

## Магнитные и магниторезистивные свойства натрийзамещенных манганитов лантана

А.И. Товстолыткин<sup>1</sup>, В.М. Цмоць<sup>2</sup>, Л.И. Панькив<sup>2</sup>, П.Г. Литовченко<sup>3</sup>, И.С. Панькив<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт магнетизма НАН Украины, пр. Вернадского, 36-б, г. Киев, 03142, Украина  
E-mail: atov@imag.kiev.ua

<sup>2</sup>Дрогобычский государственный педагогический университет им. Ивана Франко  
ул. Ивана Франко, 24, г. Дрогобыч, 82100, Украина

<sup>3</sup>Институт ядерных исследований НАН Украины, пр. Науки, 47, г. Киев, 03680, Украина

Статья поступила в редакцию 29 июля 2009 г., после переработки 12 октября 2009 г.

Исследованы магнитные, электрические и магниторезистивные свойства объемных образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0,08-0,16$ ). Показано, что в области низких температур все образцы являются ферромагнитными и температура перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние увеличивается с ростом содержания натрия. Обнаружено, что намагниченность насыщения достигает максимального значения, близкого к рассчитанному теоретически, в образцах с  $x = 0,12$ . Отклонение  $x$  от 0,12 приводит к уменьшению намагниченности насыщения и уширению магнитного перехода. Анализ поведения магнитосопротивления свидетельствует о существовании наряду с ферромагнитной проводящей фазой разупорядоченной слабопроводящей фазы, причем объемная доля последней увеличивается с отклонением  $x$  от 0,12. Характерные черты поведения магнитных и магниторезистивных свойств образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  связываются с особенностями эволюции химического состава и дефектности образцов при изменении концентрации натрия.

Досліджено магнітні, електричні та магніторезистивні властивості об'ємних зразків  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0,08-0,16$ ). Показано, що в області низьких температур всі зразки є ферромагнітними і температура переходу із парамагнітного у ферромагнітний стан збільшується зі збільшенням вмісту натрію. Виявлено, що намагніченість насичення досягає максимального значення, близького до розрахованого теоретично, в зразках з  $x = 0,12$ . Відхилення  $x$  від 0,12 приводить до зменшення намагніченості насичення та розширення магнітного переходу. Аналіз поведінки магнітоопору свідчить про існування поряд із ферромагнітною провідною фазою неупорядкованої слабопровідної фази, при цьому об'ємна частка останньої збільшується при відхиленні  $x$  від 0,12. Характерні риси поведінки магнітних та магніторезистивних властивостей зразків  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  пов'язуються з особливостями еволюції хімічного складу і дефектності зразків при зміні концентрації натрію.

PACS: 71.30.+h Переходы металл–диэлектрик и другие электронные переходы;

75.47.Gk Колоссальное магнитосопротивление;

75.30.Kz Магнитные фазовые границы (включая магнитные переходы, метамагнетизм и т.п.).

Ключевые слова: замещенные манганиты, колоссальное магнитосопротивление, магнитные свойства, переход парамагнетик–ферромагнетик.

### Введение

Обнаружение сильного влияния магнитного поля на электрическое сопротивление сложных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na}, \text{K} \dots$ ) стимулировало интерес к дальнейшему исследованию таких систем [1–3]. Значительное снижение электрического сопротивления под действием магнитного поля, получившее

название колоссального магнитосопротивления (colossal magnetoresistance — CMR), может найти практическое применение в магнитных сенсорах, элементах считывания в устройствах сверхплотной магнитной записи и т.д. [4,5].

Колоссальное магнитосопротивление в замещенных манганитах является результатом конкуренции противоположно направленных взаимодействий между раз-

новалентными ионами марганца [3,4]. Так, двойной обмен, т.е. перенос электронов между ионами  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  через анионы кислорода, приводит к появлению ферромагнетизма и металлического характера проводимости [1–4]. В то же время ряд других эффектов (электрон-фононное взаимодействие, антиферромагнитный косвенный обмен, зарядовое и орбитальное упорядочение) препятствует возникновению ферромагнитного упорядочения и способствует локализации носителей заряда [3,4,6]. Если двойной обмен доминирует над другими взаимодействиями, то при понижении температуры переходы парамагнетик–ферромагнетик и диэлектрик–металл происходят практически одновременно, что приводит к сильной чувствительности электрического сопротивления к магнитному полю вблизи температуры Кюри  $T_C$  [1–7].

