

УДК 541.451:538.975 + 537.622

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДЕФЕКТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$

© 2004 г. О. З. Янчевский*, А. И. Товстолыткин**, О. И. Вьюнов*,
Д. А. Дурилин*, А. Г. Белоус*

* Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук

** Институт магнетизма Национальной академии наук, Киев

Поступила в редакцию 01.08.2003 г..

На поликристаллических образцах $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ ($0.08 \leq x \leq 0.16$) исследованы структурные, электрические, магнитные и магниторезистивные характеристики. Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ с вакансиями в подрешетке лантана и кислорода кристаллизуются в ромбоэдрической структуре $R\bar{3}c$. Установлено, что температура Кюри определяется не только формальным зарядом марганца, но и степенью замещения лантана натрием, количеством вакансий в подрешетках лантана и кислорода, а также условиями синтеза. Показана перспективность применения полученных материалов в качестве магнитных сенсоров при комнатных температурах.

ВВЕДЕНИЕ

Манганит лантана LaMnO_3 и его производные привлекают внимание исследователей тесной взаимосвязью структурных, электрических и магнитных свойств. Особый научный и практический интерес представляет обнаруженный в замещенных манганитах эффект колоссального магнитосопротивления [1–3]. Наличие ионов марганца в различных степенях окисления (Mn^{3+} и Mn^{4+}) может приводить к сочетанию ферромагнетизма, металлического характера проводимости и магнитосопротивления (МС), обусловленного снижением электрического сопротивления (ρ) под воздействием магнитного поля. При этом зависимость $\rho(T)$ проходит через максимум вблизи температуры перехода от ферро- к парамагнитному состоянию (T_C). Зависимость МС(T) подобна зависимости $\rho(T)$ и характеризуется пиком вблизи T_C ; в парамагнитной области магнитосопротивление близко к нулю. Очевидно, что для практического использования эффекта колоссального магнитосопротивления (измерители магнитного поля, магнитные сенсоры, устройства сверхплотной магнитной записи и т.п.) необходимы материалы как с высокой чувствительностью к магнитным полям, так и с T_C , близкой к 300 К. Температура Кюри в манганитах определяется, главным образом, формальным зарядом (ФЗ) марганца: увеличение содержания Mn^{4+} от 15 до 40% по отношению к общему количеству марганца приводит к повышению T_C от 180 до 360 К [2]. Валентное состояние Mn можно контролировать путем кислородной нестехиометрии или гетеровалентными замещениями в катионных подрешетках. К настоящему времени наиболее исследованными являются твердые рас-

творы $\text{La}_{1-x}\text{M}_x^{2+}\text{MnO}_3$, где M^{2+} – ион щелочноземельного металла [4–7]. Введение в подрешетку лантана ионов щелочных металлов представляется весьма интересным, поскольку значительное различие валентностей в этом случае может привести к изменениям структуры и магнитных свойств. Исходя из близости ионных радиусов лантана и натрия ($R_{\text{La}^{3+}} = 1.36$, $R_{\text{Na}^+} = 1.39$ Å) [8] наиболее перспективным является изучение твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$.

Исследования твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ ограничиваются значениями $x = 0.10$ [9] или $x = 0.10; 0.30$ [10]. В последней работе указывается, что T_C керамических образцов зависит от температуры термообработки. Единое мнение об оптимальных режимах термообработки отсутствует: температуры спекания натрий-замещенных манганитов лантана при их синтезе методом твердофазных реакций находятся в пределах от 1290 [11] до 1470 К [12–14]. Летучесть натрия при высоких температурах также является причиной отличия областей существования твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$, $x \leq 0.2$ [15], $x \leq 0.25$ [11], $x \leq 0.30$ [10, 12, 13]. В [14] путем спекания образцов в засыпке порошка манганита с заведомо большим содержанием натрия удалось достичь верхней границы твердого раствора $x = 0.40$.

