

非化学计量配比 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ 的结构 和输运性质的研究*

徐跟建¹⁾ 谭伟石^{1)†} 曹 辉¹⁾ 邓开明¹⁾ 吴小山²⁾

1) 南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京理工大学理学院应用物理系, 南京 210094)

2) 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京大学物理系, 南京 210093)

(2008 年 1 月 27 日收到, 2008 年 7 月 1 日收到修改稿)

利用固相反应法制备了非化学计量配比的类钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ ($0 < x \leq 0.33$), 研究了 A 位空位对材料的晶体结构和输运性质的影响. 对粉末 X 射线衍射谱的 Rietveld 全谱拟合表明样品均为单相, 在 $x = 0$ 到 $x = 0.33$ 空位浓度范围内晶体对称性没有发生变化, 均具有三方对称性, 空间群为 $R\bar{3}c$. 晶体结构参数随空位浓度 x 发生了明显变化, 可能是由空位在 A 位和 Mn 位不确定的占有比例所致. Mn—O—Mn 键角随 x 增加而发生变化, 表明 MnO_6 八面体在原有静态畸变的基础上发生了进一步的畸变. 对样品电输运特性的分析表明: 在 $x < 0.25$ 的范围内, 样品随着温度的升高发生金属—绝缘体转变, 外加磁场降低了样品的电阻率, 同时使居里温度向高温区移动; 而当 $0.25 \leq x \leq 0.33$ 时, 在室温到 95 K 的温度范围内均未发现样品的金属—绝缘体转变, 但是外加磁场仍然降低了样品的电阻率.

关键词: 非化学计量配比锰氧化物, Rietveld 全谱拟合, 结构分析, 输运性质

PACC: 6110M, 7220M, 7530V

1. 引 言

具有庞磁电阻效应的类钙钛矿结构锰氧化物材料蕴涵丰富的物理内容, 在自旋电子学领域有广阔的应用前景, 是近年来凝聚态物理和材料科学领域的热点研究问题. 人们通过改变材料的成分和制备工艺, 利用各种实验技术和理论方法对类钙钛矿锰氧化物块体材料(包括单晶)和薄膜材料的结构、磁有序和电磁输运性能进行了较为系统的研究^[1-3], 同时, 基于庞磁电阻锰氧化物材料的电子学原理器件表现出优良的特性^[4-7], 为人们展现出良好的应用前景. 但是, 关于类钙钛矿锰氧化物这类电子强关联体系的电磁性质到目前为止还没有一个令人信服的圆满解释, 而且这些研究工作大多集中于化学计量配比(stoichiometry)的情形, 即保持 A 位和 Mn 位的原子摩尔比为 1:1 的 AMnO_3 结构, 而针对非化学计量配比(non-stoichiometry)锰氧化物的研究并不多

见, 这是庞磁电阻材料领域中正在引起人们关注和兴趣的研究方向^[8,9].

在非化学计量配比的类钙钛矿锰氧化物中, A 位原子、锰原子和氧原子之间不匹配的摩尔比会在晶格中引入格点空位和间隙原子, 从而引起晶格的局部畸变. A 位离子尺寸的失配效应将与格点空位、间隙原子共同影响材料的晶体结构, 并进而影响材料的电磁输运等物理性质. 最近的研究结果^[10]表明, $\text{La}_{0.54}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_{3-\delta}$ 块体材料的铁磁转变温度 $T_c = 300$ K, 磁熵变高达 $-\Delta S_M \approx 5.5$ J/kg·K, 是比化学计量配比的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系列材料更适宜应用于磁致冷领域的优选工质. Chen 等人^[11]的研究表明, $\text{La}_{0.7}\text{MnO}_{3-\delta}$ 薄膜的铁磁转变温度 $T_c = 315$ K, 在 2 kOe ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$) 的外磁场中具有较大的低场磁电阻 $\text{MR} = 13\%$, 说明制备非化学计量配比的类钙钛矿锰氧化物可能是提高这类材料的低场磁电阻的一个有效途径.

