

УДК 538.22:548

©1995

ФЕРРО- И ФЕРРИМАГНЕТИЗМ МАНГАНИТА

*М.К.Губкин, Т.М.Перекалина, В.А.Чубаренко, А.Я.Шапиро*

Институт кристаллографии РАН, Москва

(Поступила в Редакцию 12 января 1993 г.)

В окончательной редакции 18 сентября 1994 г.)

Проведено исследование намагниченности керамик $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$). Выявлено влияние термообработок на величину и температурный ход спонтанной намагниченности, заставляющее сделать предположение о том, что в ряде случаев они вызывают переход от ферро- к ферримагнитному типу упорядочения. Исходя из этого предположения, произведены расчеты спонтанной намагниченности и выбран единственно возможный вариант распределения магнитных ионов по подрешеткам, согласующийся с экспериментальными данными. Измерены температурные зависимости электросопротивления. Отмечается необычный ход этих зависимостей (две аномалии сопротивления) для образцов с $x = 0.1$.

Замещение трехвалентного лантана в антиферромагнитном полупроводнике LaMnO_3 на какой-либо двух- или одновалентный ион приводит к появлению четырехвалентного марганца и к переходу к ферромагнитному состоянию и металлической проводимости [1]. При замещении трехвалентного марганца на трехвалентный галлий, т.е. при переходе к формуле $\text{LaGa}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, появляется ферримагнетизм для $x \leq 0.5$ и ферромагнетизм для $x \geq 0.5$ [2]. То же замещение, но в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ [3] сохраняет ферромагнетизм для всех значений x . Данная работа посвящена исследованию еще одной особенности магнитного упорядочения, наблюдаемого нами в составах $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.8-2x}^{3+}\text{Mn}_{0.2+x}^{4+}\text{O}_3$, когда для различно термически обработанного образца с одним и тем же x осуществляется переход от ферромагнетизма к ферримагнетизму. При этом изменяется его электрическая проводимость.

Образцы указанного состава с $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 были изготовлены по обычной керамической технологии путем смешивания La_2O_3 , NaHCO_3 , MgO_2 и CuO в необходимом соотношении, синтеза при температуре 1100°C , прессования и последующего отжига при $1100, 1000, 800$ и 600°C . Синтез при температуре меньшей 1100°C не давал однофазности образцов. Отжиг проводился в указанной последовательности. Рентгеноструктурный анализ показал, что образцы, отожженные при указанных температурах, однофазны и имеют слабо ромбоэдрически искаженную структуру перовскита с удвоенной постоянной решетки

Состав синтезированных образцов

x	Состав
0	$\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}^{3+}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{O}_3$
0.1	$\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{O}_3$
0.2	$\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}^{3+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{O}_3$
0.3	$\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}^{3+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_3$

$a = 7.75 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Состав образцов приведен в таблице. Предполагается, что соединения, представленные в таблице стехиометричны по кислороду.

Магнитные свойства исследовались с помощью вибрационного магнетометра, электрическое сопротивление измерялось четырехконтактным методом.

На рис. 1 приведена температурная зависимость спонтанной намагниченности $\sigma(T)$ образцов с $x = 0.1$, а на рис. 2 — образцов с $x = 0.2$ и 0.3 , прошедших указанные термообработки. Рис. 2 показывает, что чем выше температура отжига образцов с $x = 0.2$ и 0.3 , тем выше его спонтанная намагниченность (что наблюдалось и ранее для образцов манганитов с различными замещениями лантана (см., например, [4]). Форма кривой намагниченности $\sigma(T)$ образца с $x = 0.2$, отожженного при наивысшей температуре, соответствует теории молекулярного поля (пунктирная линия на рисунке), и его спонтанная намагниченность совпадает при температуре 0 K с расчетной для ферромагнетизма ($\sigma = 73 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$), если магнитный момент Mn^{3+} равен $4\mu_B$, а Mn^{4+} — $\beta\mu_B$. Кривые $\sigma(T)$ того же образца, отожженного при более низких температурах, имеют форму более характерную для ферримагнетиков, а его спонтанная намагниченность при температуре 77 K много ниже расчетной для ферромагнетизма.

