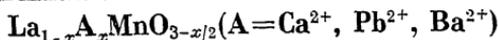
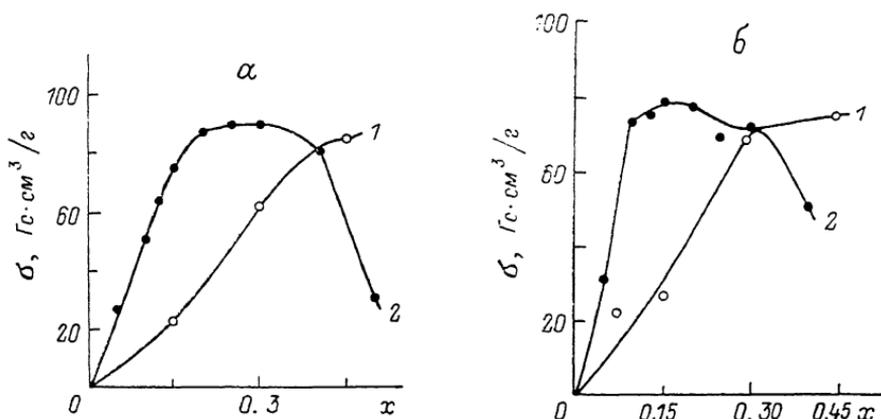


МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ



И. О. Троянчук, Л. В. Балыко, Г. Л. Бычков

Известно [1], что перовскиты $\text{La}_{1-x}\text{A}_x(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) при $0.2 \leq x \leq 0.5$ являются ферромагнетиками с металлическим характером проводимости и температурой Кюри до 350 К. Считается, что высокая температура Кюри этих соединений обусловлена «двойным обменом» с участием электронов проводимости [2, 3]. Согласно Гудинафу [3], обменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} через ионы кислорода в случае динамического эффекта Яна—Теллера также должно быть ферромагнитным. Однако обычно полагают, что величина «двойного обмена» намного больше сверхобмена [4–6]. В [7] такая точка зрения ставилась под сомнение.



В настоящей работе сообщаются результаты исследования свойств перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-x/2}$, полученных методом твердофазных реакций при высоких давлениях и температурах. Известно [8], что высокое давление стабилизирует кристаллическую структуру перовскитов. Исходная шихта состояла из оксидов La_2O_3 , Mn_2O_3 , PbO , BaO , CaO , взятых в соотношении $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3 + 2x\text{CaO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$. В качестве нагревателя использовался графит, поэтому атмосфера во время синтеза была восстановительной. Условия синтеза: $P=4$ ГПа, $T=1000$ °С.

Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3 в FeK_α -излучении, показал, что при $x \leq 0.45$ образцы являются однофазными перовскитами (точность 5%). Дериватографические исследования образцов с $x=0.45$ показали, что масса образцов при нагревании уменьшается. В случае большого количества вакансий по кислороду масса образцов при нагревании должна увеличиваться. При температурах от 800 до 900 °С наблюдалось необратимое фазовое превращение с поглощением тепла и потерей веса на 5%. После фазового перехода структура перовскита сохраняется. Образцы $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$, $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_{2.78}$ и $\text{La}_{0.55}\text{Ba}_{0.45}\text{MnO}_{2.78}$ являются перовскитами с очень малой величиной орторомбических искажений, поэтому при расчетах параметров элементарной ячейки структура считалась кубической с параметрами ячейки $a=3.884$, 3.862 и 3.910 соответственно. Элементарная ячейка $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ при $0.15 \leq x \leq 0.45$ ромбоэдрически искажена.

Электропроводность измерялась четырехконтактным методом. В качестве контактов использовалась индий-галлиевая эвтектика. Удельное сопротивление образцов с $x \geq 0.3$ при $T=293$ К оказалось не менее 10^4 Ом·см. Отжиг на воздухе при $T=1200$ °С приводил к резкому умень-

пению сопротивления до 10^{-2} Ом·см при 293 К, что характерно для $\text{La}_{1-x}\text{A}_x(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$.