В большинстве работ [10–15] отмечается, что структура твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ относится к ромбоэдрической пр. гр. $R\bar{3}c$. Некоторые исследователи указывают, что ромбоэдрические искажения манганитов имеют место при $x \geq 0.15$ для $\text{Nd}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ [16] и $x > 0.065$ для $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$

Таблица 1. Номинальное и реальное содержание натрия в поликристаллических образцах $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3 \pm \gamma$ ($T_{\text{сп}} = 1420 \text{ K}$)

Содержание Na, мас. %		x		Δx ($x_{\text{номинал}} - x_{\text{реальн}}$)	$\Delta x/x_{\text{номинал}}$
реальное	номинальное	номинальное	реальное		
0.795	0.580	0.080	0.058(4)	0.0216	0.27
0.982	0.751	0.100	0.076(0)	0.0240	0.24
1.221	0.928	0.120	0.091(2)	0.0288	0.24
1.441	1.111	0.140	0.108(0)	0.032	0.23
1.667	1.260	0.160	0.121(0)	0.039	0.24

Таблица 2. Влияние состава твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3 \pm \gamma$ на ФЗ Mn и коэффициент кислородной нестехиометрии γ ($T_{\text{сп}} = 1420 \text{ K}$)

Реальный состав	Mn _{общ} , %	Mn ³⁺ , %	Mn ⁴⁺ , %	ФЗ Mn	γ
$\text{La}_{0.92}\text{Na}_{0.058}\square_{0.022}\text{MnO}_{3.068}$	23.6	16.1	7.5	3.32	0.068
$\text{La}_{0.90}\text{Na}_{0.076}\square_{0.024}\text{MnO}_{3.043}$	23.9	16.5	7.4	3.31	0.043
$\text{La}_{0.88}\text{Na}_{0.091}\square_{0.029}\text{MnO}_{3.016}$	24.2	16.9	7.3	3.32	0.016
$\text{La}_{0.86}\text{Na}_{0.108}\square_{0.032}\text{MnO}_{2.994}$	24.4	17.1	7.3	3.33	–0.006
$\text{La}_{0.84}\text{Na}_{0.121}\square_{0.039}\text{MnO}_{2.973}$	24.6	17.7	7.6	3.31	–0.027

Примечание. $\square$ – вакансия в подрешетке лантана.

[17]; при меньших значениях x для натрий-замещенных манганитов характерна орторомбическая структура. В [18] подчеркивается, что при наличии вакансий в позициях лантана и кислорода формируется структура $R\bar{3}c$ с высокими значениями MC , T_C , а при наличии вакансий в позициях марганца – орторомбическая структура $Pbnt$ с полупроводниковым характером температурной зависимости электросопротивления. Согласно [15], снижение положительного заряда в подрешетке лантана при его замещении на натрий не изменяет валентное состояние марганца, но повышает степень заселенности позиций марганца. Следует отметить, что в большинстве работ по $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3 \pm \gamma$ отсутствуют наиболее важные в прикладном отношении магниторезистивные характеристики.

Целью данной работы являлось изучение структурных, электрических, магнитных и магниторезистивных свойств твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3 \pm \gamma$ при значениях x , которые позволяют достичь пе-

рехода от ферро- к парамагнитному состоянию вблизи комнатных температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований были получены методом твердофазных реакций из La_2O_3 , Mn_2O_3 (“ос.ч.”) и Na_2CO_3 (“х.ч.”), которые предварительно сушили при 1120, 920 и 520 K соответственно. Стехиометрические количества исходных реагентов смешивали и гомогенизировали в дистиллированной воде на вибромельнице с мелющими телами из корунда в течение 6–8 ч. Полученную шихту высушивали при 380–400 K и пропускали через капроновое сито. После предварительного обжига (1170 K; 4 ч) проводили повторные мокрые гомогенизирующие помолы. В отожженный, гомогенизированный порошок вводили связующее (водный раствор поливинилового спирта) и прессовали заготовки диаметром 10 и толщиной 3–4 мм. Керамические образцы $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3 \pm \gamma$ спекали 2 ч при 1420–1500 K.