Чем выше температура отжига образца с $x = 0.1$ (рис. 1), тем меньше его спонтанная намагниченность. Такое поведение намагниченности ни в каких манганитах не наблюдалось. Расчет показывает, что ферромагнетизм в этом образце имеет место при наиболее низких температурах отжига, и измеренная температурная зависимость его спонтанной намагниченности следует теории молекулярного поля только

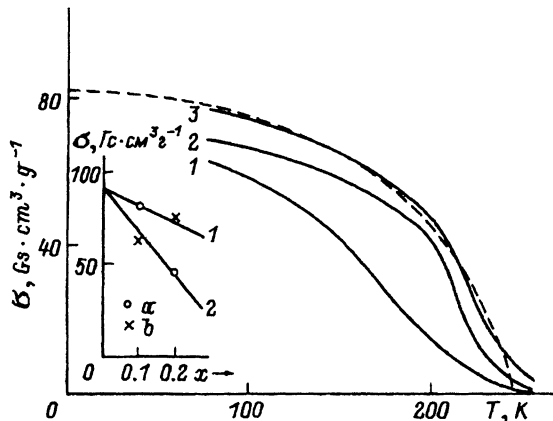


Рис. 1. Зависимость спонтанной намагниченности образца с $x = 0.1$ от температуры.

Температура отжига ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 1100, 2 — 800, 3 — 600. На вставке — зависимость спонтанной намагниченности $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ от состава: 1 — расчет для ферромагнетизма, 2 — для ферримагнетизма. Эксперимент после отжига при температуре ($^{\circ}\text{C}$): а — 600, б — 1100.

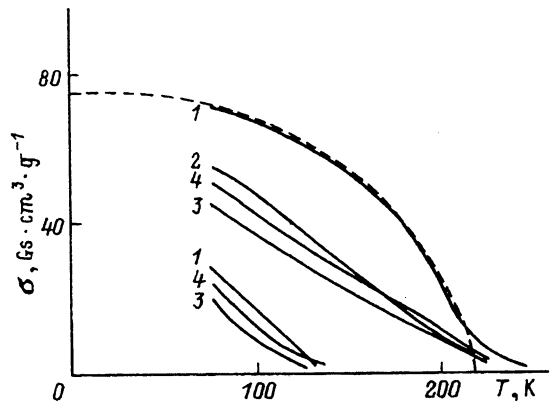


Рис. 2. Зависимость спонтанной намагниченности образцов с $x = 0.2$ (четыре верхние кривые) и $x = 0.3$ (три нижние кривые) от температуры.

Температура отжига ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 1100, 2 — 1000, 3 — 800, 4 — 600.

Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления образца с $x = 0.1$ от температуры.

Температура отжига ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 1100, 2 — 800, 3 — 600.

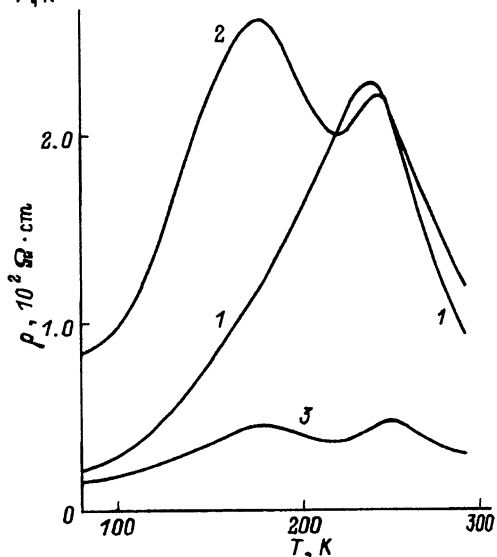
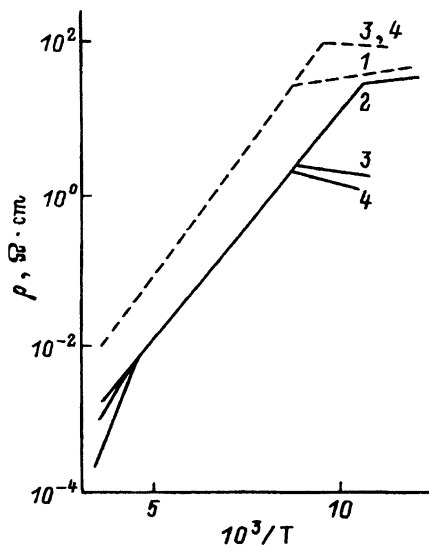


Рис. 4. Зависимость логарифма удельного сопротивления образцов с $x = 0.2$ (сплошные линии) и $x = 0.3$ (штриховые линии) от обратной температуры.

