Classification
Physics Abstracts
75.50D

Etude expérimentale du comportement magnétique du $(\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{MnO}_3$ préparé par la méthode de co-précipitation

J. Tanaka, H. Nozaki, S. Horiuchi et M. Tsukioka

Mukizaishitsu Kenkyusho (*), Namiki 1-1, Sakura-Mura, Niihari-Gun, Ibaraki 305, Japon

(Reçu le 6 septembre 1982, révisé le 17 novembre, accepté le 13 décembre 1982)

Résumé. — La phase monoclinique de l'oxyde de manganèse complexe $(\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{MnO}_3$ préparé par la méthode de co-précipitation présente un comportement magnétique particulier : l'aimantation diminue très rapidement à une température de 30 °C inférieure au point de transition ferromagnétique, où la résistivité électrique change. Cette diminution très rapide de l'aimantation peut être attribuée à une localisation soudaine du porteur. Un modèle possible de l'état du porteur localisé est proposé.

Abstract. — The monoclinic phase of complex manganate $(\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{MnO}_3$ prepared by the co-precipitation method shows the particular magnetic behaviour : the magnetization decreases very rapidly at the temperature of 30 °C smaller than the ferromagnetic transition temperature, where the electric resistivity changes. This very rapid decrease of the magnetization is attributed to the abrupt localization of the carrier. A possible model of the state of the localized carrier is proposed.

Les études du comportement magnétique de l'oxyde de manganèse complexe $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ ont été effectuées par la méthode de diffraction aux neutrons par Wollan et Koehler [1], par résonance magnétique nucléaire etc. par Matsumoto [2] et par Tamura [3]. Dans ce système, les composés pour lesquels x est petit ($x < 0,10$) sont antiferromagnétiques (type G), mais ceux avec $x > 0,15$ sont ferromagnétiques. En relation avec le changement de caractère magnétique, la conduction électronique change : dans la région antiferromagnétique, on observe un comportement isolant, et dans la région ferromagnétique, la substance devient semi-conductrice [1, 2, 4]. La relation étroite entre ces deux propriétés nous suggère que le ferromagnétisme induit la propriété semi-conductrice, ou *vice versa*. Pour expliquer la conduction électronique et les propriétés magnétiques de cette substance, de Gennes [5] a proposé un mécanisme de double-échange imaginé originalement par Zener [6].

Le but de la présente étude est de présenter les résultats expérimentaux de l'aimantation et de la susceptibilité paramagnétique de la nouvelle phase de l'oxyde complexe $(\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{MnO}_3$ préparé par la méthode de co-précipitation ; la méthode de co-précipitation conduit au composé

(*) National Institute for Research in Inorganic Materials.

final avec une répartition assez uniforme des ions constitutifs. Nous discutons qualitativement les propriétés magnétiques de cette phase en relation avec la conduction électronique, et par comparaison à celles de la phase cubique préparée par réaction solide ordinaire.

Le mélange des matériaux de départ, La_2O_3 , CaCO_3 et MnO_2 , a été tout d'abord solubilisé dans une solution HCl 6N, puis il a été co-précipité par Na_2CO_3 6N, sous forme d'un carbonate. Ces carbonates fins, suffisamment mélangés, sont chauffés à $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ et à l'air libre pendant 24 heures. Les résultats de l'analyse chimique du composé synthétisé montrent que la formule chimique est $(\text{La}_{0,801}\text{Ca}_{0,207})\text{MnO}_{3,07}$ (ou $(\text{La}_{0,8}^{3+}\text{Ca}_{0,2}^{2+})(\text{Mn}_{0,8}^{3+}\text{Mn}_{0,2}^{4+})\text{O}_{3,0}^{2-}$), où 0,28 % en poids d'ions Na^+ existent comme des impuretés. Ce composé présente une symétrie monoclinique (groupe d'espace possible : C_c ou $C_{2/c}$). Les paramètres cristallins de cette phase sont $a = c = 7,759\text{ \AA}$, $b = 7,745\text{ \AA}$ et $\beta = 90,3^\circ$ [7], qui sont très voisins de la valeur de la phase cubique rapportée par Tamura [8]. Les paramètres varient peu entre 77 K et 300 K. Les détails de la méthode de co-précipitation et les caractéristiques de la phase monoclinique seront publiés ultérieurement [7].