Структурные параметры определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Рентгеновские исследования осуществляли на дифракто-

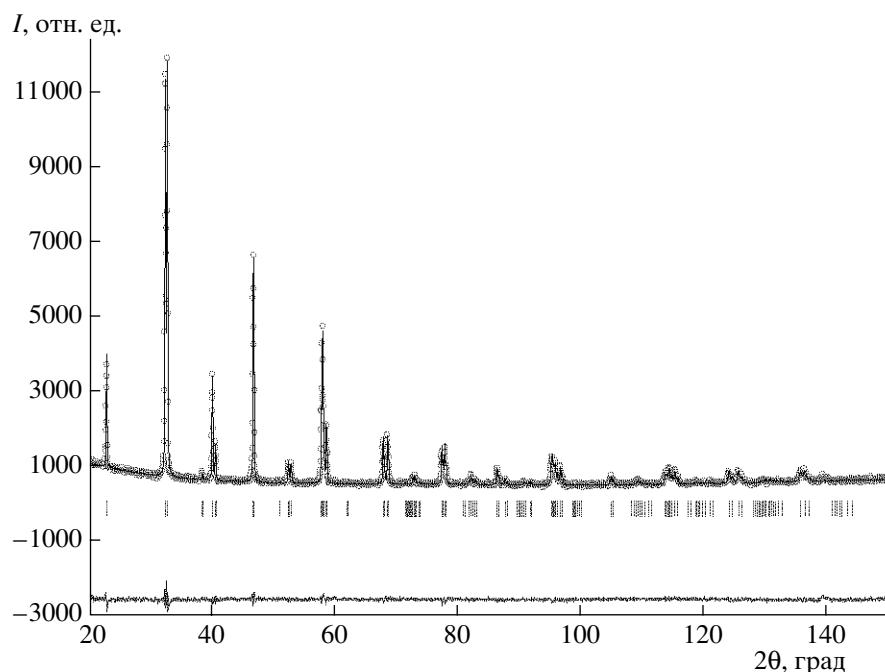


Рис. 1. Профили экспериментальной (точки) и теоретической (линия) дифрактограмм керамики $\text{La}_{0.92}\text{Na}_{0.058}\square_{0.022}\text{MnO}_{3.068}$, синтезированной при 1420 К.

метре ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемку дифрактограмм проводили в интервале $2\theta = 10^\circ\text{--}150^\circ$ в дискретном режиме с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозицией в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2θ) и Al_2O_3 (сертифицированный стандарт интенсивности NIST SRM1979). Содержание Mn^{3+} , Mn^{4+} в образцах определяли титрованием раствором тиосульфата иода, который вытесняется из раствора иодида калия хлором, выделившимся при растворении навески образца манганита в соляной кислоте [19]; содержание натрия устанавливали методом пламенной фотометрии из переведенной в раствор навески образца манганита.

Электросопротивление спеченной керамики измеряли четырехзондовым методом в интервале 77–370 К. Образцы для исследований вырезали в форме прямоугольных заготовок $2 \times 3 \times 10$ мм. Контакты наносили путем вжигания серебряносодержащей пасты. Магнитосопротивление измеряли в магнитных полях до 1.2 МА/м, используя соотношение: $\text{МС} = 100\% \times (R_0 - R_H/R_0)$, где R_0 – электросопротивление в нулевом поле; R_H – электросопротивление в поле H .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе исследовали твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3 \pm \gamma}$ с $x = 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16$. Проведенный химический анализ спеченных при 1420 К образцов $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3 \pm \gamma}$ (табл. 1) показал, что абсолютные потери натрия Δx (и, соот-

ветственно, количество вакансий в подрешетке лантана) увеличиваются пропорционально x . При этом относительные потери натрия $\Delta x/x_{\text{номинал}}$ составляют 23–27%. Результаты химического анализа содержания марганца в исследованных твердых растворах, который находится в различных валентных состояниях, приведены в табл. 2. Как видно, снижение положительного заряда в подрешетке лантана при замещении на натрий не приводит к повышению ФЗ Мп и возможно только при увеличении числа вакансий в позициях кисло-

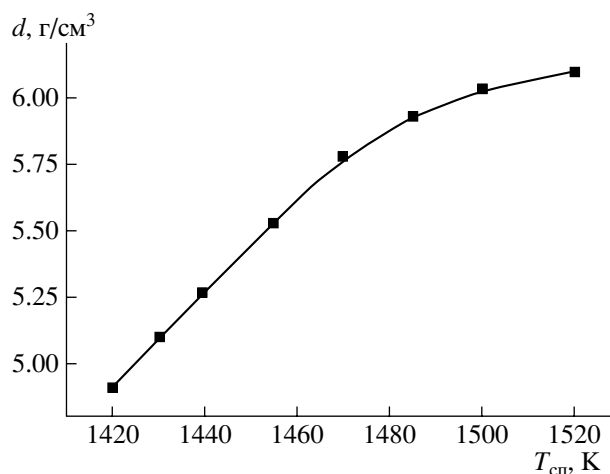


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности керамики номинального состава $\text{La}_{0.88}\text{Na}_{0.12}\text{MnO}_{3 \pm \gamma}$ от температуры спекания ($d_{\text{теор}} = 6.48 \text{ г/см}^3$).