化学计量配比的 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 是最具有实用

* 江苏省自然科学基金(批准号: BK2006204)和南京理工大学青年学者基金(批准号: Njust200403)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: tanweishi@mail.njust.edu.cn

化前景的一种庞磁电阻锰氧化物材料,其居里温度超过室温.高温高压作用可以使 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 发生从菱方相到立方相的结构相变,这种结构相变源于 Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角的变化^[12].本文利用标准固相反应法制备非化学计量配比锰氧化物 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ ($0 < x \leq 0.33$),通过对粉末 X 射线衍射谱的 Rietveld 全谱拟合表征材料的晶体微结构,研究了材料的微结构和运输性质的关系.

2. 实 验

实验样品采用标准的固相反应方法制备而成.以高纯度的 La_2O_3 , SrCO_3 和 MnO_2 为原料粉末,按名义成分 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.33$) 计算原料粉末的用量,准确称量后进行多次研磨和预烧,然后在 20 MPa 的压力下压成圆片,在 1300℃ 高温烧结制成样品.

样品的粉末 X 射线衍射数据在 Rigaku Dmax-rB 12 KW 转靶 X 射线衍射仪上收集.实验参数是 Cu- $K\alpha_1$ 辐射源,波长 1.54056 Å;管电压为 40 kV,电流为 80 mA;发散狭缝 DS = 1°,防散射狭缝 AS = 1°,接收狭缝 RS = 0.15 mm;衍射强度以 NaI 闪烁计数器记录,采用 $\theta/2\theta$ 步进扫描,步进宽度 $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$,步进时间 1 s.

样品电阻率-温度关系的测量在物性测量仪 (physical properties measurement system, PPMS) 上采用四探针法完成,温度测量的范围是 10—400 K,外加磁场方向垂直于样品中电流的方向,磁场大小分别是 0 T, 3 T, 6 T 和 9 T.

3. 结果与讨论

图 1 所示为 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.33$) 多晶粉末样品的室温 X 射线粉末衍射谱.在实验精度范围内,没有出现其他杂相,随着空位浓度 x 的变化,衍射峰的位置没有明显偏移.采用 Rietveld 方法对样品进行结构精修,以获取随着引入空位浓度的不同,样品微结构参数的变化情况.所有样品的 X 射线粉末衍射谱都可以用空间群 $R\bar{3}c$ 进行 Rietveld 全谱拟合,峰形函数选用 Pseudo-Voigt 函数.图 2 为 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05$) 的室温 X 射线衍射谱和 Rietveld 拟合结果.对 Rietveld 拟合结果的分析表明样品都具有三

方结构,样品结晶良好,其成相质量较高.拟合得到的部分微结构参数如表 1 所示.