Для практического использования явления колоссального магнитосопротивления необходимо, чтобы сильное влияние магнитного поля на электрическое сопротивление сохранялось до комнатных температур и выше, т.е. необходим поиск материалов с  $T_C \geq 300$  К. Температура Кюри в замещенных манганитах главным образом определяется формальным зарядом марганца: увеличение содержания  $Mn^{4+}$  от 15 до 40% (здесь и далее имеются в виду атомные проценты) от общего количества марганца приводит к повышению  $T_C$  от 180 до 360 К [4]. Валентное состояние Mn можно контролировать путем изменения кислородной нестехиометрии [8] или гетеровалентными замещениями в катионных подрешетках [3,4]. К настоящему времени наиболее исследованными являются системы  $La^{3+}_{1-x}A^{2+}_xMnO_3$ , где  $A^{2+}$  — щелочноземельный элемент [3–9]. Исследованию влияния замещений лантана на ионы щелочных элементов посвящено значительно меньшее количество работ. Принимая во внимание разницу в валентных состояниях и ионных радиусах между щелочноземельными и щелочными элементами, при введении последних в подрешетку лантана следует ожидать дополнительной информации о роли формального заряда Mn и структурных изменений в формировании свойств замещенных манганитов. Среди всех щелочных элементов ионный радиус натрия ( $R_{Na^{1+}} = 1,39$  Å) наиболее близок к радиусу лантана ( $R_{La^{3+}} = 1,36$  Å) [10], что позволяет ожидать минимальных локальных возмущений в подрешетке лантана. На практике, однако, оказывается, что высокая летучесть натрия приводит к появлению структурных вакансий в кристаллической решетке натрийзамещенных манганитов, что, в свою очередь, сказывается на протяженности области однофазности твердых растворов, их дефектности, а также приводит к изменению формального заряда марганца [11,12].

Исследования твердых растворов  $La_{1-x}Na_xMnO_{3\pm\delta}$  в одних случаях ограничиваются только значениями  $x = 0,10$  [11] или  $x = 0,10; 0,30$  [12]. В последней работе отмечается, что  $T_C$  керамических образцов очень чув-

ствительна к температуре их обработки, однако к настоящему времени отсутствует единое мнение относительно оптимальных режимов термообработки: однофазные натрийзамещенные манганиты при синтезе их методом твердофазных реакций получали при температурах от 1290 К [13] до 1470 К [14,15], но их свойства сильно отличаются. Летучесть натрия при высоких температурах также приводит к неоднозначности определения областей существования твердых растворов  $La_{1-x}Na_xMnO_{3\pm\delta}$ :  $x \leq 0,2$  [16];  $x \leq 0,25$  [13],  $x \leq 0,30$  [12,14,15].

Электрические и магнитные свойства  $La_{1-x}Na_xMnO_{3\pm\delta}$  исследованы в работах [15,16,18]. В большинстве случаев поведение электрического сопротивления и намагниченности свидетельствует о достаточно высокой степени неоднородности полученных материалов [15,18]. Показано, что  $La_{1-x}Na_xMnO_{3\pm\delta}$  характеризуется достаточно высокими значениями температуры Кюри, превышающими комнатную температуру при  $x \geq 0,10$  [15,16,18]. Отмечено также, что образцы натрийзамещенных манганитов обладают повышенным магнитосопротивлением по сравнению с образцами других систем [15,19]. К сожалению, исследование магнитных свойств часто осуществлялось в достаточно узком диапазоне значений  $x$  и не всегда сопровождалось исследованием магниторезистивных характеристик, что не позволило выявить закономерности изменения магнитных и магниторезистивных параметров при изменении содержания натрия.

Целью настоящей работы является исследование магнитных и магниторезистивных свойств объемных образцов  $La_{1-x}Na_xMnO_{3\pm\delta}$  в диапазоне значений  $x$  от 0,08 до 0,16 и выяснение характерных особенностей изменения магнитных и магниторезистивных параметров при изменении содержания натрия.

## 2. Экспериментальная часть

Образцы для исследований были получены методом твердофазных реакций [19,20] из  $La_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  (марки «ос.ч.»),  $Na_2CO_3$  (марки «х.ч.»), которые предварительно сушили при 1120, 920 и 520 К соответственно. Стехиометрические количества исходных реагентов смешивали и гомогенизировали в дистиллированной воде на вибротельнице с мелющими телами из корунда в течение 6–8 ч. Полученную шихту высушивали при температуре 380–400 К и пропускали через капроновое сито. После предварительного обжига (1170 К; 4 ч) проводили повторные мокрые гомогенизирующие помолы. В обожженный гомогенизированный порошок вводили связующее (водный раствор поливинилового спирта) и прессовали заготовки диаметром 10 мм и толщиной 3–4 мм. Керамические образцы  $La_{1-x}Na_xMnO_{3\pm\delta}$  (LNMO) с номинальными значениями  $x = 0,08; 0,10; 0,12; 0,14$  и  $0,16$  спекали 2 ч при температурах  $T_s = 1420–1500$  К. Скорость остывания образцов находи-

лась в пределах 250–300 К/ч. Детали исследования химического состава и кристаллографических параметров образцов LNMO представлены в работе [19].