Основываясь на перечисленных фактах, мы предположили, что в синтезированных при высоких давлениях перовскитах компенсация заряда происходит не путем образования вакансий по кислороду или путем появления ионов Mn^{4+} , а путем образования твердых растворов типа внедрения. Это означает, что ионы La, Ca и Mn занимают не только позиции А и В (обычно предполагается, что структурная формула перовскита ABO_3), но и другие, вакантные при синтезе в обычных условиях, кристаллографические позиции. Для компенсации заряда достаточно, чтобы не более 10 % от общего числа катионов занимало позиции внедрения. Поэтому валентность и химическая формула образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}^{3+}\text{O}_{3-x/2}$.

Намагниченность измерялась вибрационным магнитометром, дифференциальная восприимчивость — мостом взаимной индукции. На рисунке представлены зависимости удельной намагниченности $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ от x при $T=78$ К (1) и $\text{La}_{1-x}\text{A}_x(\text{Mn}_{1-x}^{3+}-\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$ (2); $\text{A}=\text{Ca}^{2+}$ (а) и $\text{A}=\text{Pb}^{2+}$ (б). Из этого рисунка видно, что намагниченность $\text{La}_{0.55}\text{A}_{0.45}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.78}$ приблизительно равна намагниченности образцов состава $\text{La}_{1-x}\text{A}_x(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$, где при $x > 0.3$ реализуется чисто ферромагнитное состояние. При комнатной температуре удельные намагниченности различных серий образцов также очень близки. Переход в ферромагнитное состояние для $\text{La}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.78} - 355$ К, $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.78} - 265$ К и $\text{La}_{0.55}\text{Ba}_{0.45}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.78} - 340$ К, что очень близко к максимальной температуре перехода в ферромагнитное состояние в соответствующих образцах с четырехвалентным марганцем. В образцах с небольшим содержанием Ca^{2+} и Pb^{2+} наблюдались аномалии восприимчивости при низких температурах. По-видимому, они обусловлены наличием в этих образцах значительной доли антиферромагнитных обменных связей с энергией обмена, меньшей, чем для ферромагнитных связей.

Макроскопические искажения кристаллической решетки в $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}^{3+}\text{O}_{3-x/2}$ ($\text{A}=\text{Ca}^{2+}$, Ba^{2+}) при $x \geq 0.3$ очень малы. Их величина соответствует искажению решетки в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$, где при $x \geq 0.2$ статический эффект Яна—Теллера сменяется динамическим. Снятие кооперативного эффекта Яна—Теллера, по-видимому, обусловлено статистическим распределением катионов внедрения. Так как полученные соединения являются диэлектриками с высоким удельным сопротивлением, «двойной обмен» не может давать вклада в энергию ферромагнитного упорядочения. Примерное равенство температур магнитного упорядочения серий твердых растворов внедрения и с четырехвалентным марганцем может отражать тот факт, что энергия магнитного упорядочения соединений с четырехвалентным марганцем в основном определяется обычным сверхобменом через ионы кислорода.

Список литературы

- [1] Jonker G. H., van Santen J. H. // Physica. 1950. V. 16. N 3. P. 337—349.
- [2] De Gennes P. G. // Phys. Rev. 1960. V. 118. N 1. P. 141—154.
- [3] Гудинаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 328 с.
- [4] Lotgering P. K. // Philips Res. Reports. 1970. V. 25. N 1. P. 8—16.
- [5] Pavlov V. J., Bychkov G. L., Bogush A. K. // Cryst. Res. Technol. 1986. V. 21. N 4. P. 487—494.
- [6] Tanaka J., Nozaki K., Horiyshi S., Tsukioka M. // J. Phys. Lett. 1983. V. 44. N 1. P. 129—134.
- [7] Bokov V. A., Grigoryan N. A., Bryznina H. F., Tikhonov V. V. // Phys. St. Sol. 1968. V. 28. N 2. P. 835—841.
- [8] Гудинаф Д., Кафалас И. А., Лонго Д. М. // Препаративные методы в химии твердого тела. М.: Мир, 1976. С. 21—93.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
11 октября 1988 г.
В окончательной редакции
11 января 1989 г.