Таблица 3. Структурные параметры образцов $\text{La}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{□}_y\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ синтезированных при 1420 К

x	0.058	0.076	0.091	0.108	0.121
Параметры ячейки					
a (Å)	5.5206(2)	5.5190(3)	5.5157(2)	5.5102(2)	5.5084(4)
c (Å)	13.3416(3)	13.3414(4)	13.3436(3)	13.3400(3)	13.3393(6)
V (Å ³)	352.13(2)	351.93(3)	351.56(2)	350.77(2)	350.52(4)
c/a	2.4167	2.4174	2.4192	2.4210	2.4216
Координаты ионов О					
x/a	0.456(2)	0.454(3)	0.452(2)	0.454(2)	0.445(2)
Межатомные расстояния (Å)					
Mn–O	1.959(1)	1.960(2)	1.961(1)	1.958(1)	1.960(2)
Температурные параметры					
La	0.89(3)	0.10(7)	0.31(3)	0.44(3)	0.47(6)
Na	0.89(3)	0.10(7)	0.31(3)	0.44(3)	0.47(6)
Mn	0.26(5)	0.2(1)	0.31(4)	0.27(4)	0.26(9)
O	2.7(3)	1.1(6)	2.0(3)	2.0(3)	0.3(6)
Заселенность позиции					
La	0.920	0.900	0.880	0.860	0.840
Na	0.068	0.076	0.091	0.108	0.121
Mn	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
O	3.10(6)	3.1(1)	3.15(6)	3.09(5)	3.1(1)
ФЗ Mn	3.4(1)	3.4(2)	3.5(1)	3.5(1)	3.5(2)
Факторы достоверности					
R_b (%)	5.28	3.96	5.53	5.38	6.85
R_f (%)	7.58	4.62	7.09	7.30	7.88

Примечание. Позиция и координаты ионов в структуре $R\bar{3}c$: La $6a$ (0 0 1/4); Mn $6b$ (0 0 0); O $18e$ (x 0 1/4).

рода (уменьшении γ), что согласуется с выводами [15, 20, 21].

Рентгенографические исследования подтвердили однофазность синтезированных материалов, структура которых характеризуется ромбоэдрическим искажением $R\bar{3}c$ дефектной перовскитной решетки ABO_3 . На рис. 1 приведены экспериментальная и расчетная рентгенограммы для $x = 0.058$ ($x_{\text{номин}} = 0.080$). Данные расчетов структурных параметров твердых растворов, проведенных в гексагональной установке, представлены в табл. 3. Заметного изменения длин связей Mn–O не наблюдается, что согласуется с результатами химического анализа, который показывает, что валентное состояние марганца в $\text{La}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{□}_y\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ практически постоянное.

Плотность полученной керамики манганита лантана-натрия возрастает с увеличением темпе-

ратуры спекания до 1470 К (рис. 2). Дальнейшее повышение температуры сопровождается значительным ростом потерь натрия. Для всех спекаемых образцов $\text{La}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{□}_y\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ снижение скорости охлаждения приводило к повышению плотности керамики. Поэтому спекание керамики проводило в интервале температур 1420–1470 К и при скоростях охлаждения менее 200 К/ч.