Намагниченность синтезированных образцов исследовали в полях до 10 кЭ с помощью вибрационного магнитометра. При измерении температурных зависимостей намагниченности образец охлаждали в нулевом внешнем магнитном поле от комнатной температуры до 77 К, после чего включали магнитное поле и производили регистрацию намагниченности при нагреве образца до 430 К. Электрическое сопротивление спеченной керамики измеряли четырехзондовым методом в температурном интервале 77–370 К. Образцы для электрических исследований вырезали в форме прямоугольных заготовок 2×3×10 мм. Контакты наносили путем вжигания серебросодержащей пасты. Магнитосопротивление  $MR$  измеряли в магнитных полях до 15 кЭ и вычисляли по формуле  $MR = 100\% (R_0 - R_H) / R_0$ , где  $R_0$  — электрическое сопротивление в поле  $H = 0$ ;  $R_H$  — сопротивление в поле напряженностью  $H$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Влияние условий синтеза на химический состав образцов LNMO, полученных при различных температурах спекания, их кристаллографическую структуру и магниторезистивные свойства детально исследовано ранее в [19]. Рентгенографические исследования подтвердили однофазность синтезированных материалов, структура которых характеризуется ромбоэдрическим искажением дефектной перовскитной решетки [19]. Было показано, что реальное содержание натрия в образцах ниже, чем номинальное значение  $x$ , причем абсолютные потери натрия увеличиваются с увеличением  $x$ . Химический состав результирующих образцов наиболее близок к номинальному для образцов с  $x = 0,12$ . При уменьшении  $x$  увеличивается степень отклонения содержания кислорода от стехиометрического значения, а при увеличении  $x$  увеличивается количество вакансий в подрешетке лантана [19].

Данная работа концентрируется на исследовании магнитных и магниторезистивных свойств образцов LNMO, полученных при  $T_s = 1440$  К.

На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности  $M(T)$ , измеренные в магнитном поле  $H = 10$  кЭ. Поведение кривых  $M(T)$  свидетельствует о наличии ферромагнитного упорядочения во всех исследованных образцах. В области высоких температур все образцы находятся в парамагнитном состоянии. При понижении температуры намагниченность возрастает, испытывает резкий рост вблизи температуры перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние, после чего стремится к насыщению.

Температура магнитного перехода и намагниченность насыщения изменяются при изменении  $x$ . Зави-

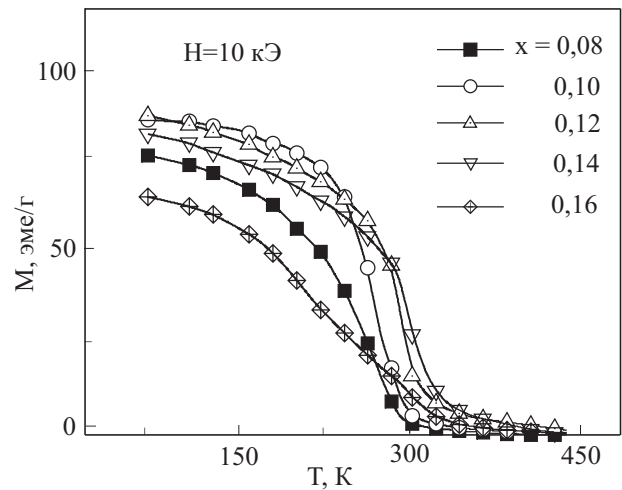


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности образцов LNMO.

симость  $T_C(x)$  для исследуемых образцов показана на рис. 2. С ростом  $x$  от 0,08 до 0,16 температура Кюри увеличивается от 263 до 304 К; в образце с  $x = 0,12$  она равна 294 К. В данной работе температуру Кюри  $T_C$  определяли как температуру, при которой абсолютное значение  $dM/dT$  достигает максимума. В качестве примера на вставке рис. 2 приведена температурная зависимость  $dM/dT$  для LNMO с  $x = 0,12$ . Подобные кривые характерны и для других образцов, кроме образца с  $x = 0,16$ . В последнем случае температурная зависимость  $dM/dT$  уширена и характеризуется абсолютным минимумом при 302 К и локальным минимумом при 203 К. Такой характер кривой свидетельствует о значительном уширении перехода парамагнетик–ферромагнетик и/или сосуществовании нескольких магнитных фаз. Подобное поведение согласуется с выводами работ [19,21], свидетельствующими о том,