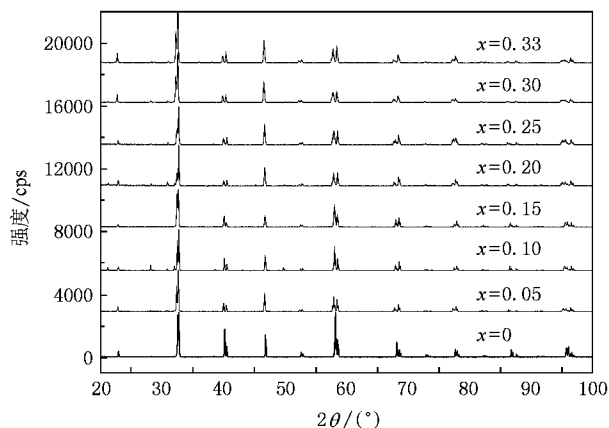


图 1 多晶粉末样品 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ 的 X 射线衍射谱

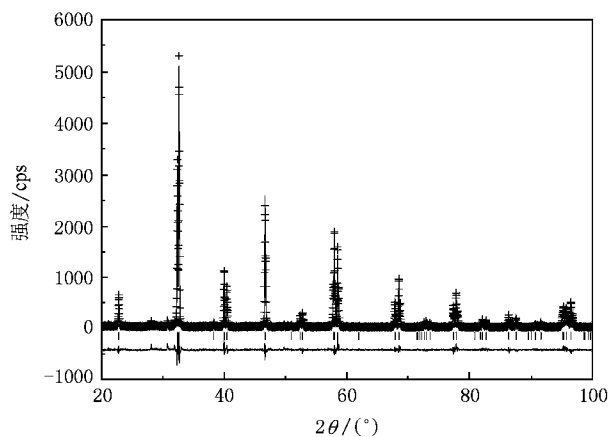


图 2 多晶粉末样品 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.28}\square_{0.05}\text{MnO}_3$ 的测量谱、计算谱和二者之间的差谱(测量谱用 + 字表示,计算谱为连续线,短的垂直线为 Bragg 峰的位置,测量谱和计算谱之间的差谱在拟合曲线的下方标出)

理想的钙钛矿结构为立方晶系,氧八面体中各个方向上的 Mn—O 键长相同,而且相邻氧八面体的方向一样,不发生扭转,因而 Mn—O—Mn 键角为 180°.在混合价锰氧化物中普遍存在晶格畸变, MnO_6 八面体倾斜或转动,会使 Mn—O—Mn 的键角小于 180°.引入掺杂离子和空位后,正交晶系中晶格发生畸变,样品偏离理想的立方钙钛矿结构,导致氧八面体中三个方向的 Mn—O 键长各不相同, Mn—O—Mn 键角和 O—Mn—O 键角也偏离理想的 180°和 90°.拟合结果表明,伴随着空位浓度 x 的变化,氧原子的位置发生了明显变化, MnO_6 八面体在原有静态畸变的基础上发生了进一步的畸变,导致晶格参数和晶

胞体积发生了显著变化,如图 3 所示.在空位浓度 x 的所有取值范围内,晶格参数 a 、 b 和 c 随 x 的增大出现振荡起伏的变化,没有单调的变化规律,这可能

是因为随着 x 的增大,空位不一定只是掺杂在 A 位,还有可能掺杂到其他的位置,具体原因有待于进一步的实验研究.

表 1 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ 室温 X 射线衍射谱的 Rietveld 精修结果*

x	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.33
$a/\text{\AA}$	5.499(1)	5.522(1)	5.515(1)	5.506(1)	5.534(1)	5.529(1)	5.529(2)	5.527(1)
$b/\text{\AA}$	5.499(1)	5.522(1)	5.515(1)	5.506(1)	5.534(1)	5.529(1)	5.529(2)	5.527(1)
$c/\text{\AA}$	13.353(2)	13.361(2)	13.361(2)	13.355(2)	13.366(2)	13.361(3)	13.360(3)	13.355(3)
$V/\text{\AA}^3$	349.816	352.896	351.963	350.671	354.543	353.759	353.797	353.431
x_0	0.518(10)	0.550(13)	0.521(23)	0.523(12)	0.531(5)	0.532(26)	0.458(17)	0.552(23)
Mn—O/ \AA	1.941(28)	1.964(10)	1.946(8)	1.944(5)	1.955(23)	1.954(13)	1.959(11)	1.967(19)
O—Mn—O	89.58(8)	88.96(28)	89.47(23)	89.50(13)	89.2(7)	89.2(4)	89.08(31)	88.8(5)
O—Mn—O	90.41(8)	91.03(28)	90.52(23)	90.49(13)	90.7(7)	90.7(4)	90.91(31)	91.14(5)
Mn—O—Mn	173.91(3)	163.7(4)	165.1(10)	172.4(4)	169.9(15)	169.3(8)	164.4(5)	162.9(7)

* 拟合所用空间群为 $R\bar{3}c$, La 和 Sr 占据 $6a$ 晶位(0 0 0.25), Mn 占据 $6b$ 晶位(0 0 0), O 占据 $18e$ 晶位(x 0 0.25). x_0 代表氧原子的分数坐标, Mn—O 代表锰氧八面体中 Mn—O 键长, Mn—O—Mn 和 O—Mn—O 分别表示锰氧八面体在 c 轴方向和 a - b 平面内的键角.

