

в который свет попадал от делительной пластины, расположенной до исследуемого кристалла. Для того чтобы избежать влияния света от лампы-накачки на работу пьезопреобразователя, на последний с двух сторон напылялись толстые серебряные электроды. Кроме того, в процессе эксперимента с помощью эхо-метода контролировалась амплитуда звука, отраженного от противоположного преобразователю торца образца.

На рис. 1 изображены зависимости относительных интенсивностей 1-го и 2-го дифракционных порядков от интенсивности накачки (кривые 1 и 2 соответственно) при максимальной интенсивности звука. Максимальное значение интенсивности накачки отвечало усилению света 0.56 см^{-1} . Видно, что зависимости имеют спадающий характер, что говорит о том, что резонансный и нерезонансный вклады имеют разные знаки.

На рис. 2 приведены теоретические зависимости интенсивности 0-го и 1-го порядков дифракции в резонансных условиях (кривые 1 и 2 соответственно) и нерезонансных (кривые 3 и 4) от глубины фазовой модуляции света звуком. Точки — экспериментальные значения без накачки (I), с накачкой (II). Интенсивность оптической накачки соответствовала усилению света 0.56 см^{-1} . Энергетическая «размазка» этого резонансного перехода ионов Nd^{3+} $S=7 \cdot 10^{-4}$ эВ. Теоретические кривые резонансного взаимодействия 1, 2 соответствуют значению $\Lambda=2.4$ эВ. При этом величина резонансной добавки к диэлектрической проницаемости составляла 0.1 от ее величины. К сожалению, недостаточная точность измерений не позволила определить константу β .

Изучение АО взаимодействия на длине волн $\lambda=0.63 \text{ мкм}$ показало полную независимость интенсивности света в дифракционных порядках от интенсивности накачки, что говорит о том, что обнаруженные зависимости на $\lambda=1.06 \text{ мкм}$ связаны именно с резонансным переходом.

Список литературы

- [1] Шкердин А. В., Гуляев Ю. В. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 3. С. 945—947.
- [2] Гуляев Ю. В., Мовсисян С. М., Шкердин Г. Н. // ФТП. 1980. Т. 14. № 4. С. 638—643.
- [3] Герус А. В., Шкердин Г. Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 1. С. 328—330.
- [4] Loudon R. // Proc. Roy. Soc. 1963. V. 275. N 1. P. 218—238.

Институт радиотехники и электроники АН СССР

Фрязино
Московская область

Поступило в Редакцию
13 апреля 1989 г.

В окончательной редакции
23 августа 1989 г.

УДК 538.67

© Физика твердого тела, том 32, № 4, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 4, 1990

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ



Т. М. Перекалина, Б. Я. Котюжанский, А. Я. Шапиро, С. А. Черкезян

В лантановых мanganитах $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3+\gamma}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$), имеющих структуру первовскита, при уменьшении температуры наблюдается переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому. При этом в первых работах по исследованию их магнитных и электрических свойств [1, 2] экспериментально было показано, что этот переход осуществляется при температуре Кюри T_K , ниже которой мanganиты становятся ферромагнитными. Появление ферромагнетизма ниже T_K и максимума сопротивления при температуре T_K были объяснены в [3] двойным обменным взаимодействием $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. В дальнейшем для объяснения

магнитных и электрических свойств манганитов в основном использовали эту модель. В [4] были показаны противоречия экспериментальных данных о магнитных и электрических свойствах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\gamma}$ с теорией двойного обмена: максимум сопротивления не всегда совпадает с T_K . проводимость металлического типа заметно превышает полученную в [3] величину и доходит до $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, электропроводность не зависит линейно от температуры Кюри, как это следует из [3]. Поэтому в [4] для объяснения экспериментальных данных была применена теория обменного взаимодействия Рудермана—Киттеля—Касуп—Иосиды (РККИ) и, в частности, с ее помощью объяснено увеличение намагниченности образца с увеличением температуры отжига.