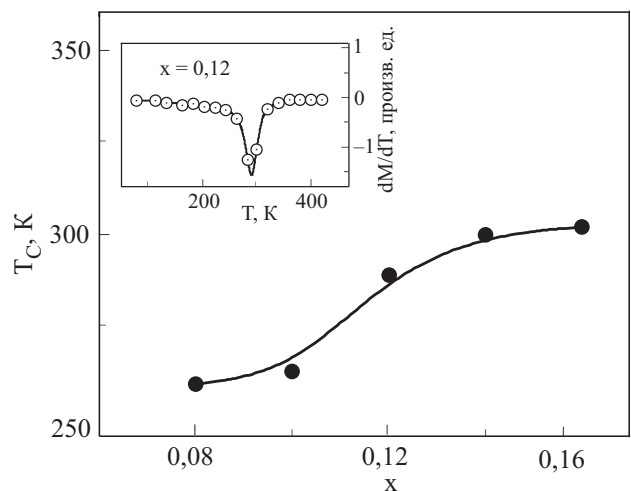


Рис. 2. Температура Кюри как функция  $x$  для исследуемых образцов. На вставке показана температурная зависимость  $dM/dT$  для LNMO с  $x = 0,12$ .

что с увеличением  $x$  потери натрия увеличиваются и образцы становятся все более неоднородными.

Концентрационная зависимость намагниченности насыщения  $M_s(x)$  показана на рис. 3,а. При увеличении  $x$   $M_s$  сначала возрастает, достигает максимума при  $x = 0,12$  ( $M_s = 3,55 \mu_B$  на формульную единицу), после чего опять уменьшается. Намагниченность насыщения наиболее близка к теоретически рассчитанному значению для случая  $x = 0,12$ . Так, пренебрегая потерями натрия в процессе синтеза, намагниченность насыщения образцов LNMO может быть оценена следующим образом. Частичное замещение трехкратно ионизированного лантана одновалентным натрием (степень замещения —  $x$ ) приводит к конвертации  $2x$  трехкратно ионизированных ионов марганца в четырехкратно ионизированные ионы марганца [4,15,19]. Пренебрегая слабым спин-орбитальным взаимодействием [3,4] и предполагая, что магнитный момент ионов марганца обусловлен только спиновой составляющей, рассчитанный магнитный момент для LNMO с  $x = 0,12$  равняется  $3,76 \mu_B/\text{форм. ед.}$  (при расчетах принимали, что намагниченность  $\text{Mn}^{3+}$  равна  $4 \mu_B$ , а  $\text{Mn}^{4+}$  —  $3 \mu_B$  [4,19]). Таким образом, экспериментальные данные наиболее близки к теоретически рассчитанным для LNMO с  $x = 0,12$ , а при отклонении  $x$  от  $0,12$  количество магнитно-разупорядоченной фазы возрастает.

Внимательное рассмотрение кривых  $M(T)$  (см. рис. 1) показывает, что в одних случаях магнитный переход осуществляется в достаточно узком температурном интервале (при увеличении температуры намагниченность вблизи  $T_C$  изменяется достаточно резко), а в дру-

гих — в широком (намагниченность вблизи  $T_C$  изменяется очень медленно). Для количественной оценки ширины магнитного перехода нами была проделана следующая процедура. Для каждого значения  $x$  была построена зависимость  $dM/dT$  как функция температуры, нормированной к температуре Кюри. После этого была вычислена ширина кривой на половине высоты. Концентрационная зависимость определенной таким образом ширины магнитного перехода  $\Delta T/T_C$  приведена на рис. 3,б. Видно, что наиболее резкий магнитный переход ( $\Delta T = 0,09T_C$ ) наблюдается в образце с  $x = 0,12$ . Отклонение  $x$  от  $0,12$  приводит к существенному уширению магнитного перехода ( $\Delta T = 0,26T_C$  для  $x = 0,08$  и  $0,16T_C$  для  $x = 0,16$ ). Полученные данные согласуются с результатами химического анализа, показывающими, что химический состав результирующих образцов наиболее близок к номинальному для образцов с  $x = 0,12$  и отклоняется при отклонении  $x$  от этого значения [19].

Температурные зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho$  и магнитосопротивления  $MR$  для исследуемых образцов показаны на рис. 4,а,б соответственно. Для каждого из образцов зависимость  $\rho(T)$  характеризуется максимумом, температура которого  $T_p$  повышается с увеличением концентрации натрия.