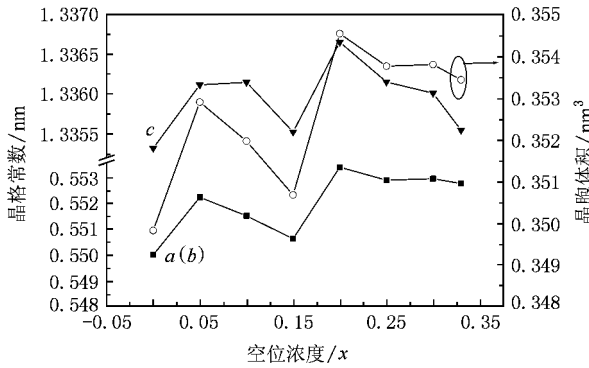


图 3 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ 的晶格参数 a 、 b 、 c 和晶胞体积与空位浓度 x 之间的关系

从拟合结果还可以看出,在 $x = 0$ 和 $x = 0.33$ 时, Mn—O—Mn 键角分别为 173.9° 和 162.9° , 表明随着 x 的增大,晶格畸变程度加大,这是因为 A 位原子、锰原子和氧原子之间不匹配的摩尔比会在晶格中引入格点空位(包括阳离子空位和阴离子空位)和间隙原子,从而引起晶格的局部畸变.我们知道, e_g 能带的单电子带宽 W 与 Mn—O—Mn 键角 β 和 Mn—O 键长的关系可以由紧束缚近似得到^[1]: $W \propto \cos((\pi - \beta)/2) d_{\text{Mn-O}}^{3.5}$, 式中 $d_{\text{Mn-O}}$ 是 Mn—O 键长. 根据这个公式, Mn—O—Mn 键角的增加与减小, 对应着单电子带宽的增加与减小. 这种改变必然是由 LSMO 中的 La/Sr(A 位)的阳离子无序导致的. 单电子带宽的变化对材料的电磁输运特性产生明显的影响.

样品的电输运测量结果表明,当 A 位的名义空位浓度 $x \leq 0.2$ 时,样品存在金属—绝缘体转变.这种金属—绝缘体转变是与材料的铁磁—顺磁转变关联在一起的.金属—绝缘体转变温度 T_{MI} 与 A 位的名义空位浓度 x 有关,随着名义空位浓度的增加, T_{MI} 降低,如图 4(a)所示.因为 Sr 空位浓度的增加导致了 Mn^{4+} 离子含量的增加,而在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的浓度比为 2 : 1 时双交换耦合作用最为强烈,任何偏离都会导致双交换作用的减弱,这是金属—绝缘体转变温度 T_{MI} 随 Sr 空位浓度的增加而下降的一个原因,但是仅用双交换机制还不能够完全解释这种现象, A 位平均离子半径 r_A 也起着很重要的作用.研究表明,金属—绝缘体转变温度 T_{MI} 与 A 位阳离子的平均半径 r_A 密切相关,而居里温度没有简单地随着 r_A 的增大而减小^[13,14],因此类钙钛矿锰氧化物的电磁输运性质不仅与 r_A 有关,还与 A 位的无序度有关,而 A 位的无序度用 A 位阳离子半径方差 σ^2 来表示^[15],表达式为 $\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - r_A^2$, 其中 y_i 是各组分的浓度.在 A 位掺入空位减小了 A 位平均离子半径 r_A , 增加了 A 位的无序度. A 位的空位掺杂导致的无序增强了对传导电子的散射.事实上空位起到了限制载流子运动的作用,因而导致 T_{MI} 随 Sr 空位浓度的增加而下降.在低温铁磁金属区,随着温度的下降,电阻率并没有降到很低,比如对于 $x = 0.1$ 和 $x = 0.2$ 样品的情况,这有可能是因为在晶粒

间界存在绝缘势垒,这些绝缘势垒限制了电阻率的降低.当 A 位的名义空位浓度 $x \geq 0.25$ 时,样品均表现出绝缘体的输运行为,样品的电阻率随着温度的降低而增加,在某一温度附近,电阻率随温度的降低而迅速增大,如图 4(b) 所示,这主要是由于掺杂浓度的改变和 A 位平均离子半径的变化,导致了 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的数量变化以及 MnO_6 八面体的畸变(主要是 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键角的变化),从而改变了能隙宽度和能带填充情况.

