

**Влияние кислородной нестехиометрии
на кристаллическую структуру и магнитные свойства
катион-дефицитных манганитов
 $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ ($2,85 < x < 2,90$)**

О.С. Мантыцкая, И.М. Колесова, И.О. Троянчук

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, г. Минск, 220076, Беларусь
E-mail: troyan@ifftp.bas-net.by

Г. Шимчак

Институт физики Польской академии наук, Варшава, 02-668, Польша

В.А. Сиренко, В.В. Еременко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*
E-mail: sirenko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 10 ноября 2005 г.

Проведены рентгеноструктурные и магнитные исследования системы $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ в зависимости от содержания кислорода в интервале $2,85 < x < 2,90$. Установлено, что в твердых растворах серии $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ при увеличении концентрации кислорода происходит фазовый переход антиферромагнетик – ферромагнетик. Кристаллическая структура и магнитные свойства самого восстановленного образца $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,85}$ близки к стехиометрическому манганиту PrMnO_3 . $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,90}$ является ферромагнитным диэлектриком с $T_c = 120$ К. В этом образце переход из орбитально-упорядоченной фазы в орбитально-разупорядоченную происходит в широком интервале температур. Свойства образцов объясняются гипотезой, согласно которой часть ионов празеодима (до 5%) может быть замещена ионами трехвалентного марганца, в то время как вакансии по кислороду не образуются. При окислении образцов появляются вакансии катионов празеодима, тогда как кислородный каркас сохраняется.

Проведено рентгеноструктурні та магнітні дослідження системи $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ залежно від змісту кисню в інтервалі $2,85 < x < 2,90$. Установлено, що у твердих розчинах серії $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ при збільшенні концентрації кисню відбувається фазовий перехід антиферромагнетик – ферромагнетик. Кристалічна структура й магнітні властивості самого відновленого зразка $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,85}$ близькі до стехіометричного манганіту PrMnO_3 . $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,90}$ є ферромагнітним діелектриком з $T_c = 120$ К. У цьому зразку перехід з орбітально-впорядкованої фази в орбітально-розупорядковану відбувається в широкому інтервалі температур. Властивості зразків пояснюються гіпотезою, відповідно до якої частина іонів празеодима (до 5%) може бути замінена іонами тривалентного марганцю, тоді як вакансії по кисню не утворюються. При окисненні зразків з'являються вакансії катіонів празеодима, тоді як кисневий каркас зберігається.

PACS: 72.15.Gd, 75.30.Kz, 75.70.Pa

Ключевые слова: рентгеноструктурные исследования, ферромагнетик, антиферромагнетик.

1. Введение

Манганиты типа LnMnO_3 , где $\text{Ln}=\text{La}, \text{Y}$, редкоземельный ион, проявляют большое многообразие фазовых превращений при замещении ионов Ln^{3+} на двухвалентные ионы $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$. Главной причиной радикального изменения свойств при этом типе замещений является переход части ионов Mn^{3+} в четырехвалентное состояние, что приводит к снятию ян-теллеровских искажений и развитию ферромагнитной компоненты [1]. Еще одним наиболее распространенным способом легирования $\text{Ln}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ ионами Mn^{4+} является изменение содержания кислорода, который в манганитах $\text{Ln}-\text{Mn}-\text{O}$ можно менять в пределах от 2,5 до 3,3 [1–3]. В этом случае избыток кислорода реализуется путем образования равного количества вакансий в *A*- и *B*-подрешетках перовскитной структуры. В случае недостатка кислорода образуются анионные вакансии в кислородной подрешетке.

Присущая этим материалам взаимосвязь магнитных и электрических свойств наиболее полно исследована в случае манганитов лантана. Так стехиометрический LaMnO_3 является орбитально-упорядоченным антиферромагнетиком (точнее слабым ферромагнетиком) с магнитной структурой *A*-типа и температурой Нееля ~ 141 К [1,4]. Переход в орбитально-разупорядоченное состояние для данного соединения происходит при температуре порядка 750 К. При окислении LaMnO_3 появляются вакансии по лантану и марганцу, при этом часть ионов марганца переходит в четырехвалентное состояние. Манганит лантана $\text{LaMnO}_{3,07}$, содержащий 14% ионов Mn^{4+} , является ферромагнитным диэлектриком. При $x = 3,15$ появляются спин-стекольные свойства [1].