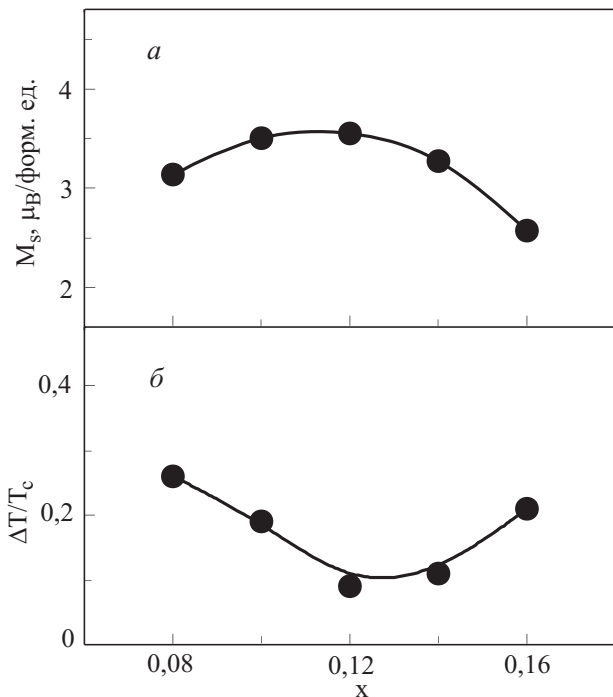


Рис. 3. Зависимость от  $x$  намагниченности насыщения (а) и ширины магнитного перехода (б).

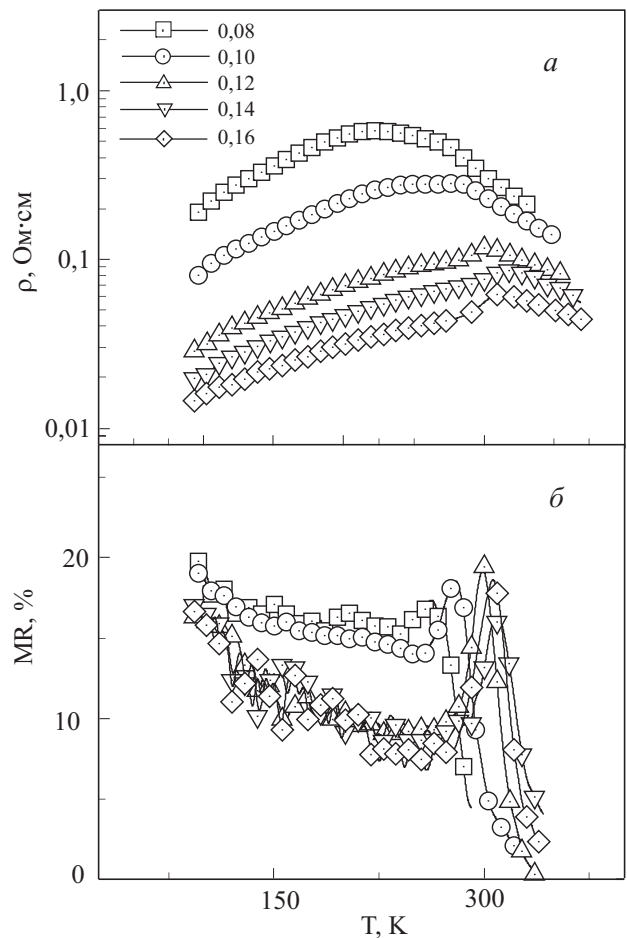


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления (а) и магнитосопротивления в поле 15 кЭ (б) для исследуемых образцов.

Максимальное значение удельного сопротивления  $\rho_{\max}$ , достигаемое при  $T = T_p$ , уменьшается с увеличением  $x$ , при этом  $\rho_{\max}$  для крайних составов отличается почти на порядок ( $\rho_{\max} = 0,58$  Ом·см для  $x = 0,08$  и  $0,06$  Ом·см для  $x = 0,16$ ). В области  $T < T_p$  температурный коэффициент сопротивления  $d\rho/dT$  больше нуля (металлический характер проводимости), что характерно для ферромагнитного состояния манганитов [3,4]. В области высоких температур ( $T > T_p$ ) проводимость имеет активационный характер ( $d\rho/dT < 0$ ), что всегда наблюдается в парамагнитном состоянии в замещенных манганитах [4]. Сильное отклонение  $T_p$  от  $T_C$  в образце с  $x = 0,08$ , а также двухпиковый характер  $\rho(T)$  при  $x = 0,10$  свидетельствуют о существенной неоднородности магнитного состояния и проводимости этих материалов [22,23].

Перейдем к анализу температурных зависимостей магнитосопротивления. В соответствии с литературными данными [4] магнитосопротивление монокристаллических образцов манганитов имеет максимум вблизи температуры Кюри и стремится к нулю при отклонении температуры от  $T_C$  в ту или иную сторону. В поликристаллических или магнитно-неоднородных образцах в низкотемпературной области ( $T < T_C$ ) появляется дополнительный вклад в  $MR$ , который монотонно возрастает при понижении температуры. Появление дополнительного вклада связывают со спин-зависимыми процессами в структурно- и магнитно-неупорядоченных областях [4,24,25]. Как видно на рис. 4,б, во всех исследованных нами образцах хорошо видны оба вклада в магнитосопротивление. Температура пика на кривых  $MR(T)$  близка к температуре Кюри, определенной из магнитных измерений, и возрастает с ростом  $x$ .

