

УДК 538.22 : 548

© 1991

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НАТРИЯ В ЛАНТАНОВЫХ МАНГАНИТАХ

*Т. М. Перекалина, А. Я. Шапиро, И. Э. Липиньски,
 С. А. Черкезян*

Исследования магнитных и электрических свойств твердых растворов натрия в LaMnO_3 показали существование в них ферромагнетизма и электропроводности металлического типа. Температура Кюри и температура появления металлической проводимости не совпадают, что указывает на неприменимость теории двойного обмена Зинера. Не найдено противоречий с теорией РККИ. Дано возможное объяснение существования максимума сопротивления в его температурной зависимости и максимума сопротивления при 77 К в зависимости его от температуры отжига.

Манганит лантана LaMnO_3 является полупроводником и антиферромагнетиком. Замещение части трехвалентного лантана на двухвалентные ионы M_x ($M_x = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и Pb) превращает $\text{La}_{1-x}M_x\text{MnO}_3$ в определенной области концентрации этих элементов в ферромагнетик [1], а его электрическая проводимость сильно возрастает [2]. На зависимости сопротивления от температуры $\rho(T)$ появляется при температуре T_p максимум, который, согласно [2], совпадает с ферромагнитной температурой Кюри T_k . Этот факт заставил Зинера [3] предположить, что совпадение T_p с T_k является следствием ферромагнитного упорядочения и особого характера обменного взаимодействия — двойного обмена (электроны переносятся в кристалле от иона к иону, что приводит к корреляции их спинов. Ориентация спинов не меняется, и поэтому они могут свободно перемещаться на большие расстояния только тогда, когда спины ионов параллельны, т. е. ниже температуры Кюри). Однако в [4] показано, что при определенных температурах отжига $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, ведущих к изменению количества четырехвалентного марганца в образце, температурный максимум электрического сопротивления может значительно (более чем на 100 К) отклониться от температуры Кюри, что не может быть объяснено в рамках модели Зинера. В [4] была предпринята попытка объяснения магнитных свойств $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ обменным взаимодействием Рудермана—Киттеля—Касуи—Йосиды (РККИ) [15] через электроны проводимости и показано соответствие теории с результатами эксперимента [4]: переход от угловой магнитной структуры к ферромагнитной происходит при $(3\pi^2n)^{1/3} = 0.5\pi$, где $n = x$ — числу коллективизированных электронов, приходящихся на один магнитный ион.

Замещение ионов лантана можно проводить не только ионами двухвалентных элементов. В [6] это замещение проведено на натрий, причем формула записана следующим образом: $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}^{1+2x}\text{Mn}^{4+2x}\text{O}_3$. В этих составах протяженность твердых растворов ограничена интервалом $0 < x < 0.25$. Выше $x = 0.065$ структура образцов ромбоэдрическая и ферромагнитная.

В настоящей работе исследовались электрические и магнитные свойства составов $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$. Образцы с $x = 0.1$ и $x = 0.3$ были приготов-

ны по обычной керамической технологии. Рентгеновский анализ показал, что они имеют перовскитовую структуру со слабым ромбоэдрическим искажением. Выше $x=0.3$ образцы оказались не однофазными и поэтому не исследовались.¹

Намагниченность в диапазоне температур 77—360 К измерялась с помощью вибрационного магнетометра, электрическое сопротивление — четырехконтактным методом. Каждый образец проходил последовательно отжиг от 900 до 1250 °С через каждые 50°. Магнитные и электрические измерения проводились на одних и тех же образцах.

На рис. 1 дана температурная зависимость удельного электрического сопротивления образца с $x=0.3$, последовательно отжигавшегося при различных температурах на воздухе. Подобные же зависимости наблюдались и для образцов с $x=0.1$. Из рис. 1 видно, что сопротивление чрезвычайно сильно зависит от температуры термообработки, причем сначала (начиная с низких температур обработки) оно растет, достигая максимума, а при дальнейшем увеличении температуры термообработки падает. Особенно наглядно это видно на вставке к рис. 1.

На рис. 2, а—в приведены зависимости от температуры отжига величины T_k (кривые 1) и T_p (кривые 2). Существенным результатом является установление того факта, что T_k и T_p в основном не совпадают и порой отличаются друг от друга более чем на 100 град. На рис. 2, в дана зависимость от температуры отжига величин спонтанной намагниченности образцов с $x=0.1$ (1) и 0.3 (2).

