

УДК 538.22 : 548

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Т. М. Перекалина, Т. А. Сивоконь, С. А. Черкезян, И. Э. Липиньски

Экспериментально установлено, что в составах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1$ и 0.3) удельная электропроводность возрастает с повышением температуры отжига образцов от 10^3 до $10^5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. При этом в два раза увеличивается их намагниченность. Связь намагниченности с электропроводностью объяснена с использованием теории косвенного обмена через электроны проводимости металлических кубических кристаллов Маттиса и Доната: при увеличении температуры отжига уменьшается число свободных электронов и наблюдается последовательный переход от антиферромагнетизма к угловой магнитной структуре и к ферромагнетизму.

Оксиды LaMnO_3 и SrMnO_3 , имеющие структуру типа перовскита, являются антиферромагнитными. Однако их твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ обнаруживают для $0.1 < x < 0.4$, согласно [1], ферромагнетизм. Для объяснения существования ферромагнетизма в них Зинер [2] разработал механизм косвенного обмена (двойной обмен), отличающийся от механизмов Крамерса и Андерсона. Этот механизм предполагает, что в составах, содержащих разновалентные ионы, косвенное обменное взаимодействие осуществляется с помощью свободного электрона, движущегося от одного катиона (Mn^{3+}) к другому (Mn^{4+}) с сохранением направления спина. В этом случае составы должны быть ферромагнитны и иметь высокую электропроводность. В [3] показано, что ниже температуры Кюри T_K в диапазоне $0.1 < x < 0.4$ наблюдается высокая электропроводность до $10^2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ металлического типа, выше T_K — полупроводникового типа.

Используя коэффициент диффузии $D = a^2\varepsilon/h$ (a — параметр решетки; ε — обменная энергия, $\varepsilon \sim kT$), Зинер получил связь электропроводности κ с температурой Кюри

$$\kappa = \frac{x e^2}{a h} \left(\frac{T_K}{T} \right). \quad (1)$$

Это соотношение объясняет уменьшение электрического сопротивления и металлический характер проводимости ниже T_K , наблюдавшиеся в [3].

Значительно позднее работы Зинера появилась модель обменного взаимодействия локализованных атомов или ионов через электроны проводимости — так называемый обмен РККИ [4]. В этой модели, получившей экспериментальное подтверждение для многих металлов и некоторых полупроводников, обменное взаимодействие $A_{\text{эфф}} \sim n^2 F(2k_F R_n)$, где

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

k_F — волновой вектор Ферми, R_n — суммарный радиус-вектор спина магнитного иона. Таким образом, это обменное взаимодействие имеет осциллирующий характер, знак и величина которого меняются как $\sin x$. В зависимости от числа электронов проводимости n на один ион характер магнитного упорядочения меняется от антиферромагнитного к ферромагнитному.

Согласно [1], экспериментальные значения намагниченности σ составов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ совпадают с расчетными в предположении ферромагнитного упорядочения магнитных моментов Mn^{3+} ($4\mu_B$) и Mn^{4+} ($3\mu_B$). Частичная или полная замена Mn^{3+} на Mn^{4+} должна приводить к уменьшению σ . Это подтверждается в [1] путем изменения количества стронция в образцах. Однако для одного состава с определенным содержанием стронция x можно изменять количество ионов Mn^{4+} с помощью термообработки. При этом в [1] наблюдалось не уменьшение, а увеличение σ с возрастанием количества Mn^{4+} . На это несоответствие в [1] не обращено внимания. При исследовании электросопротивления ρ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [3] все образцы были подвергнуты только одной термообработке (1000°C). Увеличение температуры термообработки ведет к уменьшению количества Mn^{4+} [1] и, следовательно, к увеличению ρ , если выполняется формула (1). Такого исследования не было проведено.

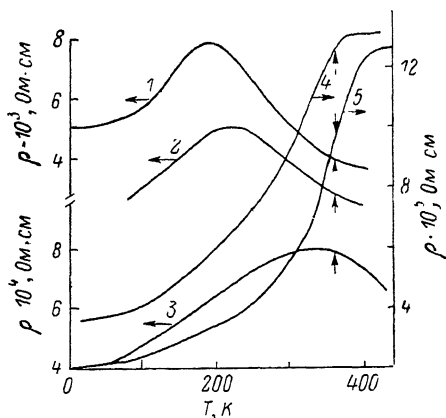


Рис. 1.

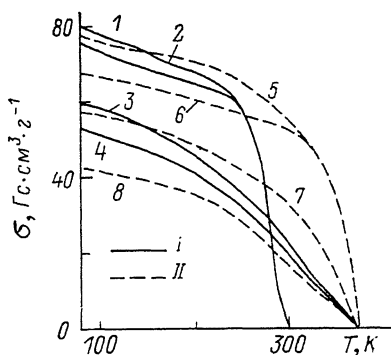


Рис. 2.