Рассмотрим зависимости  $MR$  от напряженности магнитного поля  $H$ . В качестве примера на рис. 5 показаны кривые  $MR(H)$  для образцов с  $x = 0,08$  и  $0,12$ , измеренные при температуре 77 К. В обоих случаях зависимости  $MR(H)$  имеют излом вблизи некоего значения  $H_{cr} \approx 1,5$  кЭ, а при  $H < H_{cr}$  и  $H > H_{cr}$  магнитосопротивление является практически линейной функцией  $H$ . В замещенных манганитах такой характер поведения  $MR(H)$  свидетельствует о сосуществовании ферромагнитной фазы с другой, которая является слабопроводящей или диэлектрической [4,24,25]. Последняя главным образом концентрируется вблизи межзеренных границ или вакансий. В диапазоне сильных магнитных полей ( $H > H_{cr}$ ) главный вклад в магнитосопротивление дает первая фаза, а низкополевая компонента (low-field magnetoresistance — LFMR) обусловлена спин-поляризованным туннелированием или спин-зависимым рассеянием носителей заряда в областях слабой проводимости и дает косвенную информацию о количестве и особенностях слабопроводящих включений [24,25]. Для образца с  $x = 0,08$  значение LFMR, полу-

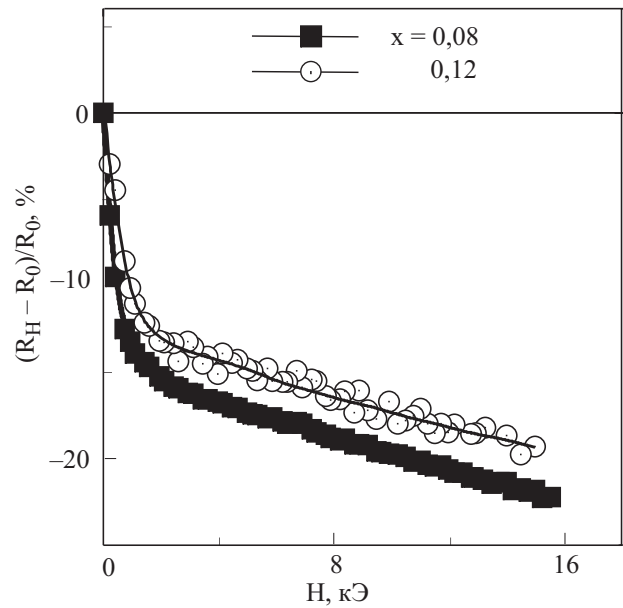


Рис. 5. Магнитосопротивление как функция напряженности магнитного поля для двух исследуемых образцов.  $T = 77$  К.

ченное путем экстраполяции кривых  $MR(H)$  из области сильных полей к  $H = 0$ , равняется 14,3 %. При увеличении  $x$  до 0,12 LFMR уменьшается до 11,8 %, после чего немного возрастает с дальнейшим увеличением содержания натрия и достигает 12,5 % в LNMO с  $x = 0,16$ . Такие данные позволяют предположить, что количество разупорядоченной слабопроводящей фазы минимально в образце с  $x = 0,12$  и увеличивается с отклонением  $x$  от этого значения, что согласуется с данными магнитных измерений (см. рис. 3).

Следует отметить, что отмеченные выше особенности поведения намагниченности и магнитосопротивления согласуются с результатами выполненного ранее химического анализа [19], показывающими, что химический состав результирующих образцов наиболее близок к номинальному для образцов с  $x = 0,12$ . При уменьшении  $x$  увеличивается степень отклонения содержания кислорода от стехиометрического значения, а при увеличении  $x$  увеличивается количество вакансий в подрешетке лантана.

На рис. 6 приведена концентрационная зависимость магнитосопротивления, полученная при комнатной температуре в поле 15 кЭ. Максимальное значение  $MR_{297\text{K}} \approx 20\%$  достигается в образце с  $x = 0,12$ . Для этого состава зависимость  $MR(H)$  близка к линейной (см. вставку к рис. 6). Отклонение  $x$  от 0,12 приводит к уменьшению магнитосопротивления и увеличению степени нелинейности зависимостей  $MR(H)$ . Следует отметить, что имеются лишь единичные сообщения о том, что в объемных образцах замещенных манганитов магнитосопротивление в полях до 15 кЭ может достигать 20% при комнатной температуре [9,26,27]. Учи-