На рис. 3 приведены температурные зависимости удельного электро- и магнитосопротивления керамических образцов $\text{La}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{□}_y\text{MnO}_{3\pm\gamma}$. Зависимость $\rho(T)$ характеризуется максимумом, температура которого (T_{max}) повышается с увеличением x . В области $T < T_{\text{max}}$ температурный коэффициент сопротивления $d\rho/dT > 0$ (металлический характер проводимости), что характерно для ферромагнитного состояния. При $T > T_{\text{max}}$ проводимость имеет активационный характер ($d\rho/dT < 0$), что всегда наблюдается в парамагнит-

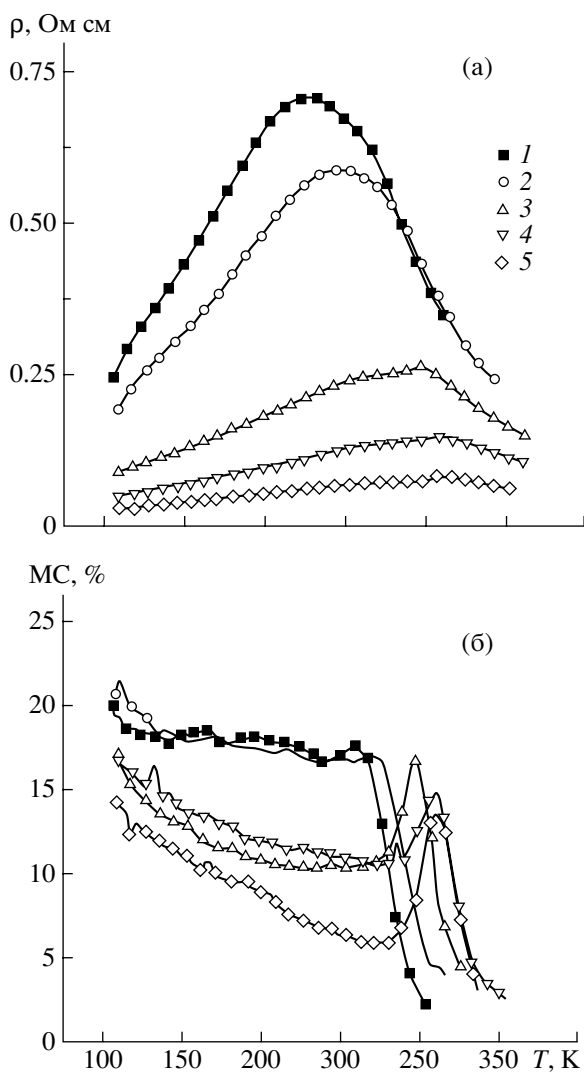


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления (а), магнитосопротивления (б) керамики $\text{La}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{□}_y\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ с $x = 0.0584$ (1), 0.076 (2), 0.0912 (3), 0.108 (4), 0.121 (5), синтезированной при 1420 К.

ном состоянии замещенных манганитов. Пик на кривой $\text{MC}(T)$ при T_{max} обусловлен с переходом из пара- в ферромагнитное состояние, а дополнительный вклад в магнитосопротивление в низкотемпературной области может быть вызван спин-зависимыми процессами в межзеренной области [22]. Обычно температура Кюри совпадает с температурой максимума на кривой $\text{MC}(T)$ и в данной работе T_C определили как T_{max} на зависимости $\text{MC}(T)$.

Измеренные при 300 К зависимости MC и ρ от концентрации натрия в $\text{La}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{□}_y\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ представлены на рис. 4а, 4б. Повышение температуры спекания керамики с 1420 до 1440 К приводит к снижению электро- и росту магнитосопротивления. Максимальные (до 20% при 1.2 МА/м и 300 К) зна-