Для данного исследования изготовлены образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1$ и 0.3) по обычной керамической технологии путем смешения La_2O_3 , SrCO_3 и MnO_2 в необходимом соотношении, синтеза при 950°C , прессования и последующего отжига. Каждый образец проходил при этом отжиг с последовательно увеличивающейся температурой от 950 до 1350°C . Рентгеноструктурный анализ показал, что образцы, отожженные при различных температурах, однофазны и имеют слабо ромбоэдрически искаженную перовскитовую структуру с удвоенной постоянной решетки $a=7.75 \pm 0.01$ Å. Структура и параметр решетки не изменяются при отжиге в кислороде.

Магнитные свойства образцов исследовались с помощью вибрационного магнетометра, электрическое сопротивление измерялось четырехзондовым методом. Измерения (магнитные и электрические) проводились на одних и тех же образцах.

На рис. 1 дана температурная зависимость удельного электрического сопротивления ρ (T) образца с $x=0.3$, прошедшего следующие термообработки: отжиг при 1150 (1), 1200 (2), 1250 (3) и 1350°C (4). При этом выдержка при соответствующей температуре составляла 10—12 ч. После этих отжигов и соответствующих измерений образец был нагрет в кислороде до 1200°C и охлажден со скоростью 1° в минуту (кривая 5), а затем опять в кислороде до 1300°C и охлажден со скоростью 0.5° в минуту (та же кривая 5). Вертикальными стрелками на рисунке показана температура Кюри, которая, как видно, не изменяется для образца этого состава ни при каких термообработках. Удельное сопротивление образца, отожженного при 1150 и при 1200°C , имеет максимум, не совпадающий с T_K , при 1250°C — совпадающий с T_K , а при еще более высоких температурах отжига кривые ρ (T) имеют при T_K особенность. Величина ρ резко падает при увеличении температуры отжига, достигая величины порядка 10^{-5} Ом·см.

Повторные измерения на другом образце того же состава дали качественно те же результаты. Качественно те же результаты наблюдались и для образцов с $x=0.1$, причем уже при температуре отжига 1200°C удельное сопротивление их достигало также 10^{-5} Ом·см. Рентгеновский анализ, проведенный при температурах от 50 до 300 К, показал, что ниже и выше температуры максимума удельного сопротивления перовскитовая структура не претерпевает изменений.

При последовательном нагреве образца до все более высокой температуры его сопротивление может падать вследствие постепенного его уплотнения. Для того чтобы проверить, насколько существен этот процесс, образец, прошедший максимальный нагрев в кислороде и медленное охлаждение (кривая 5 на рис. 1), был нагрет еще раз до 1200°C и закален до комнатной температуры. Его сопротивление увеличилось на порядок, и опять появился четкий максимум в точке Кюри. Следует еще сказать, что смещение максимума сопротивления в точке Кюри. Следует еще сказать, температуры отжига не может быть связано с различной плотностью образца.

Формула (1) дает при $T_K \sim 300 \div 400$ К величину удельного сопротивления порядка 10^{-3} Ом·см в интервале температур от 100 до 400 К. Экспериментальная величина ρ в этом интервале температур (10^{-5} Ом·см) отличается на два порядка.

На рис. 2 дана температурная зависимость спонтанной намагниченности σ образцов с $x=0.1$ (I) и $x=0.3$ (II) для температур отжига 1250 (1), 1150 (2), 1000 (3), 900 (4), 1350 (5), 1250 (6), 1150 (7) и 950°C (7). Видно, что чем выше температура отжига образцов, тем выше их спонтанная намагниченность. Изменение температуры отжига от 950 до 1350°C дает изменение σ образца с $x=0.1$ от 52 до 80 Гс·см³·г⁻¹, а образца с $x=0.3$ — от 42 до 78 Гс·см³·г⁻¹. Легко видеть, что такое изменение не может быть связано в ферромагнетике с изменением количества четырехвалентного марганца. В таблице дается расчет σ обоих составов для случая ферромагнитного упорядочения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} и их изменения при увеличении числа ионов Mn^{4+} . Сравнивая экспериментальные значения σ с расчетными, увидим, что при низких температурах отжига намагниченность много ниже, чем этого требует расчет.