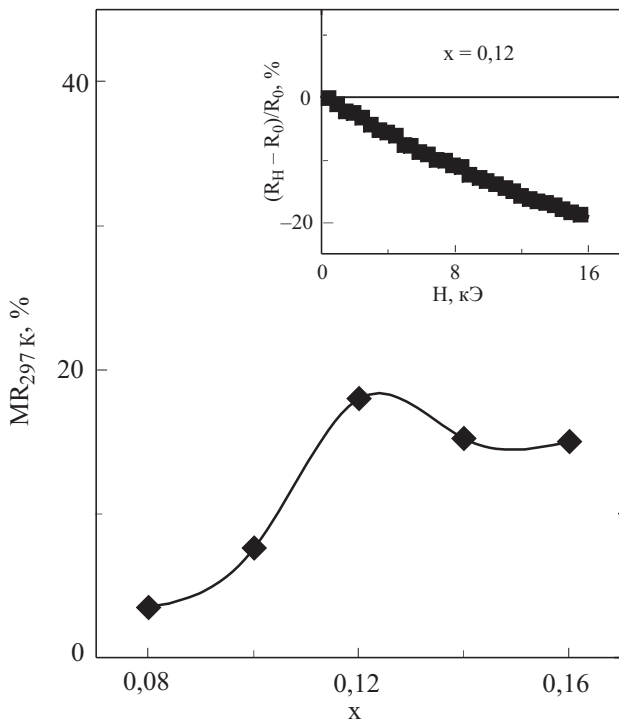


Рис. 6. Магнитосопротивление в поле 15 кЭ как функция  $x$  для исследуемых образцов. На вставке показана зависимость  $MR(H)$  для LNMO с  $x = 0,12$ .  $T = 297$  К.

тывая значительную степень линейности  $MR(H)$  в LNMO с  $x = 0,12$ , такие материалы могут найти применение как чувствительные элементы в устройствах для измерения магнитного поля.

#### 4. Выводы

Исследованы магнитные, электрические и магниторезистивные свойства образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  с номинальными значениями  $x = 0,08-0,16$ . Показано, что температура Кюри увеличивается с ростом содержания натрия и в образцах с  $x > 0,12$  превышает комнатную температуру. Намагниченность насыщения достигает максимального значения, близкого к рассчитанному теоретически, в образцах с  $x = 0,12$ . Отклонение  $x$  от 0,12 приводит к уменьшению намагниченности насыщения и уширению магнитного перехода. Такое поведение свидетельствует о том, что в образцах с  $x = 0,12$  практически все ионы марганца упорядочены ферромагнитно, а отклонение  $x$  от этого значения приводит к уменьшению объемной доли ферромагнитной фазы и увеличению магнитно-разупорядоченной фазы.

Температурные зависимости электрического сопротивления и магнитосопротивления характеризуются пиками, температура которых возрастает с увеличением  $x$ . Как характер зависимостей  $MR(T)$ , так и вид кривых  $MR(H)$  свидетельствуют о существовании наряду с ферромагнитной проводящей фазой разупорядоченной слабопроводящей фазы. В области комнатных темпе-

ратур максимальное значение магнитосопротивления достигается в образцах с  $x = 0,12$ . В образцах этого состава магнитосопротивление является практически линейной функцией магнитного поля, что привлекательно с точки зрения практических применений.

Авторы выражают благодарность А.Г. Белоусу, О.З. Янчевскому и О.И. Вьюнову (Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины) за помощь в приготовлении и характеристике образцов. Работа поддержана Государственным фондом фундаментальных исследований Украины (совместный проект с Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований №29.1/009).