Манганиты редкоземельных элементов изучены в значительно меньшей степени. Магнитные свойства соединений LnMnO_3 , где $\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Yb}$, обусловлены не только *d-d*-взаимодействиями ионов марганца, но и межподрешеточными *f-d*- и внутриподрешеточными *f-f*-взаимодействиями редкоземельных ионов, причем их вклад в магнитное состояние при низкой температуре может быть сопоставим с вкладом от марганцевой *B*-подрешетки. По мере уменьшения ионного радиуса *A*-катиона перовскита ABO_3 происходит понижение температуры магнитного упорядочения и увеличение температуры перехода орбитальный порядок – беспорядок. Согласно нейтронографическим исследованиям, соединения NdMnO_3 и PrMnO_3 также являются антиферромагнетиками с магнитной структурой *A*-типа [5]. Температура Нееля празеодимового манганита – 91 К, а неодимового – 85 К. Направления спинов Mn^{3+} в обоих соединениях лежат в плоскости (001), коллинеарны

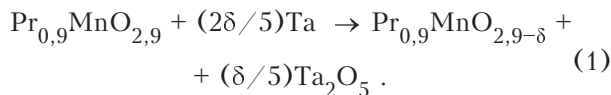
оси *Oy* в случае PrMnO_3 и составляют с ней угол 36° в NdMnO_3 . Как и манганит лантана стехиометрические манганиты неодима и празеодима являются слабыми ферромагнетиками [5]. Слабый ферромагнитный момент обусловлен небольшой неколлинеарностью магнитных моментов марганца вследствие взаимодействия Дзялошинского – Мория [6]. Эти соединения могут проявлять кислородную нестехиометрию, которая, как и в случае LaMnO_{3+x} , должна приводить к изменению ферромагнитной компоненты.

Однако нестехиометрия может реализоваться не только по кислороду, но и по катионам, что наблюдалось для систем $\text{La}-\text{Mn}-\text{O}$, $\text{Pr}-\text{Mn}-\text{O}$ и $\text{Nd}-\text{Mn}-\text{O}$ [7–9]. Высказана гипотеза, что при окислении или восстановлении катион-дефицитных образцов может происходить перераспределение катионов между *A*- и *B*-позициями перовскита ABO_3 , при этом кислородный каркас остается бездефектным [10,11]. Согласно [12,13], максимальный дефицит по катионам La^{3+} в манганитах соответствует 12%. Составы $\text{La}_{0,88}\text{MnO}_x$ по мере увеличения содержания кислорода испытывают последовательность переходов орбитально-упорядоченный антиферромагнетик ($x = 2,82$), ферромагнитный диэлектрик ($x \sim 2,9$) и ферромагнитный металл ($x > 2,91$) [7]. При рентгенофазовом исследовании системы $\text{Nd}-\text{Mn}-\text{O}$ в зависимости от условий получения и отношения Nd/Mn [9] было сделано предположение, что максимальный дефицит ионов неодима должен соответствовать составу $\text{Nd}_{0,87}\text{MnO}_x$, что очень близко к дефициту лантана в системе $\text{La}-\text{Mn}-\text{O}$ [12,13]. В случае нестехиометрического состава $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$, в котором содержание кислорода было достоверно не определено, нейтронографические исследования выявили наличие антиферромагнитной и ферромагнитной компонент [14]. Следует отметить, что в литературе отсутствуют результаты исследования магнитных и электрических свойств системы $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ в зависимости от содержания кислорода. Предметом дискуссии остается механизм реализации катионной нестехиометрии в манганитах. Поэтому в настоящей работе исследованы кристаллическая структура и электрические свойства системы $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ по мере возрастания содержания кислорода.

2. Методика эксперимента

Образец состава $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,90}$ был получен из соответствующих оксидов, смешанных в желаемом соотношении, по обычной керамической технологии. Синтез проводили при 1330°C на воздухе в течение 4 часов. Чтобы увеличить содержание кислорода, образец медленно охлаждался до комнатной темпе-

ратуры в печи. Содержание кислорода в этом образце было определено путем измерения потери массы при восстановлении до оксидов Pr_2O_3 и MnO . Образцы системы $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ ($x = 2,88, 2,87, 2,86, 2,85$) были получены путем восстановления $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,90}$ в кварцевых ампулах в присутствии металлического тантала при $T = 1000$ °С. Соответствующее уравнение реакции можно записать следующим образом:



Контроль содержания кислорода в восстановленных манганитах осуществлялся методом определения массы образцов до и после процесса восстановления. Химическая формула рассчитывалась по потере массы. Величина потери кислорода определялась в соответствии с равенством:

$$\delta = M_1(m_1 - m_2) / (Mm_1) \quad (2)$$

где m_1 и m_2 — массы образца до и после восстановления; M_1 — молярная масса исследуемого образца до восстановления; M — молярная масса кислорода.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на диффрактометре ДРОН-ЗМ в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении. Параметры элементарных ячеек рассчитаны с помощью программы Fullprof. Температурные и полевые зависимости удельной намагниченности были исследованы на вибрационном магнитометре QI-3001 в полях до 16 кЭ. Удельное электросопротивление определяли стандартным четырехзондовым методом на образцах размером $2 \times 2 \times 10$ мм. Контакты формировали путем ультразвукового нанесения индия. С целью выявления кристаллоструктурных переходов измеряли температурную зависимость резонансной частоты при возбуждении механических колебаний в образце. Как известно, квадрат резонансной частоты ν^2 пропорционален модулю Юнга (модуль Юнга для цилиндрических образцов можно рассчитать по формуле $E = 0,16077(l/d)^4(m/l)\nu^2$, где m — масса образца (г), l — длина (см), d — диаметр (см), ν — резонансная частота (Гц) первой гармоники) [15]. Длина наших образцов составляла 7,5 см и диаметр — 0,6 см.

3. Результаты и обсуждение

Согласно результатам рентгеноструктурных исследований, все образцы $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ в интервале концентраций кислорода $2,85 \leq x \leq 2,90$ являются однофазными перовскитами с O' -орторомбическими искажениями элементарной ячейки ($c/\sqrt{2} < a < b$). На рис. 1 представлены профили рентгенограмм со-

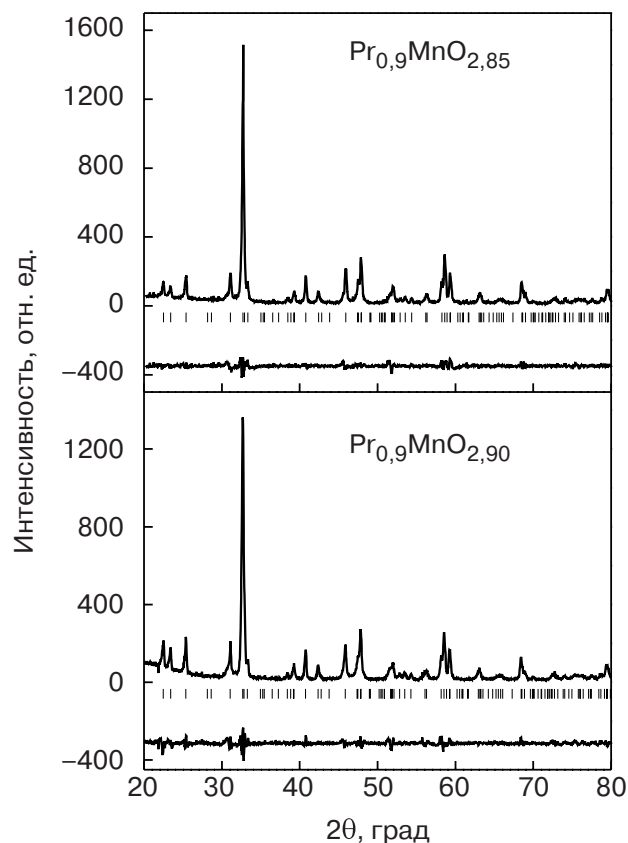


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы образцов $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,85}$ и $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,90}$ при комнатной температуре. Сплошная линия указывает экспериментальный профиль. Черточки определяют допустимые положения брэгговских рефлексов. Тонкая сплошная линия внизу графика представляет разность между наблюдаемыми и рассчитанными данными.

ставов с $x = 2,85$ и $x = 2,90$. Аналогичные результаты получены и для других образцов. Расчет параметров элементарной ячейки проведен в пространственной группе $Pnma$ (табл. 1).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек составов $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$.