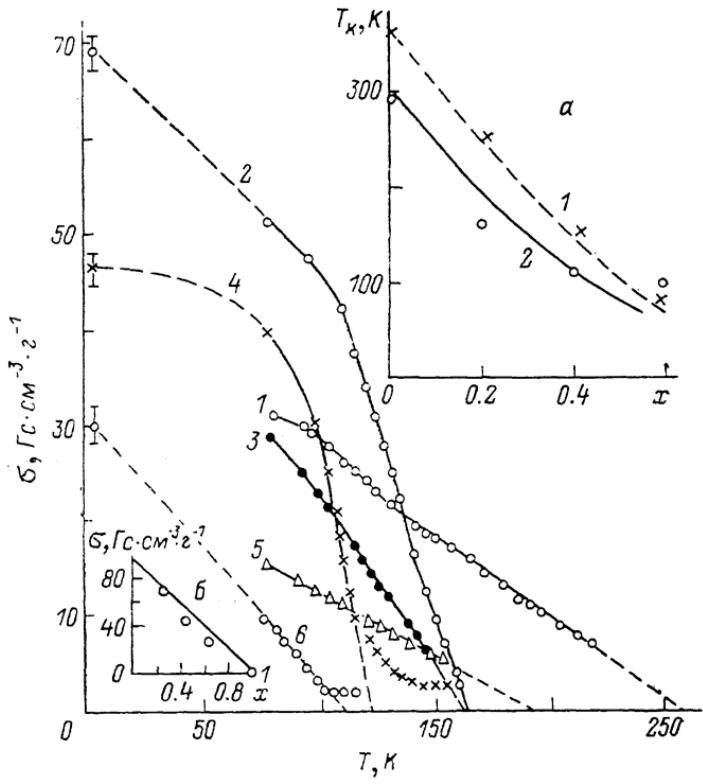


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3+\gamma}$, прошедших отжиг при 1100 (1, 3, 5) и 1350 $^{\circ}\text{C}$ (2, 4, 6). $x=0.2$ (1, 2), 0.4 (3, 4), 0.6 (5, 6). На вставках: а — расчет по (4) для образцов, отожженных при 1100 (1) и 1350 $^{\circ}\text{C}$ (2); б — зависимость спонтанной намагниченности при 4.2 К образцов, отожженных при 1350 $^{\circ}\text{C}$. Чисто спиновый ферромагнетизм.

В настоящей работе исследованы изменения магнитных и электрических свойств $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3+\gamma}$ при частичном замещении марганца на диамагнитный галлий. Исследовались образцы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_x\text{O}_{3+\gamma}$ с $x=0.2$, 0.4 и 0.6 . Целью работы, являющейся продолжением работы [4], являлось дальнейшее изучение природы магнитных взаимодействий в лантановых манганитах. Главное внимание в ней обращено на зависимость температуры Кюри от состава и температуры отжига образцов. Образцы приготавлялись, как и в [1, 2, 4], по обычной керамической технологии. Согласно данным рентгеновских исследований, составы с $x > 0.6$ оказались неоднозначными и поэтому не исследовались, с $x=0.4$ и 0.6 — однофазными после отжига при 1100 $^{\circ}\text{C}$ и выше, с $x=0.2$ — однофазными после отжига 950 $^{\circ}\text{C}$ и выше. Рентгеновские исследования показали, что образцы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3+\gamma}$ имеют перовскитовую структуру со слабым искажением не выше ромбической симметрии и с удвоенной постоянной решетки a . Для состава с $x=0$, отожженного при 1100 $^{\circ}\text{C}$, $a=7.755$ Å. Увеличение галляя ведет к увели-

чению постоянной решетки, а увеличение температуры отжига — к ее уменьшению и уменьшению искажения.

Электрические и магнитные измерения проводились на одних и тех же образцах, прошедших отжиг при последовательно повышающихся температурах от 950 до 1350 °С. Электрическое сопротивление исследовалось четырехконтактным методом, а намагниченность — с помощью вибрационного магнетометра. Измерения проводились в интервале температур 4.2—300 К.

На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности σ образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3+y}$, прошедших отжиг при различных температурах. Результаты измерения при 4.2 К показали, что намагниченность образцов, отожженных при 1350 °С, близка к намагниченности, вычисленной по сумме магнитных моментов ионов Mn^{3+} ($4\mu_B$) и Mn^{4+} ($3\mu_B$). Число их задается формулой составом и валентностью соответствующих ионов.

Это означает, что указанные составы ферромагнитны. Диамагнитный галлий линейно уменьшает намагниченность образцов (вставка *б* к рис. 1). Видно также, что величина намагниченности и температура Кюри сильно зависят от их состава и температуры отжига. Зависимость температуры Кюри от состава дана на вставке *а* к рис. 1.

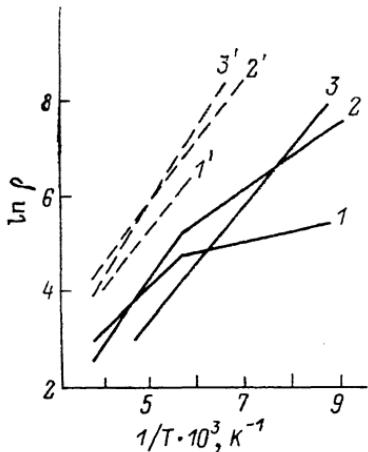


Рис. 2. Зависимость логарифма сопротивления образцов от обратной температуры.