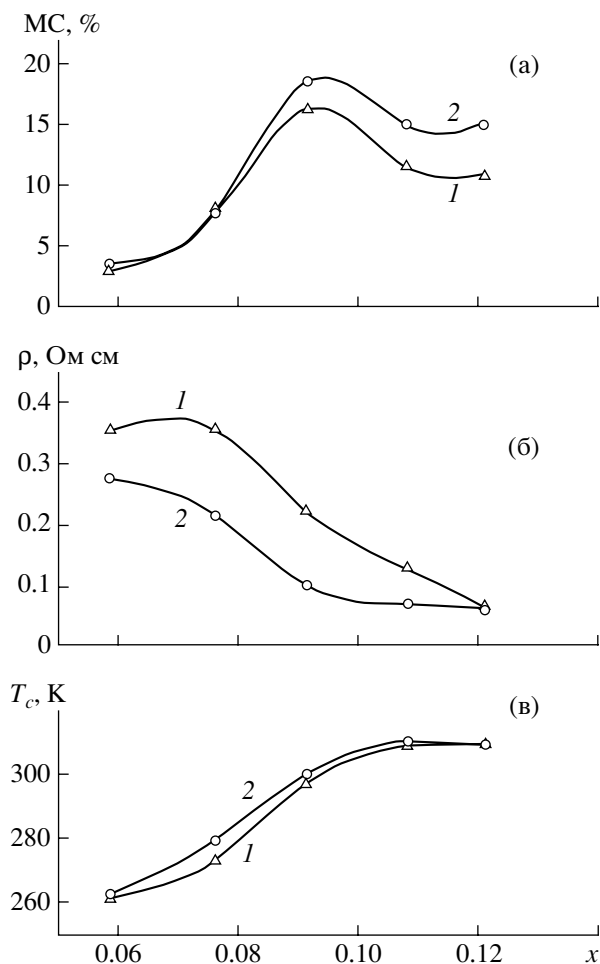


Рис. 4. Зависимости магнитосопротивления (а), удельного электросопротивления (б) и температуры Кюри (в) от содержания натрия в керамике $\text{La}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{□}_y\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ синтезированной при 1420 К (1), 1440 К (2).

чения MC отмечают у образцов в диапазоне $x = 0.090\text{--}0.095$ ($x_{\text{номин}} = 0.12\text{--}0.13$).

Несмотря на практически неизменный ФЗ Мп температура Кюри $\text{La}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{□}_y\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ монотонно возрастает при изменении x от 0 до 0.11 (рис. 4 в). Существует взаимосвязь между T_C и величинами x, y . Некоторое повышение T_C керамики одного и того же номинального состава с увеличением температуры спекания можно объяснить ростом числа вакансий y в $\text{La}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{□}_y\text{MnO}_{3\pm\gamma}$. Принимая во внимание данные табл. 2, можно отметить, что рост T_C имеет место при $y \leq 0.032$ и $\gamma \geq 0$. Избыток вакансий в позициях лантана и кислорода приводит к снижению T_C . Так, для образцов $\text{La}_{0.88}\text{Na}_{0.12}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ спеченных при температурах выше 1440 К пики электро- и магнитосопротив-

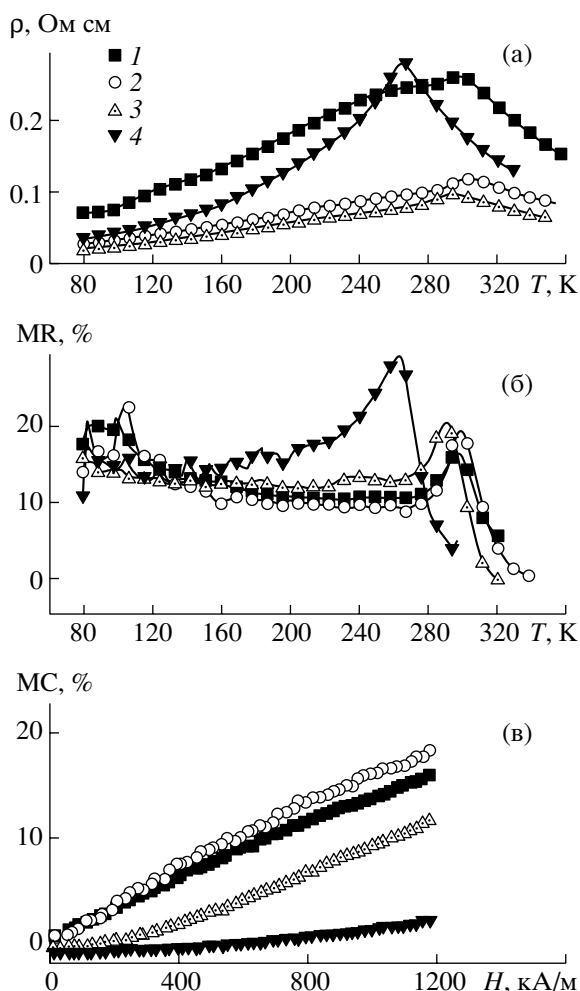


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления (а), магнитосопротивления (б) и зависимости магнитосопротивления при 300 К от напряженности магнитного поля (в) керамики номинального состава $\text{La}_{0.88}\text{Na}_{0.12}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$, синтезированной при 1420 (1), 1440 (2), 1470 (3), 1520 К (4).