Состав	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,85}$	5,440	5,745	7,585	237,05
$\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,86}$	5,444	5,657	7,615	234,52
$\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,87}$	5,454	5,611	7,642	233,86
$\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,88}$	5,457	5,593	7,646	233,36
$\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,90}$	5,460	5,566	7,671	233,12

Уменьшение объема элементарной ячейки с увеличением содержания кислорода можно связать с появлением ионов четырехвалентного марганца, ионный радиус которых значительно меньше, чем у

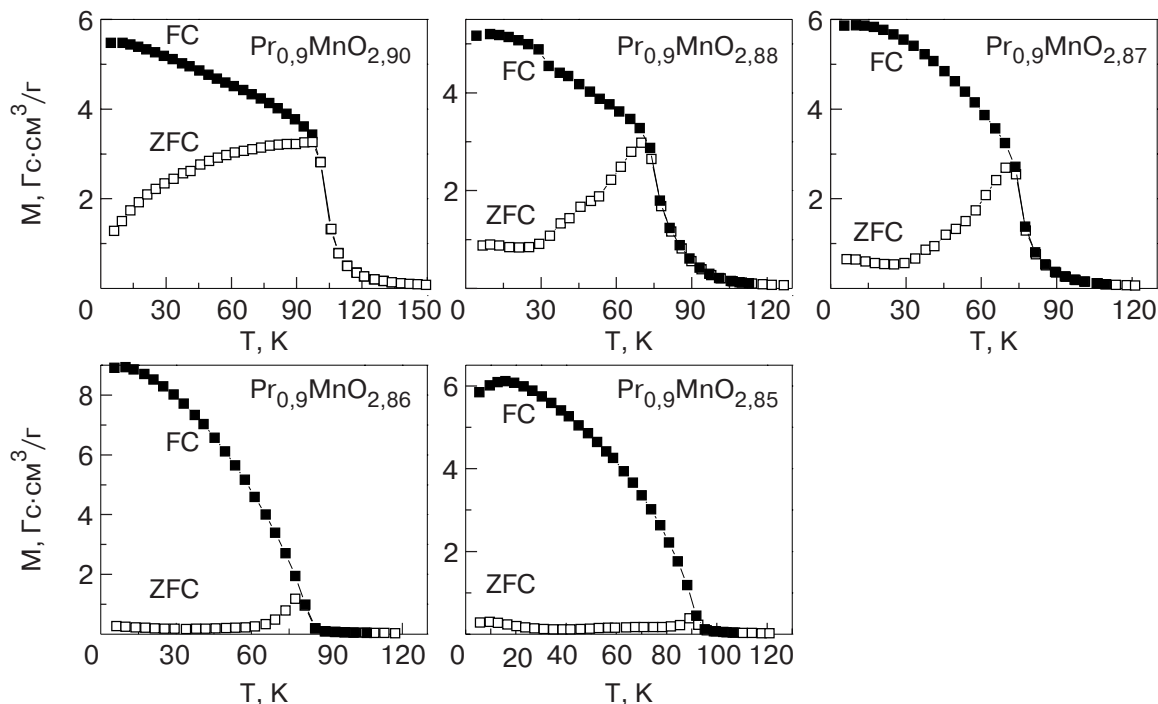


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности охлажденных в поле 100 Э (FC) и без поля (ZFC) твердых растворов $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$.

трехвалентного. O' -орторомбические искажения характерны для орбитально-упорядоченных манганитов, что обусловлено эффектом Яна–Теллера [1]. Нелинейное уменьшение объема элементарной ячейки с ростом содержания кислорода возможно связано с погрешностью в определении состава, параметров элементарной ячейки, а также наличием постепенного фазового перехода от O' - к O -орбитально разупорядоченной фазе. Подобный переход обнаружен во всех манганитах LnMnO_3 при легировании их ионами Mn^{4+} [16,17]. Согласно нейтронографии [5,14], в PrMnO_3 происходит антиферродисторсионное упорядочение d_z -орбиталей, как и в LaMnO_3 . Сходство рентгеноструктурных данных системы $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ ($2,85 \leq x \leq 2,90$) и $\text{PrMnO}_{3+\lambda}$ позволяет высказать предположение, что в образцах $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ происходит орбитальное упорядочение такого же типа что и в $\text{PrMnO}_{3+\lambda}$.