La mesure de l'aimantation a été effectuée entre 4,2 K et 310 K par la méthode de Faraday. La figure 1 représente les résultats expérimentaux de la phase monoclinique en fonction de la température ; σ est l'aimantation σ_0 obtenue sous un champ magnétique appliqué de 11,16 kOe et l'aimantation spontanée estimée par extrapolation de l'aimantation dépendante du champ

Fig. 1. — Aimantation de la phase monoclinique du $(\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{MnO}_3$. ● et ○ dénotent respectivement l'aimantation sous $H_c = 11,16\text{ kOe}$ et l'aimantation spontanée. — et --- sont respectivement les résultats calculés par la fonction de Brillouin et par le mécanisme de double-échange avec $T_c = 236\text{ K}$. -.-.- est la courbe tracée harmonieusement à vue d'œil pour s'accorder avec les résultats expérimentaux dans la région des températures basses et pour s'égaliser à zéro au T_c . T_r montre la température où la résistivité électrique varie rapidement.

[Magnetization of the monoclinic phase of $(\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{MnO}_3$. ● and ○ denote respectively the magnetization under $H_c = 11,16\text{ kOe}$ and the spontaneous magnetization. — and --- are respectively the results calculated by the Brillouin function and by the double-exchange mechanism with $T_c = 236\text{ K}$. -.-.- is the curve traced smoothly to agree for the experimental results in the low temperature region and to become zero at T_c . T_r shows the temperature where the resistivity varies rapidly.]

magnétique jusqu'à $H = 0$. La figure 1 montre aussi des résultats calculés par la fonction de Brillouin (FB) et par le mécanisme de double-échange (MDE) proposé par Kubo et Ohata [9]. (Dans le MDE proposé par eux, la corrélation magnétique des moments localisés n'est pas prise en considération, mais si l'on tient compte de cette corrélation dans le mécanisme proposé, l'aimantation calculée peut devenir plus grande que celle qui est présentée sur la figure 1.)

D'après ce qui a été publié par Tamura [3, 8], la phase du (La_{0.8}Ca_{0.2})MnO₃ à structure cubique possède un point de transition $T_c = 198$ K, et son aimantation est située entre deux courbes calculées par la FB et par le MDE. Au contraire, l'aimantation de la phase monoclinique présente un comportement assez particulier. Elle est presque constante au-dessous de 80 K, et diminue légèrement entre 80 K et 170 K ; à plus haute température ($190 \text{ K} < T < 220 \text{ K}$), elle diminue en revanche très rapidement : cette diminution de l'aimantation est beaucoup plus rapide que celle de la phase cubique ou que celle prévue par le MDE. Le point asymptotique de transition ferromagnétique est estimé à $T_{c1} = 208$ K par extrapolation de l'aimantation spontanée comme on le montre dans la figure 1 ; mais le point de Curie où l'aimantation spontanée disparaît complètement est $T_c = 236$ K. Entre T_{c1} et T_c l'aimantation spontanée reste faible, avec $\sigma = \sigma_0 + \chi H$. Au-dessus de T_c , l'aimantation est proportionnelle au champ magnétique extérieur ($\sigma = \chi H$), et l'on peut calculer la susceptibilité magnétique : la figure 2

Fig. 2. — Susceptibilité réciproque de la phase monoclinique de (La_{0.8}Ca_{0.2})MnO₃ en fonction de la température. Les susceptibilités diamagnétiques des ions La³⁺, Ca²⁺, Mn⁷⁺ et O²⁻ sont corrigées. La ligne pleine montre le résultat calculé dans l'hypothèse de la formation du complexe magnétique, c₄-Mn⁴⁺ : voir le texte.

[Reciprocal susceptibility of the monoclinic phase of (La_{0.8}Ca_{0.2})MnO₃ versus temperature. The diamagnetic susceptibilities of La³⁺, Ca²⁺, Mn⁷⁺ and O²⁻ ions are compensated. The solid line shows the result calculated under the assumption of the formation of magnetic complex, c₄-Mn⁴⁺ : see the text.]

montre l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, qui est une courbe un peu infléchie. Le point de transition paramagnétique θ est déterminé comme $\theta = 214$ K.