Известно, что полупроводник с примесями имеет большую электрическую проводимость, чем без примесей. Если в веществе содержатся примеси двух видов (доноров и акцепторов), то происходит их взаимная компенсация. Когда концентрации их равны, полупроводник становится скомпенсированным, его сопротивление возрастает. Знак носителей определяют по постоянной Холла или по знаку термоэдс. В [7] проведено исследование термоэдс образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. При $0 < x < 0.2$ образцы при 300 К имеют p -тип проводимости, а для образцов $0.2 < x < 0.5$ n -тип. Измерения показали, что для всех составов величина термоэдс мала. Авторы [7] считают, что это связано с компенсацией вклада дырок и электронов. Использование этих результатов позволяет объяснить существование максимумов сопротивления как на кривой зависимости ρ от температуры отжига, так и на кривой $\rho(T)$. При увеличении температуры отжига уменьшается число ионов четырехвалентного марганца [1⁴], другими словами, меняется состав образцов и, как в [7], число электронов и дырок. При температуре отжига 1100 °С для состава с $x=0.3$ и 950 °С для состава с $x=0.1$ вклад от электронов и дырок скомпенсирован. Если механизм электропроводности образцов с натрием такой же, как в образцах со стронцием [7], то слева от этих температур отжига (вставка к рис. 1) проводимость имеет n -тип, справа — p -тип. В обоих случаях сопротивление должно уменьшаться. В [7], кроме того, показано, что изменение температуры образцов приводит к изменению типа проводимости (при определенной температуре меняется знак коэффициента термоэдс). При этой температуре происходит компенсация электронов и дырок и сопротивление должно иметь максимум. Это хорошо видно на основных кривых $\rho(T)$ рис. 1. Нельзя сказать, какие примеси определяют наличие электронов, а какие — наличие дырок в $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$. Количество одновалентного натрия слишком велико для того, чтобы считать натрий примесью. Более того, написание формулы $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-2x}^{3+}\text{Mn}_{2x}^{4+}\text{O}_3$ условно. Формула с равной вероятностью может быть записана и как $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{5+}\text{O}_3$. Возможно, что в образцах существует двух-, трех-, четырех- и пятивалентный марганец одновременно.

Между прочим, в высокотемпературных сверхпроводниках часто наблюдается максимум на кривой $\rho(T)$. Этот максимум пока не объяснен.

¹ Протяженность однофазной области, по нашим данным, немного отличается от данных [6].

Только в одной работе [8] на основании измерения эффекта Холла сделан вывод о существовании в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ носителей зарядов двух типов. Возможно, что и в них максимум сопротивления связан с компенсацией зарядов и дырок

Трехвалентный марганец имеет магнитный момент $4 \mu_B$, четырехвалентный — $3 \mu_B$. При ферромагнитном упорядочении $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-2x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_3$ спонтанная намагниченность σ должна иметь величину $91.7 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ для образцов с $x=0.3$ и $92 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ для $x=0.1$. Написание формулы через пятивалентный марганец не меняет этих величин. Другими словами, измерение намагниченности не может, как это часто бывает, уточнить

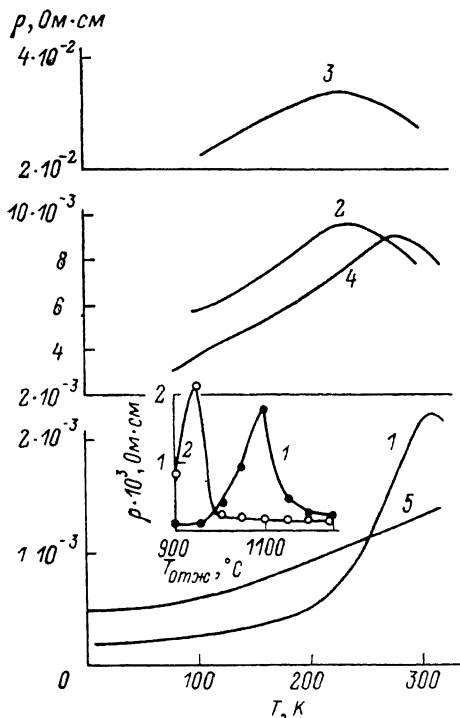


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления $\text{La}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{MnO}_3$, отожженного при $T=950$ (1), 1000 (2), 1100 (3), 1200 (4), 1250 °C (5).

На вставке — зависимость удельного сопротивления при 77 К от температуры отжига $x=0.3$ (1), 0.1 (2).