На рис. 2 приведены результаты исследования температурных зависимостей удельной намагниченности твердых растворов системы $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$, выполненные при отогреве после охлаждения в нулевом поле (zero field cooling – ZFC) и после охлаждения в достаточно слабом поле 100 Э (field cooling – FC). Для образца с $x = 2,85$ ZFC и FC кривые расходятся при температуре около 90 К, причем ZFC намагниченность максимальна вблизи этой температуры, тогда как FC намагниченность показывает плавное уменьшение вплоть до 95 К. Большая разница между ZFC и FC намагниченностями характерна для магнито жестких магнети-

ков. Характер температурных зависимостей ZFC и FC кривых для образцов с $x = 2,86, 2,87, 2,88$ изменяется слабо, однако температура, при которой эти кривые расходятся, снижается до 70 К. Заметное изменение свойств наблюдается для образца с $x = 0,90$: возрастает величина ZFC намагниченности и температура перехода в парамагнитное состояние ($T_c \sim 120$ К).

Кривые зависимости удельной намагниченности от поля для твердых растворов $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ приведе-

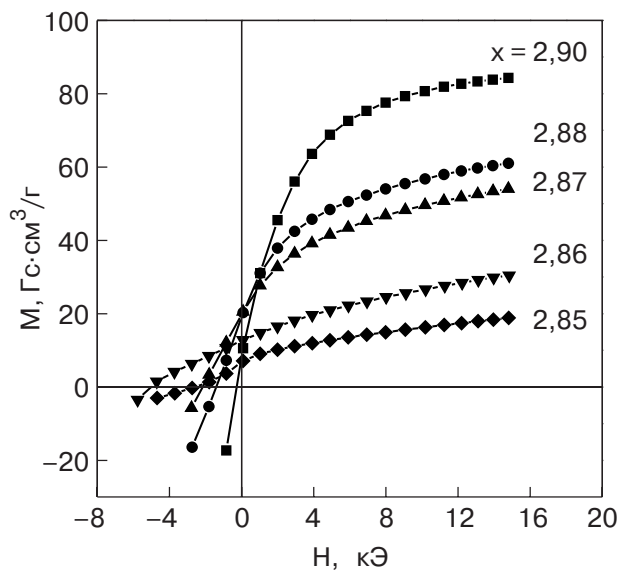


Рис. 3. Полевые зависимости удельной намагниченности при $T = 5$ К твердых растворов $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$. Измерения выполнены в режиме уменьшения поля.

ны на рис. 3. С увеличением содержания кислорода наблюдается увеличение намагниченности. Удельный магнитный момент в поле 15 кЭ достигает максимальной величины для образца с $x = 2,90$ ($M_s \approx 80$ Гс·см³/г, что соответствует $\sim 3,27$ μ_B /форм. ед.), однако и в этом случае он был несколько ниже ожидаемой величины (около 4 μ_B /форм. ед.) в случае параллельного расположения магнитных моментов всех ионов марганца, предполагая, что магнитные моменты ионов празеодима направлены также как и моменты марганцевой подрешетки. Это предположение подтверждается тем, что на температурной зависимости намагниченности нет уменьшения магнитного момента в области низких температур, что можно было бы ожидать в случае антипараллельного упорядочения ионов празеодима и марганца. Известно, что магнитные моменты празеодимовой подрешетки в перовскитах упорядочиваются при низких температурах за счет относительно слабого $f-d$ -обменного взаимодействия.

Все твердые растворы системы $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_x$ ($2,85 \leq x \leq 2,90$) являются полупроводниками как ниже, так и выше температуры магнитного упорядочения. По мере увеличения концентрации кислорода электросопротивление постепенно уменьшается, однако перехода к металлическому типу проводимости не наблюдалось. Для образца $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,90}$ вблизи T_c наблюдается резкое возрастание магнитосопротивления, определенного как $\text{MR} = \{[\rho(H = 9 \text{ кЭ}) - \rho(H = 0)] / \rho(H = 0)\} \cdot 100\%$, который в поле $H = 9$ кЭ достигает 25% (рис. 4).