1. S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
2. R.V. Helmolt, J. Wecker, K. Samwer, L. Haupt, and K. Bärner, *J. Appl. Phys.* **76**, 6925 (1994).
3. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000) [*Low Temp. Phys.* **31**, 171 (2005)].
4. А.-М. Haghiri-Gosnet and J.-P. Renard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R127 (2003).
5. V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, V.A. Komashko, Y.P. Lee, and I.I. Kravchenko, *Physica B: Condens. Matter.* **334**, 403 (2003).
6. P. Aleshkevych, M. Baran, В.А. Бедарев, В.И. Гапон, О.Ю. Горбенко, С.Л. Гнатченко, А.Р. Кауль, R. Szymczak, H. Szymczak, *Fiz. Nizk. Temp.* **30**, 1261 (2004) [*Low Temp. Phys* **30**, 948 (2004)].
7. В.П. Пашенко, А.А. Шемяков, А.В. Пашенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.Н. Варюхин, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак, *ФНТ* **33**, 870 (2007) [*Low Temp. Phys* **33**, 663 (2007)].
8. S.V. Trukhanov, L.S. Lobanovskii, M.V. Bushinsky, V.A. Khomchenko, N.V. Pushkarev, I.O. Troyanchuk, A. Maignan, D. Flahaut, H. Szymczak, and R. Szymczak, *Europ. Phys. J. B – Condens. Matter and Complex Systems* **42**, 1434 (2004).
9. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, T. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
10. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
11. М.К. Губкин, Т.М. Перекалина, А.В. Быков, В.А. Чубаренко, *ФТТ* **35**, 1443 (1993).
12. Т.М. Перекалина, Л.Я. Шапиро, И.Э. Липински, С.А. Черкезян, *ФТТ* **33**, 681 (1991).
13. И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, Е.Ф. Шаповалова, С.Н. Пастушонок, *ФММ* **83**, 83 (1997).
14. Heng-yi Xu, Qing-qi Cao, Ya-tao Shen, Shi-yuan Zhang, Nanjing University, *Gongeng Caliliao* **32**, 147 (2001).
15. S.L. Ye, W.H. Song, J.M. Dai, K.Y. Wang, S.G. Wang, J.J. Du, Y.P. Sun, J. Fang, J.L. Chen, and B.J. Gao, *J. Appl. Phys.* **90**, 2943 (2001).
16. T. Shimura, T. Hayashi, Y. Inaguma, and M. Itoh, *J. Solid State Chem.* **124**, 250 (1996).

17. A.M. Ahmed, S.A. Saleh, E.M.M. Ibrahim, E. Bontempi, H.F. Mohamed, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, L43 (2008).
18. L. Malavasi, C. Ritter, M.C. Mozzati, C. Tealdi, M.S. Islam, C.B. Azzoni, and G. Flor, *J. Solid State Chem.* **178**, 2042 (2005).
19. О.З. Янчевский, А.И. Товстолыткин, О.И. Вьюнов, Д.А. Дурилин, А.Г. Белоус, *Неорг. матер.* **40**, 853 (2004) [O.Z. Yanchevskii, A.I. Tovstolytkin, O.I. V'yunov, D.A. Durilin, and A.G. Belous, *Inorg. Mater.* **40**, 744 (2004)].
20. О.И. Вьюнов, Л.Л. Коваленко, А.Г. Белоус, *Неорг. матер.* **42**, 1492 (2006) [O.I. V'yunov, L.L. Kovalenko, and A.G. Belous, *Inorg. Mater.* **42**, 1363 (2006)].
21. A.I. Tovstolytkin, A.N. Pogorily, V.V. Kotov, A.G. Belous, and O.I. V'yunov, *Funct. Materials* **11**, 721 (2004).
22. А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый и С.М. Ковтун, *ФНТ* **25**, 1282 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 962 (1999)].
23. A.N. Pogorily, N.A. Belous, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous, and O.Z. Yanchevski, *Fiz. Nizk. Temp.* **25**, 97 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 74 (1999)].
24. A. Gupta, G.Q. Gong, G. Xiao, P.R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y.Y. Wang, V.P. Dravid, and J.Z. Sun, *Phys. Rev.* **B54**, 15629 (1996).
25. H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, N.P. Ong, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996).
26. Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, Н.С. Чушева, Л.В. Елохина, В.В. Устинов, Я.М. Муковский, *ФММ* **103**, 271 (2007).
27. А.И. Абрамович, А.В. Мичурин, *ФТТ* **42**, 2052 (2000).

## Magnetic and magnetoresistive properties of sodium-doped lanthanum manganites

A.I. Tovstolytkin, V.M. Tsmots, L.I. Pan'kiv, P.G. Litovchenko, and I.S. Pan'kiv

Magnetic, electric, and magnetoresistive properties of the bulk  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0.08\text{--}0.16$ ) samples have been studied. It is shown that in the low-temperature region, all the samples are ferromagnetic, and the temperature of paramagnetic–ferromagnetic state transition increases with increasing sodium content. It is found that the saturation magnetization in the samples with  $x = 0.12$  reaches its maximal value, which is close to that calculated theoretically. Deviation of  $x$  from 0.12 results in decrease of the saturation magnetization and broadening of the magnetic transition. The analysis of the behavior of magnetoresistance shows that along with the ferromagnetic conductive phase, there exists another, magnetically disordered and weakly conductive phase, the volume fraction of which grows as  $x$  deviates from 0.12. The peculiar features of the magnetic and magnetoresistive properties of the  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  samples are supposed to be related to the evolution of chemical composition and defectiveness of the samples with changing the sodium concentration.

PACS: **71.30.+h** Metal-insulator transitions and other electronic transitions;  
**75.47.Gk** Colossal magnetoresistance;  
**5.30.Kz** Magnetic phase boundaries (including magnetic transitions, metamagnetism, etc.).

Keywords: doped manganites, colossal magnetoresistance, magnetic properties, paramagnetic to ferromagnetic transition.