rosseinski M.J., Vente J.F. Antiferromagnetism, Ferromagnetism, and Phase Separation in the GMR System  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . *Chem.Mater.*, 1997, v. 9, p. 1042 – 1049.
- Nagaev E.L. Colossal-magnetoresistance and phase separation in magnetic semiconductors: Published by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002, 476 p.
- Battle P.D., Green M.A., Laskey N.S., Kasmir N., Millburn J.E., Spring L.E., Sullivan S.P., Rosseinski M.J., Vente J.F. Control of electronic properties by lanthanide size and manganese oxidation state in  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ Ruddlesden-Popper phases  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . *J. Mater.Chem.*, 1997, v. 7, p. 977 – 988.
- Larson A.C., Von Dreele R.B. General structure analysis system (GSAS). LANSCE, MS-H805. Los Alamos National Laboratory. Los Alamos. 1986, NM 87545.
- Toby B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.*, 2001, v. 34, p. 210 – 213.
- Янкин А.М., Ведмидь Л.Б. Изобарическая приставка к синхронному термоанализатору. Патент РФ № 88452. Зарегистрирован в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 10.11.2009.
- Ruddlesden S.N. Popper P. The compound  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  and its structure. *Acta Cryst.*, 1958, v. 11, p. 54 – 55.
- Uporov S.A., Mitrofanov V.Ya., Fedorova O.M., Yankin A.M. Influence of thermal processing on magnetotransport characteristics of  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ . *Materials Research Bulletin*, 2015, v. 67, p. 201 – 206.
- Singleton J., Sluchanko N.E., Sullivan S.P., Vente J.F. Colossal magnetoresistance in  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1996, vol. 8, pp. 427 – 434.
- Coldea A.I., Spring L.E., Blundell S.J., Singleton J., Hayes W. Magnetotransport studies on the Ruddlesden Popper phases  $\text{Sr}_2\text{RMn}_2\text{O}_7$  (R=Nd, Pr, Ho, Y) and  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5$ ). *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1999, vol. 11, pp. 9053 – 9072.
- Seshadri R., Maignan A., Hervieu M., Nguyen N., Raveau B. Complex magnetotransport in  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ . *Solid State Commun.*, 1997, vol. 101, no. 6, pp. 453 – 457.
- Argyriou D.N, Bordallo H.N., Campbell B J., Cheetham A.K., Cox D.E., Gardner J.S., Hanif K., Dos Santos A., Strouse G.F. Charge ordering and phase competition the layered perovskite  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B.*, 2000, vol. 61, no. 22, pp. 15269 – 15276.
- Takata M., Nishibori E., Kato K., Sakata M., Morimoto Yu. Direct observation of orbital order in manganites by MEM charge-density study. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1999, vol. 68, no. 7, pp. 2190 – 2193.
- Zhang J., Wang F., Zhang P., Sun X., Yan Q. Magnetic and electric properties of layered perovskites  $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.3 - 0.5$ ). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998, vol. 190, pp. 166 – 170.
- Majewski P., Benne D., Epple L., Aldinger F. Phase equilibria in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Mn}_2\text{O}_7$  in air. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, vol. 3(8), pp. 1257 – 1259.
- Battle P.D., Green M.A., Laskey N.S., Millburn J.E., Murphy L., Rosseinski M.J., Sullivan S.P., Vente J.F. Layered Ruddlesden-Popper manganese oxides: Synthesis and cationic ordering. *Chem. Mater.*, 1997, vol. 9, pp. 552 – 559.
- Missyul A.B., Zvereva I.A., Palstra T.T.M. The formation of the complex manganites  $\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  (Ln = La, Nd, Gd). *Materials Research Bulletin*, 2012, vol. 47, iss. 12, pp. 4156 – 4160.
- Yankin A.M., Fedorova O.M., Zvereva I.A., Titova S.G., Balakirev V.F. Фазообразование при синтезе  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  [Phase formation during synthesis of the  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  compound]. *Fizika i khimiya stekla — Glass Physics and Chemistry*, 2006, vol. 32, no. 5, pp. 574 – 578.
- Battle P.D., Cox D.E., Green M.A., Millburn J.E., Spring L.E., Radaelli P.G., Rosseinski M.J., Vente J.F. Antiferromagnetism, ferromagnetism, and phase separation in the GMR system  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . *Chem. Mater.*, 1997, vol. 9, pp. 1042 – 1049.
- Nagaev E.L. Colossal magnetoresistance and phase separation in magnetic semiconductors: Published by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002, 476 p.
- Battle P.D., Green M.A., Laskey N.S., Kasmir N., Millburn J.E., Spring L.E., Sullivan S.P., Rosseinski M.J., Vente J.F. Control of electronic properties by lanthanide size and manganese oxidation state in  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ Ruddlesden-Popper phases  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . *J. Mater. Chem.*, 1997, vol. 7, pp. 977 – 988.