На рис. 5 представлены результаты исследования упругих свойств манганита $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,90}$. Измерения проведены в области температур от 100 до 470 К. Для данного образца значение модуля Юнга было минимальным при 370 К. Отсутствие резкой аномалии на температурной зависимости квадрата резонансной частоты свидетельствует о постепенном

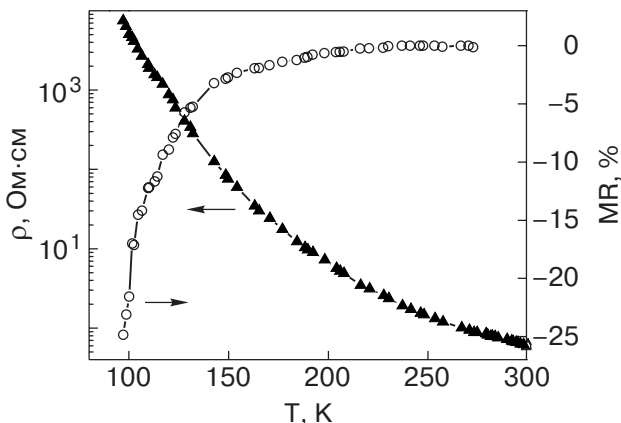


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления и магнитосопротивления $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,90}$.

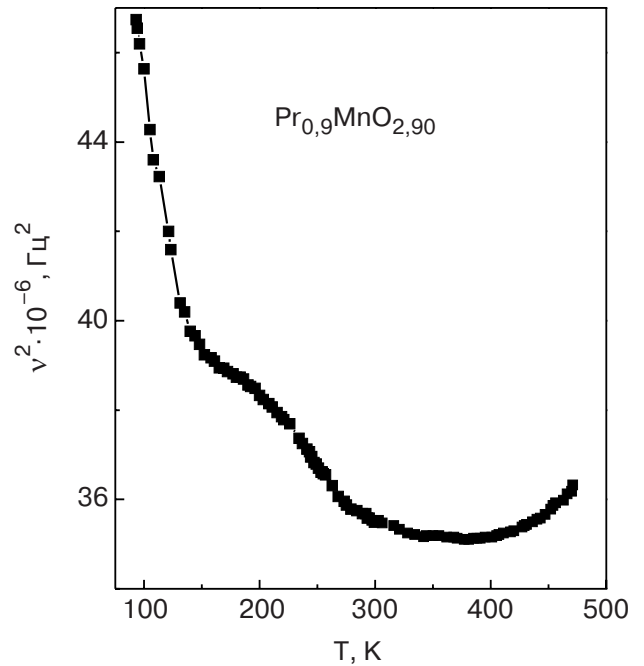


Рис. 5. Температурная зависимость квадрата резонансной частоты образца $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,90}$.

характере фазового превращения, свойственном негетерогенным системам. Данный ход кривой, по-видимому, обусловлен процессами постепенного перехода из орбитально-упорядоченной фазы в орбитально-разупорядоченную, так как рентгеноструктурные исследования указывают на наличие в этом образце орбитального упорядочения при комнатной температуре. Фазовый переход первого рода, происходящий в относительно широком интервале температур и обусловленный орбитальным разупорядочением, наблюдался в нестехиометрических манганитах RMnO_{3+x} ($R - \text{La, Pr, Nd}$) [16,17]. С увеличением содержания кислорода, или ионов Mn^{4+} , в RMnO_{3+x} происходит понижение температуры превращения, при этом упорядоченная и разупорядоченная фазы могут сосуществовать в широком температурном диапазоне. Следует отметить, что резонансная частота образца манганита $\text{Pr}_{0,9}\text{MnO}_{2,90}$ существенно зависела от термоциклирования, что, возможно, связано с пространственными неоднородностями орбитального упорядочения, которые изменялись в процессе нагрева-охлаждения. Неоднородности связаны с областями, в которых содержание неан-теллеровских ионов Mn^{4+} несколько больше или меньше по сравнению со средним значением по образцу. Эти неоднородности должны наиболее сильно проявляться вблизи перколяционного порога разрушения кооперативного орбитального упорядочения. Например, в $\text{Pr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ исследования методом резонансной рентгеновской спектроскопии также

выявили сильно размытый по температуре переход в орбитально-разупорядоченное состояние [18]. Этот состав по концентрации ионов Mn^{4+} находится на границе между орбитально-упорядоченной ферромагнитной и зарядово-упорядоченной антиферромагнитной фазами.