La figure 3 représente les variations en fonction de la température du logarithme de la résistivité électrique pour les deux phases. La résistivité de la phase monoclinique est toujours plus petite que celle de la phase cubique. Au-dessous de 200 K, ces deux résistivités augmentent avec la température, on en déduit donc que la conduction de ces phases est de type métallique dans cette région de température. La résistivité de la phase monoclinique varie rapidement tout près du point asymptotique de transition ferromagnétique T_{c1} , où elle devient de 2 à 3 fois plus grande, cependant dans la phase cubique la même variation n'a pas été observée. Au-dessus de 220 K, la conduction électronique est de type activé dans ces deux phases, où un porteur, qui est le trou dans ces composés, se localise et où la conduction est due à l'excitation thermique du trou [4].

Fig. 3. — Résistivités de $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_3$. ● et □ dénotent respectivement les résultats de la phase monoclinique et de la phase cubique. La première résistivité varie rapidement pour $T = T_r$.

[Resistivities of $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_3$. ● and □ denote respectively the results of the monoclinic and cubic phases. The former varies rapidly at $T = T_r$.]

Le moment magnétique correspondant à l'aimantation extrapolée à 0 K est $3,72 \mu_B/\text{ion Mn}$. Cette valeur s'accorde bien avec celle calculée dans l'hypothèse où tous les ions magnétiques, Mn^{3+} ($S = 2$) et Mn^{4+} ($S = 3/2$), sont ordonnés en alignement ferromagnétique, c'est-à-dire, avec $3,80 (= g \cdot [0,8 \times 2 + 0,2 \times 3/2]) \mu_B/\text{ion Mn}$, où $g = 2$. Comme l'accord entre les deux valeurs le montre, tous les spins des trous sont antiparallèles aux moments localisés à 0 K, température où les trous se déplacent dans toute la substance. Ce fait suggère que le porteur de

la conduction agit en même temps comme porteur de l'interaction magnétique. (C'est la raison pour laquelle on a adopté le mécanisme de double-échange pour ce système [5, 9].) D'autre part, la température où la résistivité varie rapidement, $T = T_r$, s'accorde bien avec celle où l'aimantation diminue très rapidement. Cet accord et le fait mentionné ci-dessus nous conduisent à la conclusion que la localisation du trou itinérant est responsable de la diminution très rapide de l'aimantation : dans la région ferromagnétique, le trou est mobile, tandis qu'il est localisé au-dessus de T_r , et agit dans ce cas seulement sur les ions Mn^{3+} proches voisins.

La susceptibilité magnétique réciproque χ^{-1} n'est pas proportionnelle à $(T - \theta)$ dans toute la gamme de température. Un tel comportement, généralement, s'observe seulement aux environs de T_c , à cause des phénomènes critiques ; mais dans le cas présent ce n'est pas l'explication car un écart à la loi de Curie est observé jusqu'à $T \sim 4\theta$. Dans le cadre d'un modèle de champ moléculaire, la susceptibilité magnétique s'écrit $\chi = N\mu_B^2 P_m^2 / 3k(T - \theta)$, où P_m est un nombre effectif de magnétons de Bohr, $P_m = g\sqrt{S(S+1)}$. On peut alors estimer P_m de la phase monoclinique par la pente de la courbe $\chi^{-1}(T)$: les valeurs de P_m sont, par exemple, $P_m = 7,1$ à 273 K et $P_m = 4,9$ à 873 K. La valeur à 873 K est pratiquement en accord avec celle qui est prévue pour le groupe des ions mutuellement indépendants, $0,8 \text{ Mn}^{3+} + 0,2 \text{ Mn}^{4+}$, c'est-à-dire, $P_m = 4,71$. Entre 273 K et 873 K, P_m varie graduellement de 7,1 à 4,9. L'origine de ce comportement peut être interprétée de la façon suivante. On suppose que n ions Mn^{3+} ($S = 2$) plus un trou ($S = 1/2$) ne sont pas mutuellement indépendants, mais forment un complexe dont le spin est représenté par $S = 2n - 1/2$, parce que l'interaction magnétique forte, par exemple une interaction de double-échange, agit entre les constituants. Ce complexe peut réellement jouer un rôle comme un ion magnétique. (Il est dorénavant décrit par $c_n\text{-Mn}^{4+}$.) Dans la structure pérovskite, les complexes avec 2, 3, 4 ou 8 peuvent exister par suite de la symétrie structurale. Quand $n = 4$, ou $0,2 (c_4\text{-Mn}^{4+}) + 0,2 \text{ Mn}^{3+}$, P_m est estimé à $P_m = 7,46$, qui est un peu plus grand que $P_m = 7,1$ à 273 K ; le complexe avec $n = 4$ peut donc être le plus stable ; il se compose de quatre ions Mn^{3+} plus un trou dans un plan [100], [010] ou [001] de la sous-cellule pérovskite. Supposons une distribution de Boltzmann entre le complexe $c_4\text{-Mn}^{4+}$ (dont la fraction molaire est x_0) et l'état d'un trou plus quatre ions Mn^{3+} indépendants (la fraction, x_1),