Температура отжига ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 1100, 2 — 1000, 3 — 800, 4 — 600.

для этих же температур отжига (пунктир на рис. 1) и расходится с теорией для более высоких температур отжига. Введение вместо марганца двухвалентной меди увеличивает количество четырехвалентного марганца на столько, сколько введено меди (см. таблицу). Если при этом возникает ферромагнетизм, то естественно предположить, что именно эти ионы образуют подрешетку с обратным направлением спиновых моментов по отношению к оставшимся ионам. На вставке к рис. 1 дана расчетная зависимость σ образцов $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ для случая ферромагнетизма (кривая 1) и ферримагнетизма (кривая 2). На этом же рисунке кружками нанесены экспериментальные значения σ образцов, отожженных при наименьшей температуре (600–800 °С), и крестиками — при наивысшей (1100 °С). Значения ферромагнитной спонтанной намагниченности получены из экспериментальной кривой $\sigma(T)$ экстраполяцией к 0 К по теоретической кривой, значения ферримагнитной — взяты при 77 К. Рисунок показывает, что все экспериментальные значения σ ложатся на одну из двух расчетных прямых. Никакие другие модели ферримагнетизма не согласуются с экспериментальными данными. При этом образцы с $x = 0.2$ ферромагнитны после наивысшей температуры отжига, а с $x = 0.1$ — после наименьшей. Во всех случаях изменение температуры отжига приводит к переходу от ферромагнетизма к ферримагнетизму. Ход кривых $\sigma(T)$ для $x = 0.3$ не позволяет провести бесспорную экстраполяцию в область $0 < T < 77$ К, поэтому расчет спонтанной намагниченности при температуре 0 К для этих образцов не проводился.

На рис. 3 приведены температурные зависимости удельного электрического сопротивления образцов с $x = 0.1$, отожженных при различных температурах. Особенностью этих зависимостей является существование у образцов с низкой температурой отжига двух максимумов сопротивления, один из которых (при 250 К) совпадает с температурой Кюри T_c , а второй (170 К) — много ниже T_c . В литературе, насколько нам известно, о подобных зависимостях не сообщалось. После отжига при температуре 1100 °С, когда образец становится ферримагнитным, остается только один максимум сопротивления, совпадающий с T_c .

На рис. 4 дана зависимость логарифма удельного сопротивления образцов с $x = 0.2$ и 0.3 (ферримагнетики) от обратной температуры. Рис. 4 показывает, что эти составы являются полупроводниками с энергией активации 0.1 eV. При температуре Кюри зависимость $\ln \rho$ от $(1/T)$ для состава с $x = 0.2$ испытывает излом, а много ниже T_c (около 100 К) — второй излом. При этом энергия активации приближается к нулю. У составов с $x = 0.3$ в точке Кюри (около 130 К) нет особенности в зависимости $\ln \rho$ от $(1/T)$, а изломы наблюдаются при температурах 103–117 К.

Список литературы

- [1] Jonker G.H., van Santen J.H. *Physica* **16**, 3, 337 (1950).
- [2] Goodenough J.B., Wold A., Arnett R.J., Nenyuk N. *Phys. Rev.* **124**, 1, 373 (1961).
- [3] Перекалина Т.М., Котюжанский В.Я., Шапиро А.Я., Черкезян С.А. *ФТТ* **32**, 4, 1242 (1990).
- [4] Перекалина Т.М., Сивоконь Т.А., Черкезян С.А., Липиньски И.Э. *ФТТ* **31**, 9, 87 (1989).