В литературе есть различные точки зрения на механизм реализации нестехиометрии по катионам в манганитах [1,10,19]. В работах [20,21] высказано предположение, что часть ионов марганца в нестехиометрическом по катионам манганите может находиться в двухвалентном состоянии, замещая большие A -катионы. Однако сигналов от ионов Mn^{2+} методом ЯМР выявить не удалось, что свидетельствует об очень малой концентрации этих ионов, если они и образуются [20,21]. Нам кажется наиболее вероятной точка зрения, согласно которой небольшая часть ионов лантаноида может замещаться ионами трехвалентного марганца (около 5%). При этом образование вакансий в кислородной подрешетке не происходит. Вхождение ионов Mn^{3+} в A -позиции перовскита может быть обусловлено ян-теллеровской природой этого иона. Перовскитные фазы типа $(CaMn_3)MnO_{12}$ и $(NdMn_3)Mn_4O_{12}$, в которых 75% A -позиций структуры перовскита ABO_3 занято ионами Mn^{3+} , были получены как в условиях синтеза при высоких давлениях, так и низкотемпературном синтезе при нормальном давлении [22,23].

Из сравнения полученных экспериментальных данных по намагниченности можно утверждать, что твердые растворы серии $Pr_{0,9}MnO_x$ ($2,85 \leq x \leq 2,90$) с ростом концентрации кислорода испытывают фазовый переход антиферромагнетик – ферромагнетик. Сравнивая кристаллическую структуру и магнитные свойства (температура Нееля, удельная намагниченность) самого восстановленного образца $Pr_{0,9}MnO_{2,85}$, видно, что они очень близки к стехиометрическому манганиту $PrMnO_3$ [24]. Так, для стехиометрического манганита объем элементарной ячейки $\approx 237 \text{ \AA}^3$ и температура магнитного упорядочения $\sim 90 \text{ K}$, что практически совпадает с $Pr_{0,9}MnO_{2,85}$. Это указывает на то, что в соединении $Pr_{0,9}MnO_{2,85}$ отсутствуют ионы четырехвалентного марганца и в марганцевой подрешетке находятся только ионы Mn^{3+} . Действительно, в случае если бы ионы Pr^{3+} замещались ионами Mn^{2+} , либо в кислородной подрешетке образовывались бы вакансии по катионам, то такой манганит должен был резко отличаться по физико-химическим свойствам от стехиометрического $PrMnO_3$ в связи с разрушением орбитального порядка, обусловленного ионами Mn^{4+} , либо вакансиями кислорода. Появление вакансий в кислородной подрешетке манганитов способствует формированию свойств, присущих спино-

вым стеклам [25,26], тогда как ионы Mn^{4+} приводят к ферромагнетизму. Остановившись на механизмах реализации нестехиометрии, отметим, что для катион-дефицитных манганитов (в случае не более 5% дефицита ионов в A -подрешетке перовскита) ионное распределение можно описать формулой $[Ln_{6(1-d)}Mn_{3(1+d)-v}]_{1/[3(1-d)+v]}MnO_3$, где d – номинальный дефицит Ln , v – средняя валентность ионов марганца. В случае замещения ионов празеодима на марганец химический состав $Pr_{0,9}MnO_{2,85}$ должен приблизительно соответствовать следующему заполнению разными ионами кристаллоструктурных позиций: $[Pr_{0,95}^{3+}Mn_{0,05}^{3+}]Mn^{3+}O_3^{2-}$. При окислении данного образца в A -позиции перовскита ABO_3 появляются вакансии, а в B -позиции часть ионов трехвалентного марганца переходит в четырехвалентное состояние, что приводит к снятию ян-теллеровских искажений и развитию ферромагнетизма.

Работа была поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Ф05-038) и Министерством образования и науки Украины (проекты Ф10/50 и М257).

1. E. Topfer and J.B. Goodenough, *Chem. Mater.* **9**, 1467 (1997).
2. K.P. Poeppelmeier, M.E. Leonowicz, and J.M. Longo, *J. Solid State Chem.* **44**, 89 (1982).
3. J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, and A. Munoz, *Solid State Commun.* **102**, 7 (1997).
4. C. Ritter, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, S. Oseroff, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B56**, 8902 (1997).
5. S. Quezel-Ambrunas, *Bull. Soc. Mineral. Crystallogr.* **91**, 339 (1968).
6. I.E. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solidi* **4**, 241 (1958).
7. I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko, M. Tovar, H. Szymczak, and K. Barner, *Phys. Rev.* **B69**, 054432 (2004).
8. E. Pollert and Z. Jirak, *J. Solid State Chem.* **35**, 262 (1980).
9. E.T. Maguire, A.M. Coats, J.M.S. Skakle, and A.R. West, *J. Mater. Chem.* **9**, 1337 (1999).
10. R. Horyn, A. Sikora, and E. Bukowska, *J. Alloys Comp.* **353**, 153 (2003).
11. M. Wolczyk, R. Horyn, F. Bouree, and E. Bukowska, *J. Alloys Comp.* **353**, 170 (2003).
12. P.A. Roy, C.R. Sankar, and S.K. Date, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L663 (2002).
13. G. Dezanneau, O. Isnard, H. Roussel, A. Sin, M. Audier, and H. Vincent, *Crystal. Eng.* **5**, 347 (2002).
14. Z. Jirak, J. Heitmanek, E. Pollert, M. Marysko, M. Dlouha, and S. Vratilav, *J. Appl. Phys.* **81**, 5790 (1997).