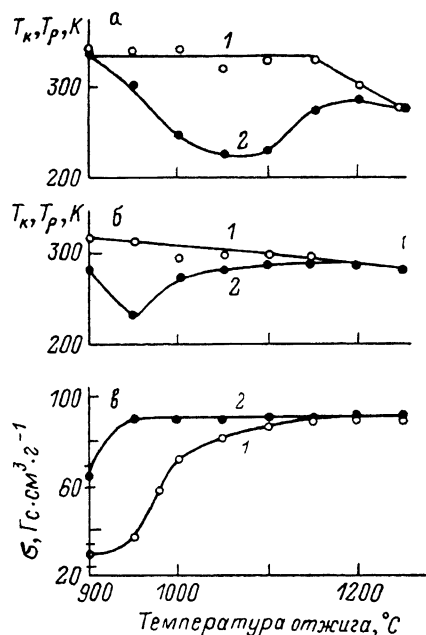


Рис. 2. Зависимости точек Кюри T_K (1) и температуры максимума сопротивления T_P (2) от температуры отжига образцов с $x=0.3$ (а) и 0.1 (б). Зависимость спонтанной намагниченности σ при 77 К от температуры отжига (в) образцов с $x=0.1$ (1) и 0.3 (2).

состав $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$. У образцов с низкими температурами отжига наблюдалась намагниченность меньше расчетной, а у образцов с высокими температурами отжига совпадала с расчетной. Этот факт объяснен в [4] теорией РККИ [5], и здесь мы на этом останавливаться не будем.

В теории РККИ эффективное обменное взаимодействие

$$A_{s\text{ф}\phi} \propto A_{sd} n^2 F(k_F R_n), \quad (1)$$

где A_{sd} — параметр $s-d$ -обменного взаимодействия, k_F — волновой вектор Ферми, R_n — суммарный радиус-вектор спина магнитного иона, n — число электронов проводимости на один магнитный ион. Использование теории молекулярного поля с учетом (1) приводит к следующему выражению для температуры магнитного упорядочения:

$$\vartheta = [3\pi n/k\xi] \sum A_{sd}^2 (g_i - 1)^2 J_i (J_i - 1) F(k_F R_n), \quad (2)$$

где ξ — химический потенциал электрона проводимости, g_i — фактор спектроскопического расщепления, J_i — полный момент иона, k — по-

стоянная Больцмана. В предположении, что A_{sd} и $F(k_F R_n)$ незначительны, отличаются у ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , и учитывая, что в $3d$ -магнетиках орбитальный момент заморожен, получаем из (2)

$$\vartheta \propto n^2 \sum S_i (S_i + 1), \quad (3)$$

где S_i — суммарный спиновый момент электронов Mn^{3+} и Mn^{4+} . В [9] было показано качественное согласие формулы (3) с экспериментом для лантан-стронциевых манганитов с частичным замещением марганца на галлий. Однако в [4] такого согласия для образцов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ нет. Действительно, температура Кюри лантан-стронциевых манганитов не изменяется с увеличением температуры отжига, хотя по (3) она должна измениться в 1.4 раза.² В настоящем исследовании лантан-натриевых манганитов температура Кюри при изменении n (вследствие увеличения температуры отжига) изменилась в 1.2 раза, что можно было бы считать качественным согласием с (3), если количество четырехвалентного марганца в $La_{1-x}Na_xMnO_3$ изменяется при отжиге так же, как в [4] для $La_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Таким образом, исследования магнитных и электрических свойств $La_{1-x}Na_xMnO_3$ подтвердили, что теория РККИ не имеет для $La_{1-x}M_xMnO_3$ противоречий с экспериментальными данными, в то время как с теорией двойного обменного взаимодействия есть серьезные противоречия.

Дано возможное объяснение существования максимума сопротивления в кривых $\rho(T)$ и в зависимости ρ от температуры отжига.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Jonker G. H., van Santen J. H. // *Physica*. 1950. V. 16. N 3. P. 337—349.
- [2] van Santen J. H., Jonker G. H. // *Physica*. 1950. V. 16. N 7. P. 599—600.
- [3] Zener C. // *Phys. Rev.* 1951. V. 82. N 3. P. 403—405.
- [4] Перекалина Т. М., Сивоконь Т. А., Черкезян С. А., Липиньски И. Э. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 9. С. 87—90.
- [5] Mattis D., Donath W. E. // *Phys. Rev.* 1962. V. 128. N 4. P. 1618—1621.
- [6] Бычков Г. А., Павлов В. И., Богуш А. К., Карташова Г. И. // Тез. докл. XVIII Всес. конф. по физике магнитных явлений. Калинин, 1988. С. 431—432.
- [7] Тихонова Л. А., Самаль Г. И., Жук П. П., Троян А. А., Вечер А. А. // *Неорг. матер.* 1990. Т. 26. № 1. С. 184—188.
- [8] Котюжанский Б. Я. // *Письма в ЖЭТФ*. 1988. Т. 47. № 11. С. 569—572.
- [9] Перекалина Т. М., Котюжанский Б. Я., Шапиро А. Я., Черкезян С. А. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 4. С. 1242—1245.

Институт кристаллографии АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
18 июня 1990 г.

² В [4] этот расчет не проводится.