

УДК 538.91

Бескровный А.И.¹, Труханов С.В.³, Земскова С.Г.², Левин Д.М.²,
Василовский С.Г.¹

¹ (Дубна, ОИЯИ, ЛНФ)

² (Тула, ТулГУ)

³ (Минск, Объединен. ин-т физ. твер. тела и полупров. НАН Беларуси)

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ АНИОН-ДЕФИЦИТНОГО ЛАНТАН-СТРОНЦИЕВОГО МАНГАНИТА МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

Методом нейтронной дифракции исследована магнитная структура твердых растворов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($\gamma = 0; 0.15; 0.20$) при различных температурах. Обнаружено, что магнитная структура изменяется в зависимости от концентрации вакансий кислорода. Полученные данные подтверждают теорию формирования магнитного фазового состояния в Sr-замещенных анион-дефицитных манганитах, согласно которой в случае отсутствия орбитального упорядочения уменьшение координации магнитного иона ведет к изменению знака косвенных сверхобменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$.

Введение

В настоящее время интенсивно изучаются манганиты со структурой перовскита. Эти материалы характеризуются сильным взаимодействием электронной и спиновой подсистем с кристаллической решеткой, что приводит к аномалиям магнитных, электрических, оптических и упругих свойств. Несомненно, самым неординарным является эффект колоссального магнитосопротивления, который наблюдается в легированных манганитах состава $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_{3+y}$ (А – редкоземельный элемент, В – щелочноземельный металл) вблизи температуры перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Этот эффект интересен как с теоретической точки зрения, так и в плане практического применения в высокочувствительных датчиках для считывающих головок магнитной памяти [1].

Для всех замещенных манганитов, рассматриваемых в данной работе, исходным соединением является LaMnO_3 . Это соединение имеет кубическую решетку (рис. 1). Каждый ион La^{3+} расположен в центре кубической ячейки с вершинами, занятыми ионами Mn^{3+} . В свою очередь, каждый Mn^{3+} окружен октаэдром из атомов кислорода, образующих локальный комплекс MnO_6 , и ионом Mn^{3+} в положении с кубической симметрией структуры перовскита [2].

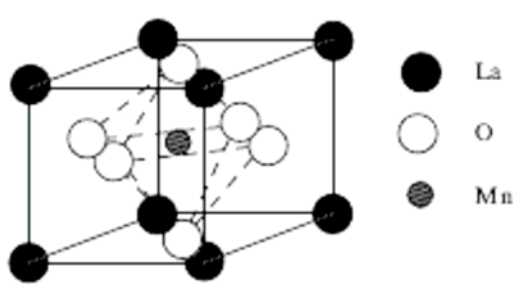


Рис. 1. Кристаллическая структура кристалла LaMnO_3 [2]

Одним из замечательных свойств манганитов $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ является появление металлической ферромагнитной фазы в некотором интервале концентраций x от 0,2 до 0,6. Исходное соединение LaMnO_3 является антиферромагнитным диэлектриком с магнитной структурой типа A . При замещении лантана, например, кальцием, система становится ферромагнитным металлом, а при $x > 0,5$ – снова антиферромагнитным диэлектриком с магнитной структурой типа G в конечном соединении CaMnO_3 и типа C в промежуточной области концентраций.

Структуры A , C и G представляют наборы ферромагнитных плоскостей типа $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$, чередующихся взаимной ориентацией спина в соседних плоскостях. При повышении температуры ферромагнитная фаза сменяется парамагнитной, причем ее проводимость резко падает. Поведение электросопротивления от температуры сильно зависит от концентрации допированного элемента.

Чисто ферромагнитные материалы можно получить и без легирующих добавок путем создания нестехиометрических составов. Кроме того, к ферромагнетизму приводит и недостаток La [3].

Оксиды типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ могут рассматриваться как соединения со смешанной валентностью ионов марганца, представляющие собой твёрдые растворы $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ и $\text{Sr}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$. Промежуточное соединение имеет валентную структуру $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Sr}_x^{2+}(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3^{2-}$, включающую трех- и четырехвалентные ионы марганца.