ления смещаются в сторону низких температур (рис. 5а, 5б).

Влияние напряженности магнитного поля на магнитосопротивление при комнатной температуре показано на рис. 5в. Кривые $MC(H)$ имеют характер, близкий к линейному, в образцах, спеченных при 1420–1440 К; в этом случае магнитосопротивление достигает 20%. С дальнейшим повышением температуры спекания MC снижается, а зависимость $MC(H)$ приобретает нелинейный характер. Следует отметить, что в объемных образцах других систем на основе замещенных манганитов при комнатной температуре магнитосопротивление не превышает 8–15% в полях до 1.2 МА/м [23]. С учетом значительной степени линейности $MC(H)$ в образцах $\text{La}_{0.88}\text{Na}_{0.12}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ такие материалы могут служить чувствительными элементами в приборах для измерения магнитного поля.

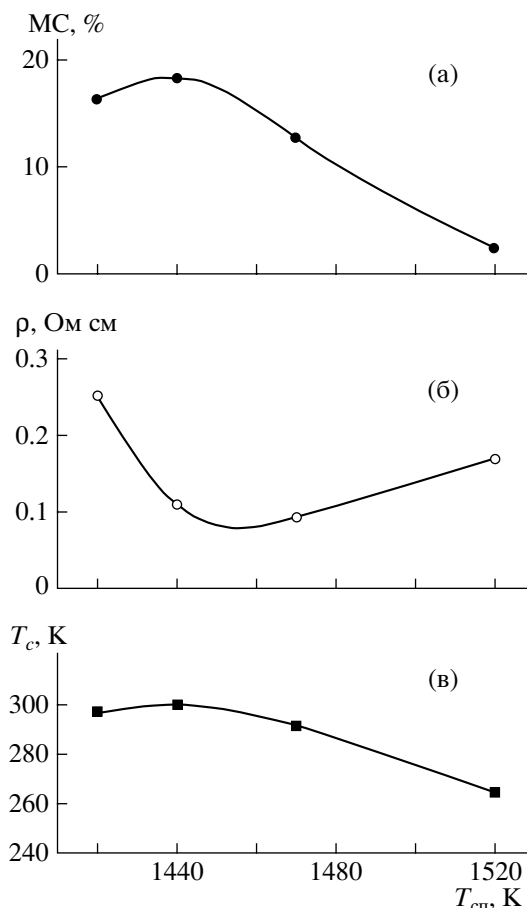


Рис. 6. Зависимости магнитосопротивления (а), удельного электросопротивления (б) и точки Кюри (в) от температуры спекания керамики номинального состава $\text{La}_{0.88}\text{Na}_{0.12}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$

Данные измерений электро- и магнитосопротивления при комнатной температуре и T_C керамики $\text{La}_{0.88}\text{Na}_{0.12}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ в зависимости от температуры спекания (рис. 6) указывают, что температура спекания ≈ 1440 К близка к оптимальной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$, полученных методом твердофазных реакций характерна ромбоэдрическая пр. гр. $R\bar{3}c$, свидетельствующая о существовании вакансий в подрешетке лантана и кислорода. Значительное различие валентностей лантана и натрия не приводит к изменению валентного состояния марганца. В то же время увеличение температуры ферромагнитного перехода коррелирует со степенью натриевого