## References

- Battle P.D., Blundell S.J., Green M.A., Hayes W., Honold M., Klehe A.K., Laskey N.S., Millburn J.E., Murphy L., Rosseinski M.J., Samarin N.A.,

14. Larson A.C., Von Dreele R.B. General structure analysis system (GSAS). LANSCE, MS-H805. Los-Alamos National Laboratory, Los-Alamos. 1986, NM 87545.
15. Toby B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. J. Appl. Crystallogr., 2001, vol. 34, pp. 210 – 213.
16. Yankin A.M., Vedmid' L.B. *Izobaricheskaya pristavka k sinchronnomu termoanalizatoru* [Isobaric attachment to a synchronous thermal analyzer]. Patent RF 88452, 10.11.2009.
17. Ruddlesden S.N. Popper P. The compound  $Sr_3Ti_2O_7$  and its structure. Acta Cryst., 1958, vol. 11, pp. 54 – 55.
18. Uporov S.A., Mitrofanov V.Ya., Fedorova O.M., Yankin A.M. Influence of thermal processing on magnetotransport characteristics of  $NdSr_2Mn_2O_{7+\delta}$ . Materials Research Bulletin, 2015, vol. 67, pp. 201 – 206.

Статья поступила в редакцию — 5.08.2019 г.  
после доработки — 8.10.2019 г.  
принята к публикации — 11.10.2019 г.

**Федорова Ольга Михайловна** — Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург, 620016, ул. Амундсена, 101), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области рентгенофазового анализа оксидных материалов. E-mail: fom55@mail.ru.

**Ведмидь Лариса Борисовна** — Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург, 620016, ул. Амундсена, 101), кандидат химических наук, старший научный сотрудник; Уральский федеральный университет (г. Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19), старший научный сотрудник, специалист в области термогравиметрического анализа оксидных материалов. E-mail: elarisa100@mail.ru.

**Упоров Сергей Александрович** — Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург, 620016, ул. Амундсена, 101), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник; Уральский федеральный университет (г. Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19), старший научный сотрудник, специалист в области анализа магнитных свойств сплавов и оксидных материалов. E-mail: segga@bk.ru.

---

## Effect of oxygen nonstoichiometry on phase separation, structure and magnetic properties of the complex oxide $NdSr_2Mn_2O_{7\pm\delta}$

O. M. Fedorova, L. B. Vedmid', S. A. Uporov

For formation of different oxygen nonstoichiometry in oxide samples  $NdSr_2Mn_2O_{7\pm\delta}$  applied a two-step synthesis method, which allows to achieve different oxygen nonstoichiometry of the samples. Oxygen nonstoichiometry is formed by two methods: quenching at certain temperatures, and annealing at certain values of oxygen partial pressure. The value of oxygen nonstoichiometry determined by the mass emitted from the sample to oxygen during the decomposition of samples  $NdSr_2Mn_2O_{7\pm\delta}$  to simple oxides. Determined oxygen nonstoichiometry in  $NdSr_2Mn_2O_{7\pm\delta}$  when recording external parameters such as pressure and temperature. The study of samples  $NdSr_2Mn_2O_{7\pm\delta}$  using thermogravimetry and x-rays revealed phase separation — two phases with the same cation composition, having different oxygen content. For example, sample  $NdSr_2Mn_2O_{7\pm\delta}$ , tempered 1000 °C and having an oxygen nonstoichiometry +0.09 proposed crystallographic criterion of manifestation of phase separation in phases Ruddlesden-Popper (R-P) — a sharp change in the bond lengths of the manganese-oxygen. Measurement of the electrical resistance of DC in the samples  $NdSr_2Mn_2O_{7\pm\delta}$  were performed in the temperature range 5 – 300 K and magnetic fields up to 7 T standard 4-probe method. Magnetoresistive effect up to 400 % was found in the studied oxides, which is nonlinearly dependent on their oxygen nonstoichiometry.

**Keywords:** Ruddlesden-Popper phases, phase separation, structure, colossal magnetoresistive effect, oxygen nonstoichiometry.

---

**Fedorova Olga** — Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, 620016, Amundsen str., 101), PhD (Chem), senior researcher, specialist in the field of X-ray phase analysis of oxide materials. E-mail: fom55@mail.ru.

**Vedmid' Larisa** — Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, 620016, Amundsen str., 101), PhD (Chem), senior researcher; Ural Federal University, (Ekaterinburg, 620002, Mira str., 19), senior researcher (specialist in the field of thermogravimetric analysis of oxide materials. E-mail: elarisa100@mail.ru.

**Uporov Sergey** — Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, 620016, Amundsen str., 101), PhD (Phys-Math), senior researcher; Ural Federal University, (Ekaterinburg, 620002, Mira str., 19), senior researcher, specialist in the analysis of magnetic properties of alloys and oxide materials. E-mail: segga@bk.ru.