15. В.А. Кузьменко, *Звуковые и ультразвуковые колебания*, Наукова думка, Киев (1963).
16. E. Pollert, S Krupicka, and E. Kuzmicova, *J. Phys. Chem. Solidi* **43**, 1137 (1982).
17. N.V. Kasper and I.O. Troyanchuk, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1601 (1996).
18. M. Zimmermann, C.S. Nelson, Y-J. Kim, J.P. Hill, D. Gibbs, H. Nakaо, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, Y. Tokura, Y. Tomioka, T. Arima, C-C. Kao, D. Casa, C. Venkataraman, and Th. God, *Phys. Rev.* **B64**, 064411 (2001).
19. K. Nakamura, *J. Solid State Chem.* **175**, 299 (2003).
20. В.П. Пащенко, G. Kakazei, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, Л.Т. Цымбал, В.П. Дьяконов, H. Szymczak, J.A.M. Santos, and J.B. Sousa, *ФНТ* **30**, 403 (2004).
21. В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, М.М. Савоста, С.И. Харцев, В.Н. Деркаченко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, А.В. Пащенко, В.П. Дьяконов, Ю. Буханцев, Г. Шимчак, *ФНТ* **29**, 1200 (2003).
22. I.O. Troyanchuk, L.S. Lobanovsky, N.V. Kasper, M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel, H. Szymczak, and A. Szewczyk, *Phys. Rev.* **B58**, 14903 (1998).
23. А.А. Bosak, O. Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, I.E. Graboy, C. Dubourdieu, J.P. Senateur, and H.W. Zandbergen, *J. Magn. Magn. Mater.* **211**, 61 (2000).
24. J. Hemberger, M. Brando, R. Wehn, V.Yu. Ivanov, А.А. Mukhin, А.М. Balbashov, and A. Loidl, *Phys. Rev.* **B69**, 064418 (2004).
25. S.V. Trukhanov, N.V. Kasper, I.O. Troyanchuk et al., *J. Solid State Chem.* **169**, 85 (2002).
26. I.O. Troyanchuk, S.V. Trukhanov, H. Szymczak et al., *ЖЭТФ* **120**, 183 (2001).

Oxygen non-stoichiometry effect on the crystal structure and magnetic properties of cation-deficient $\text{Pr}_{0.9}\text{MnO}_x$ ($2.85 < x < 2.90$) manganites

O.S. Mantyskaya, I.O. Troyanchuk, I.M. Kolesova, H. Szymczak, V.A. Sirenko, and V.V. Eremlenko

X-ray diffraction and magnetic investigations of the $\text{Pr}_{0.9}\text{MnO}_x$ system ($2.85 < x < 2.90$) have been performed depending on oxygen content. The $\text{Pr}_{0.9}\text{MnO}_x$ solid solutions found to exhibit an antiferromagnet-ferromagnet phase transition with increasing oxygen content. The crystal structure and magnetic properties of the most reduced $\text{Pr}_{0.9}\text{MnO}_{2.85}$ sample are very close to those of the stoichiometric PrMnO_3 compound. $\text{Pr}_{0.9}\text{MnO}_{2.90}$ is a ferromagnetic insulator with $T_c = 120$ K. In this sample the transition from the orbital ordered phase to the orbital disordered one takes place in a wide temperature interval. The properties of the samples are in accordance with the hypothesis assuming that the Pr ions may be partly (up to 5%) substituted by the Mn^{3+} ones while no oxygen vacancies occur. On oxidation of the samples the Pr cation vacancies appear while the oxygen skeleton remains unchanged.

Keywords: x-ray investigations, ferromagnet, antiferromagnet.