замещения и уровнем вакансий в подрешетках лантана и кислорода. Существуют оптимальные уровни (y , γ) дефектности структуры $\text{La}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ обеспечивающие T_C , близкую к 300 К, и высокие МС. Установлены оптимальные температуры синтеза изученных твердых растворов на воздухе. Показана перспективность применения полученных материалов как магнитных сенсоров при комнатных температурах с величиной магнитосопротивления до 20% при 1.2 МА/м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wollan E.O., Koehler W.C. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}_x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. 1955. V. 100. № 2. P. 545–548.
2. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // Успехи физ. наук. Т.166. № 8. С. 833–858.
3. Takura Y., Uruchibara A., Moritomo Y. et al. Giant Magnetotransport Phenomena in Filling Controlled Kondo Lattice System: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // J. Phys. Soc. Jpn. V. 63. № 11. 1994. P. 3931–3935.
4. Nowotny J., Rekas M. Defect Chemistry of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 1. P. 67–80.
5. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Voronin V.V. Phase Equilibria in the La-Sr-Mn-O System // J. Solid State Chem. 1997. V. 134. P. 38–40.
6. Takeda Y., Nakai S., Kojima T. et al. Phase Relation in the System $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+z}$ ($\text{A} = \text{Sr}$ and Ca) // Mater. Res. Bull. 1991. V. 26. P. 153–162.
7. Lewis R.A. Phonon Modes in CMR Manganites at Elevated Temperatures // J. Supercond. 2001. V. 14. № 1. P. 143–148.
8. Shannon R.D. Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
9. Губкин М.К., Перекалина Т.М., Быков А.В., Чубаренко В.А. Исследование электропроводности некоторых манганитов со структурой перовскита // Физика твердого тела. 1993. Т. 35. № 6. С. 1443–1448.
10. Перекалина Т.М., Шапиро Л.Я., Липински И.Э., Черкезян С.А. Электрические и магнитные свойства твердых растворов натрия в лантановых манганитах // Физика твердого тела. 1991. Т. 33. № 3. С. 681–684.
11. Троянчук И.О., Мантыцкая О.С., Шаповалова Е.Ф., Пастушок С. Н. Магнитные свойства манганита лантана, легированного ионами Li, Na, K, Tl и Hg // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 83. № 2. С. 83–88.
12. Xu Heng-yi, Cao Qing-qi, Shen Ya-tao, Zhang Shi-yuan. Magnetoresistance of Manganate $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ at Room Temperature // Nanjing Univ. Gongeng Caliliao. 2001. V. 32. № 2. P. 147–148.
13. Ye S.L., Song W.H., Wang S.G. et al. Large Room-Temperature Magnetoresistance and Phase Separation in $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ with 0.1×0.3 // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. № 6. P. 2943–2948.
14. Ганин А.Ю. Синтез и исследование системы $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ // Интернет-журнал “Ломоносов”. 31.08.2000 Секция 12. Сообщение 1151932 (<http://www.nature.ru/db/msg.html?mid=1151932&s=1200000000>).
15. Shimura T., Toshimura H., Yoshiyuki et. al. Magnetic and Electrical Properties of $\text{La}_y\text{A}_x\text{Mn}_w\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ and Sr) with Perovskite-Type Structure // J. Solid State Chem. 1996. V. 124. № 2. P. 250.
16. Филонова Е.А., Зайцева Н.А., Петров А.Н. Кристаллическая структура смешанных манганитов $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ $0 \leq x \leq 1$) // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 278–283.
17. Бычков Г.А., Павлов В.И., Богуш А.К., Карташова Г.И. Тез. докл. XVIII Всесоюз. конф. по физике магнитных явлений. Калинин, 1988. С. 431–432.
18. Ran Niwas Singh, Shivakumara C., Vacan Ihacharya S. et.al. Synthesis, Structure, and Properties of Sonium or Potassium-Doped Lanthanum Orthomanganites from NaCl or KCl Flux // J. Solid State Chem. 1998. V. 157. № 1. P. 19.
19. Боровских Л.В., Мазо Г.А., Иванов В.М. Определение средней степени окисления марганца в сложных манганитах // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 373–374.
20. Zouari S., Ranno L., Cheikh-Rouhou A. Effect of a Cation Size Variance on Structural and Physical Properties of Praseodymium Manganites $\text{Pr}_{0.85}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{MnO}_3$ // Solid State Commun. 2001. V. 119. № 8–9. P. 517–521.
21. Boujelben W., Cheikh-Rouhou A., Ellouze M., Joubert J.C. Vacancy Effect on Physical Properties in Lacunar $\text{Pr}_{0.7-x}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ Oxides // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242–245. P. 662–664.
22. Jin S., Tiefel T.H., McCormack M. et al. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La–Ca–Mn–O Films // Science. 1994. V. 264. № 5157. P. 413–415.
23. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Паикова Е.В. и др. Влияние химического состава и температуры спекания на структуру твердых растворов образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 2. С. 212–222.