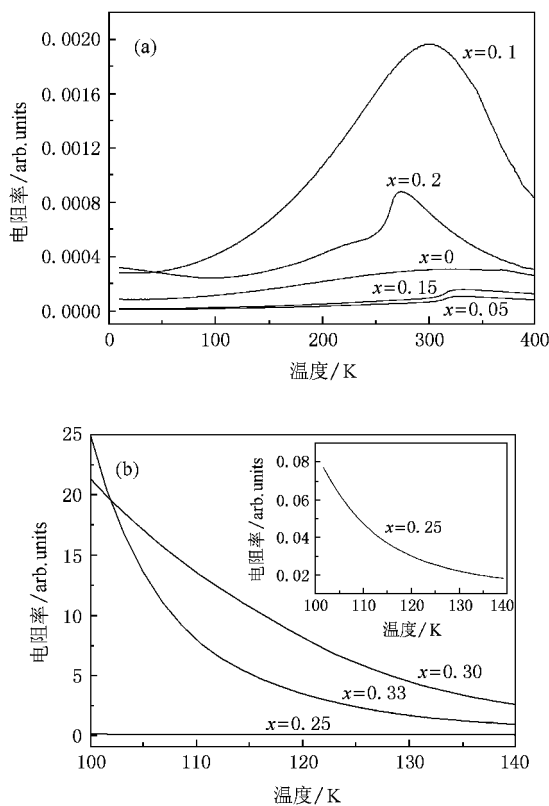


图 4 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ 样品 (a) $x \leq 0.2$ (b) $x \geq 0.25$ 时的零磁场电阻率随温度的变化曲线

外加磁场降低了样品的电阻率.当 A 位的名义空位浓度 $x \leq 0.2$ 时,外加磁场使样品在 T_{MI} 附近电阻率的降低尤为显著,从而使样品表现出庞磁电阻效应.从图 5(a) 所示 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.13}\square_{0.2}\text{MnO}_3$ 在不同的外磁场下电阻率随温度的变化曲线可以看出,外加磁场使 T_{MI} 向高温区偏移,同时,金属—绝缘体转变区域变宽.在电阻率-温度曲线上在 T_{MI} 的低温侧出现了第二峰.李宝河等人^[16]利用 Cr 和 Fe 对化学计量 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 体系的 Mn 位进行部分替代,在电阻-温度曲线上也观察到类似的双峰现象,并且认为在 T_{MI} 的低温侧出现的第二峰不是由铁磁转变直接

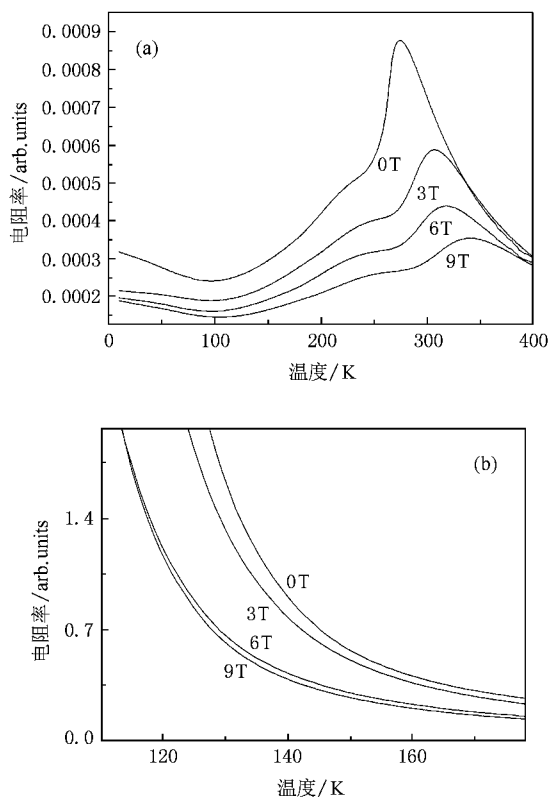


图 5 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ 样品 (a) $x = 0.2$ (b) $x = 0.3$ 在不同外磁场下电阻率随温度的变化曲线