$$x_1/x_0 = A \cdot \exp(-E/kT), \quad (1)$$

où A est le rapport de la densité d'état entre deux niveaux et E est une énergie d'activation ; la figure 4 montre un diagramme d'énergie de ces deux niveaux. D'autre part, la fraction molaire du trou est

$$x_0 + x_1 = 0,2. \quad (2)$$

On substitue pratiquement un trou plus un ion Mn^{3+} dans le niveau supérieur à un ion Mn^{4+} ; le nombre effectif de magnéton P_m est donc estimé à

$$(P_m/g)^2 = S_2(S_2 + 1) \cdot (1 - x_1 - 3x_0) + S_1(S_1 + 1) \cdot x_1 + S_0(S_0 + 1) \cdot x_0, \quad (3)$$

où $S_0 = 15/2$, $S_1 = 3/2$ et $S_2 = 2$. La figure 2 montre aussi le résultat obtenu à partir des équations (1) à (3) ; pour $A = 0,034$ et $E = 0,12$ eV, l'accord avec la valeur expérimentale est bon. Ainsi, ce modèle permet d'expliquer la variation de la susceptibilité paramagnétique. Tamura [3] a rapporté que pour la phase cubique $P_m = 6,0$ ($P_m = 4,71$) ; cette valeur peut aussi être expliquée par le modèle mentionné ci-dessus. L'énergie d'activation E déterminée ici est égale à celle obtenue par la résistivité électrique donnée sur la figure 3. Cet accord est très intéressant ; les mesures de conductivité électronique de cette substance seront publiées par ailleurs.

En résumé on a observé sur la phase monoclinique une diminution anormalement rapide de l'aimantation à T_{c1} , qui a été attribuée à la localisation du trou. On a proposé aussi un modèle possible de localisation du trou dans la région paramagnétique, qui a permis d'expliquer la

Fig. 4. — Diagramme d'énergie schématique du trou dans la région paramagnétique. S et x dénotent respectivement le spin et la fraction molaire, et la marque, $+$, représente le trou : voir le texte.

[Schematic energy diagram of the hole in the paramagnetic region. S and x respectively denote the spin and the molar fraction, and the mark, $+$, represents the hole : see the text.]

susceptibilité magnétique. La raison pour laquelle ces propriétés sont observées dans la phase monoclinique est que la répartition des ions constitutifs, tout spécialement les ions La^{3+} et Ca^{2+} , est très uniforme dans la substance préparée par la méthode de co-précipitation ; cette répartition uniforme se retrouve, par exemple, dans la largeur des raies de diffraction aux rayons X, qui sont très étroites.

Remerciements. — Nous tenons à remercier le professeur T. Nakamura et les docteurs K. Takahashi et K. Yukino, qui nous ont suggéré la méthode de co-précipitation et nous ont aidés à déterminer la structure de la nouvelle phase. Nous remercions aussi le docteur F. Liénard, qui a lu attentivement le manuscrit et nous a aidé à la mise en forme.

Bibliographie

- [1] WOLLAN, E. O. et KOEHLER, W. C., *Phys. Rev.* **100** (1955) 545.
- [2] MATSUMOTO, G., *Ferrites Proc. Int. Conf.* (Japon) 1970, p. 578.
- [3] TAMURA, S., *Phys. Lett.* **78A** (1980) 401.
- [4] TANAKA, J., UMEHARA, M., TAMURA, S., TSUKIOKA, M. et EHARA, S., *J. Phys. Soc. Japan* **51** (1982) 1236.
- [5] DE GENNES, P. G., *Phys. Rev.* **118** (1960) 141.
- [6] ZENER, C., *Phys. Rev.* **82** (1951) 403.
- [7] TANAKA, J., TAKAHASHI, K., YAJIMA, Y. et TSUKIOKA, M., *Chem. Lett.* (1982) 1847.
- [8] TAMURA, S. et YAMAMOTO, A., *J. Mater. Sci.* **15** (1980) 2120.
- [9] KUBO, K. et OHATA, N., *J. Phys. Soc. Japan* **33** (1970) 21.

Commission paritaire N° 59.024