$x=0$ (1—3) и 0.4 (1'—3'). $T_q=1000$ (1, 1'), 1100 (2, 2') и 1250 °С (3, 3').

На рис. 2 приведены температурные зависимости логарифма сопротивления ρ двух образцов с $x=0.2$ и 0.4, отожженных при различных температурах. Из этого рисунка видно, что указанные соединения являются полупроводниками и, следовательно, для объяснения их магнитных свойств можно (как и в случае образцов без галлия) пользоваться теорией РКИ. Кроме того, следует отметить, что излом на прямых $\ln \rho (1/T)$ образца с $x=0.2$, отожженного при 1000 и 1100 °С, приходится на температуру Кюри.

Величины намагниченности образцов меняются с температурой термообработки подобно тому, как это происходит в образцах без галлия, и соответствующая закономерность объяснена в [4] теорией РКИ. Поэтому в настоящей статье мы на этом не будем останавливаться.

В теории РКИ эффективное обменное взаимодействие

$$A_{sd} \sim A_{sd} n^2 F(\vec{k}_F \vec{R}_n) \sim A_{sd} n^2 F(y), \quad (1)$$

где A_{sd} — параметр $s-d$ обменного взаимодействия, \vec{k}_F — волновой вектор Ферми, \vec{R}_n — суммарный радиус-вектор спина магнитного иона, n — число электронов проводимости на один магнитный ион,

$$F(y) = \frac{1}{y^4} (y \cos y - \sin y). \quad (2)$$

Из (2) следует, что обменное взаимодействие имеет осциллирующий характер. Его знак и величина меняются в зависимости от y . Согласно (1), можно записать следующее выражение для температуры магнитного упорядочения:

$$\theta = \frac{3\pi n^2}{k\xi} \sum A_{sd}^2 (g_i - 1)^2 J_i (J_i + 1) F(y), \quad (3)$$

где ξ — химический потенциал электрона проводимости, g_i — фактор спектроскопического расщепления, J_i — полный момент иона (g_i и J_i принимают значения, соответствующие двум типам магнитных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+}), k — постоянная Больцмана. Формула (3) хорошо описывает температуры Кюри и Нееля редкоземельных металлов [5]. Для составов с $3d$ -ионами сведений о таких исследованиях мы не встречали.

Для образцов $La_{0.9}Sr_{0.1}Mn_{1-x}Ga_xO_{3+\gamma}$ с любым x , отожженных при одной и той же температуре, количество четырехвалентного марганца одинаково, поэтому одинаково и число электронов проводимости n . В предположении, что A_{sd} и $F(y)$ незначительно отличаются у ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , из (3) следует $\vartheta \sim n^2 \Sigma (g_i - 1)^2 J_i (J_i + 1)$. Кроме того, в $3d$ -магнетиках орбитальный момент заморожен (что подтверждено в [1] для $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\gamma}$), откуда получаем

$$\vartheta \propto n^2 \Sigma S_i (S_i + 1), \quad (4)$$

где S_i — суммарный спиновый момент электронов $3d$ -оболочки иона. Если отождествить опытную и теоретическую температуры Кюри T_K и ϑ для образца с $x=0$, то получается качественное согласие зависимости температуры Кюри от состава с теорией РККИ. На вставке *a* к рис. 1 приведены рассчитанные согласно (4) кривые $\vartheta(x)$ для образцов, прошедших два отжига при температурах 1100—1350 °C, и нанесены соответствующие экспериментальные значения T_K . Величина n была принята в (4) равной числу ионов четырехвалентного марганца и не зависящей от x . Значение $\Sigma S_i (S_i + 1)$ вычислялось исходя из значений магнитных моментов Mn^{3+} и Mn^{4+} в соответствии с их концентрацией в образце.

Увеличение температуры отжига должно, согласно (4), приводить к уменьшению ϑ вследствие изменения n . Согласно химическому анализу, образец без галлия, отожженный при 1100 °C, имеет число четырехвалентных ионов марганца $x=0.3$, а следовательно, и $n=0.3$; при 1350 °C $x=n=0.19$. Температура Кюри должна измениться при этом в 1.6 раза. В эксперименте наблюдается изменение T_K в 1.2 раза.

Таким образом, теория двойного обмена не объясняет изменения температур Кюри лантановых мanganитов при введении в них галлия и при различных термообработках. Теория же РККИ качественно объясняет это поведение.

Список литературы

- [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] Переялкина Т. М., Сивоконь Т. А., Черкезян С. А., Лапиньски И. Э. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 87—90.
- [5] de Gennes P. G. // Compt. Rend. 1958. V. 247. P. 1836—1838.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
20 сентября 1989 г.