导致的,但是和材料铁磁性的强弱有关,Cr 和 Fe 对 Mn 位的部分替代破坏了 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的双交换作用,降低了体系总的磁矩,减弱了铁磁性,而在本文研究的体系中,在 A 位引入空位时同样降低了材料的铁磁性,导致双峰现象,而空位浓度进一步增加时材料表现为绝缘体行为,双峰现象不再出现.在低温区,样品的电阻率随着温度的降低而升高,也就是存在一个电阻率极小值,这种行为类似于 Kondo 效应.磁性杂质的局域自旋同传导电子的相互作用导致低温下会出现电阻率极小的现象.样品虽然表现出铁磁金属相的基态,但是其中实际上存在短程电荷有序和轨道有序的反铁磁区域,这些反铁磁区域必然会对锰氧化物中自旋极化的载流子造成散射,实际上扮演着类似于磁性杂质的角色,从而会导致低温下出现这种类似于 Kondo 效应的输运行为.实际上,在其他一些相分离的锰氧化物中已经发现了这类现象^[17].也有研究表明^[18],多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 体系在低温出现电阻率极小的原因在于晶界的隧穿效应和晶粒的本征金属导电性之间的竞争.从图 5(a) 的结果来看,在低于电阻率极小处对应的

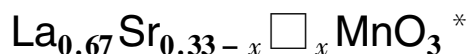
温度时,样品的电阻率-温度曲线的斜率随外加磁场的变化而发生了变化,表明与文献[18]报道的情形不同.本文研究的非化学计量 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.13}\square_{0.2}\text{MnO}_3$ 体系中出现的低温电阻率极小现象与晶界隧穿效应无关,而来自于体系的相分离行为.图 5(b)所示为 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.03}\square_{0.3}\text{MnO}_3$ 在不同外磁场下样品的电阻率随温度的变化关系.虽然外加磁场使材料的电阻率降低,并且随着外加磁场的增大,材料电阻率进一步下降,但是即使外加磁感应强度增加到了 9 T,材料仍然表现为绝缘体行为,并没有出现金属—绝缘体转变,因而也不表现庞磁电阻效应.这表明当 A 位的名义空位浓度 $x > 0.2$ 时,虽然材料的晶体结构仅仅发生畸变,没有发生结构相变,但是 A 位空位的增加加剧了 A 位的无序,这种无序效应对材料的电磁输运性质产生了显著的影响,阻止了材料的输运性质从绝缘体行为向金属行为的转变.

4. 结 论

在非化学计量配比的类钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ ($0 < x \leq 0.33$) 的 A 位引入空位,并没有引起材料的结构相变,保持三方对称性,空间群为 $R\bar{3}c$,但是空位的引入导致晶体微结构参数发生了明显变化, MnO_6 八面体进一步发生畸变.材料的电磁输运性质明显受到 A 位的空位浓度的影响.在 $x < 0.25$ 的范围内,随着温度的升高,材料发生金属—绝缘体转变,而外加磁场降低了样品的电阻率,同时使金属—绝缘体转变温度 T_{MI} 向高温一侧移动;当 $0.25 \leq x \leq 0.33$ 时,在室温到 95 K 的温度范围内均未发现样品的金属—绝缘体转变,但是外加磁场仍然降低了样品的电阻率.