Кривые намагничивания образцов с $x=0.1$ и 0.3 показывают в полях выше 5—6 кЭ линейную зависимость намагниченности от поля. Чем выше температура отжига, тем меньше наклон линейной части кривых. Отсутствие насыщения и тот факт, что спонтанная намагниченность меньше, чем это должно быть при ферромагнитном упорядочении, дает основание предположить угловую магнитную структуру с уменьшающимися по мере увеличения температуры отжига раствором между соседними намагниченностями. Могло бы быть и другое объяснение этой зависимости — существование магнитных кластеров. О наблюдении областей, богатых лантаном, и областей, богатых стронцием, в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ сообщено в [5]. Мы останавливаемся, однако, на первом объяснении, поскольку нейтронографическим методом в составах $\text{La}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ установлена угловая структура [6].

Из рис. 2 следует, что температура Кюри T_K для образцов с $x=0.3$ не меняется с изменением температуры отжига и равна 360 К. Зависимость $\sigma(T)$ плавная (фазовый переход второго рода). Для образцов с $x=0.1$, отожженных при температурах ниже 1000°C , T_K также равна 360 К и характер фазового перехода тот же. Зависимость $\sigma(T)$ образцов, отожженных выше 1000°C , вблизи T_K близка к скачку, что говорит, по-видимому, о фазовом переходе первого рода. Сама температура Кюри при этом изменилась до 300 К.

Состав	σ , Гс·см ³ ·г ⁻¹
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.95}$	94.3
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}^{3+}\text{Mn}_{0.1}^{4+}\text{O}_3$	91.9
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}^{4+}\text{O}_{3.45}$	70.7
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.85}$	98.8
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{O}_3$	91.4
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}^{4+}\text{O}_{3.35}$	74.1

Механизму двойного обменного взаимодействия противоречит экспериментально наблюдаемый максимум сопротивления, не совпадающий с T_K . Температура Кюри не изменяется для образцов с $x=0.3$ при изменении их электросопротивления при увеличении температуры отжига. Удельное сопротивление образцов с $x=0.1$ и 0.3 , отожженных при одной и той же температуре 1350°C , одинаково, хотя процент четырехвалентного марганца в них сильно отличается (19 и 30 соответственно). Таким образом, двойной обмен Зинера, объяснивший в свое время существование ферромагнетизма в лантановых перовскитах, имеет с данным экспериментом серьезные противоречия.

Конкретный расчет критерия магнитного упорядочения по теории РККИ перовскитовой структуры сложен. Такой расчет сделан только для простой кубической решетки Маттисом и Донатом [7] в предположении сферической поверхности Ферми. Для этого случая получен следующий критерий магнитного упорядочения: при $k_{Fa} > 0.85\pi$ осуществляется антиферромагнитное, а при $k_{Fa} < 0.5\pi$ ферромагнитное состояние. В промежуточной области — неколлинеарное. Переход в ферромагнитное состояние осуществляется скачком. Перовскитовая структура сложнее простой кубической, однако попробуем применить к ней этот критерий. Для состава с $x=0.3$, отожженного при 1350°C , число коллективизированных электронов, согласно химическому анализу, $n=0.3$, а при более низких температурах отжига $n > 0.3$. Следовательно, в первом случае $k_{Fa} = (3\pi^2 n)^{1/3} = 0.65\pi$, т. е. должна наблюдаться неколлинеарная структура. При более низких температурах отжига k_{Fa} больше и магнитная структура приближается к антиферромагнитной. Таким образом, эксперимент находится в качественном согласии с расчетом. Для состава с $x=0.1$, согласно химическому анализу, $n=0.2$ для образца, отожженного при 1250°C , и, следовательно, $k_{Fa} = 0.56\pi$. Состав должен быть близок к ферромагнитному и также при меньших температурах отжига должен иметь неколлинеарную магнитную структуру, что также находится в согласии с экспериментом. Таким образом, механизм РККИ достаточно хорошо объясняет эксперимент.

Авторы приносят благодарность А. Я. Шапиро за помощь в изготовлении образцов, А. С. Маркосяну за низкотемпературные рентгеновские исследования и Ю. Полярту за химический анализ образцов.

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] Zener C. // *Phys. Rev.* 1951. V. 82. N 3. P. 403—405.
- [3] van Santen J. H., Jonker G. H. // *Physica*. 1950. V. 16. N 7. P. 599—600.
- [4] Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М.: Мир, 1974. 220 с.
- [5] Bhide V. G., Rajoria D. S., Rao C. N. R., Rama Rao G., Jadhao V. G. // *Phys. Rev. B*. 1975. V. 12. N 7. P. 2832—2843.
- [6] de Gennes P. G. // *Phys. Rev.* 1960. V. 118. N 1. P. 141—157.
- [7] Mattis D., Donath W. E. // *Phys. Rev.* 1962. V. 128. N 4. P. 1618—1621.

Институт кристаллографии АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
13 марта 1989 г.