- [1] Tokura Y (Ed.) 2000 *Colossal Magneto-resistive Oxides* (New York: Gordon and Breach Science Publisher)
- [2] Edwards D M 2002 *Adv. Phys.* **51** 1259
- [3] Gorkov L P, Kresin V Z 2004 *Physics Reports* **400** 149
- [4] Hu F X, Gao J, Sun J R, Shen B G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1869
- [5] Lang P L, Zhao Y G, Yang B, Zhang X L, Li J, Wang P, Zheng D N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 053502
- [6] Liu L F, Lu H B, Dai S Y, Chen Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2342 (in Chinese) [刘丽峰、吕惠宾、戴守愚、陈正豪 2005 物理学报 **54** 2342]
- [7] Wang C, Liu Z L, Liu J M, Chen X M, Cui H Y, Xia C S, Yang Y, Lu W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 502 (in Chinese) [王 堯、刘昭麟、刘俊明、陈雪梅、崔昊杨、夏长生、杨 宇、陆 卫 2008 物理学报 **57** 502]
- [8] Nakamura K, Ogawa K 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6684
- [9] Dezanneau G, Audier M, Vincent H, Meneghini C, Djurado E 2004 *Phys. Rev. B* **69** 014412
- [10] Sinh N H, Thuy N P 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **262** 502
- [11] Chen G J, Chang Y H, Hsu H W 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **219** 317
- [12] Zhang F X, He D W, Zhang X Y, Xu Y F, Wang W K 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 112 (in Chinese) [张富祥、贺端威、张湘义、许应凡、王文魁 1998 物理学报 **47** 112]
- [13] Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G, Marezio M, Batlogg B 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 914
- [14] Rodriguez-Martinez L M, Attfield J P 2000 *Phys. Rev. B* **63** 024424
- [15] Rodriguez-Martinez L M, Attfield J P 1996 *Phys. Rev. B* **54** R15622
- [16] Li B H, Xian-Yu W X, Wan X, Zhang J, Shen B G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1366 (in Chinese) [李宝河、鲜于文旭、万 欣、张健、沈保根 2000 物理学报 **49** 1366]
- [17] Zhang J, Xu Y, Cao S, Cao G, Zhang Y, Jing C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 054410
- [18] Xi L, Ge S H, Yang X L, Li C X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 260 (in Chinese) [席 力、葛世慧、杨啸林、李成贤 2004 物理学报 **53** 260]

Study on structural and transport properties of nonstoichiometric



Xu Gen-Jian¹⁾ Tan Wei-Shi^{1)†} Cao Hui¹⁾ Deng Kai-Ming¹⁾ Wu Xiao-Shan²⁾

¹⁾ *Key Laboratory of Soft Chemistry and Functional Materials, Ministry of Education,*

Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

²⁾ *National Key Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)*

(Received 27 January 2008 ; revised manuscript received 1 July 2008)

Abstract

In this article hole-doped nonstoichiometric manganites $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.33$) with *A*-site vacancy were synthesized using the solid-state reaction technique and the effect of *A*-site vacancy on structure and transport properties were studied. Results from Rietveld refinement of powder X-ray diffraction patterns showed that all samples were single phase with space group $R\bar{3}c$ and there were no structural phase transition for vacancy content x ranging from 0 to 0.33. The lattice parameters and volume of unit cell vary distinctly with x . These variations maybe result from the uncertain occupation ratio of vacancies at *A*-sites and Mn-sites. The bond angle of Mn—O—Mn decreases with increasing x , which indicates the presence of further distortion of MnO_6 octahedron. Electrical measurements of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\square_x\text{MnO}_3$ showed that the samples exhibited a metallic-insulator phase transition for $x < 0.25$, and the effect of the magnetic field is to lower the resistivity and to shift T_{MI} towards higher temperature. In the range of $0.25 \leq x \leq 0.33$, the samples exhibit insulating behavior without metallic-insulator transition, and also the effect of the magnetic field is to lower the resistivity.

Keywords : non-stoichiometric manganites, Rietveld refinement, structural analysis, transport properties

PACC : 6110M, 7220M, 7530V

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2006204) and Young Scholar Foundation of Nanjing University of Science and Technology (Grant No. Njust200403).

† Corresponding author. E-mail : tanweishi@mail.njust.edu.cn