Таким образом, при добавлении двухвалентного элемента (Ca^{2+} , Sr^{2+} , ...) с концентрацией x в исходном соединении LaMnO_3 возникает дырка в $3d$ полосе той же концентрации (при $x < 0,5$), а при $x > 0,5$ соединение можно рассматривать как допированное электронами исходное соединение CaMnO_3 с концентрацией электронов $1 - x$. Следовательно, можно считать, что в манганитах со смешанной валентностью носителями заряда являются дырки или электроны в $3d$ зоне [2].

Появление металлической ферромагнитной фазы в замещенных манганитах было объяснено Зинером [4] в 1951 году на основе предположения о сильном внутриатомном обмене между локализованным спином и нелокализованным электроном. Однако многие факты не находят объяснения в рамках этой теории [5].

Гуденаф сформулировал основные принципы теории сверхобмена –

специфического типа косвенного обменного взаимодействия. Он предположил, что ферромагнетизм обусловлен не только сильным двойным обменом, но и спецификой обменных взаимодействий в системе Ян-Теллеровских ионов Mn^{3+} . Орбитальная конфигурация $3d$ -электронов в случае снятия статических Ян-Теллеровских искажений определяется положением ядер ионов марганца. Поэтому, для того, чтобы взаимодействия $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ стали ферромагнитными, должна наблюдаться корреляция между электронной конфигурацией и колебательными модами ядра. Это соображение было разработано в квазистатической теории Гуденафа, основанной на виртуальном обмене электронами между ионами марганца. Теория предсказывает анизотропный характер их обменных взаимодействий.

Симметрия элементарной ячейки анион-дефицитных твердых растворов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\gamma}$ меняется в зависимости от концентрации вакансий кислорода. Соединения с $0 \leq \gamma \leq 0,13$ обладают ромбоэдрической (пространственная группа $R\bar{3}c$, $Z = 2$) элементарной ячейкой, в то время как с $\gamma \geq 0.2$ – тетрагональной (пространственная группа $I4/mcm$, $Z = 2$) [6].

Влияние вакансий кислорода на магнитные свойства Sr-замещенных манганитов можно проследить на рис. 2. Видно, что вакансии кислорода являются дополнительным параметром, который вносит значительный вклад в формирование магнитных свойств систем постоянного химического состава с переменной валентностью ионов марганца. Наличие вакансий кислорода в области с большим содержанием ионов Mn^{3+} ослабляет ферромагнитные свойства вместе с увеличением отношения концентраций ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [6].

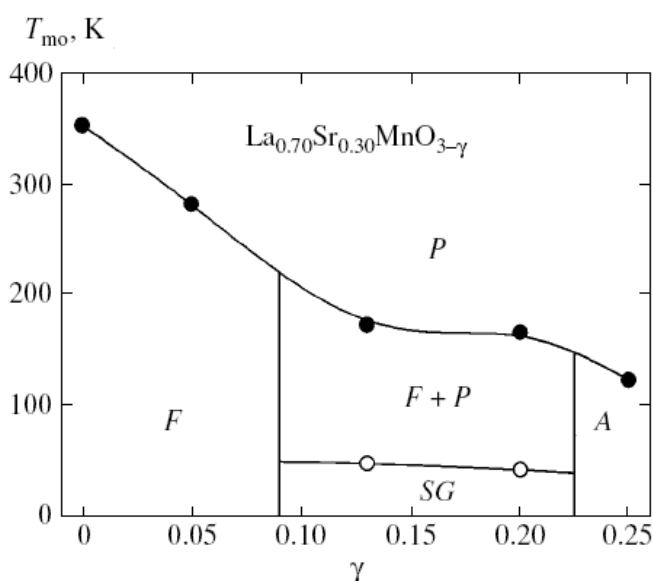


Рис. 2. Магнитная фазовая диаграмма для системы анион-дефицитных твердых растворов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\gamma}$: ● - температура перехода в парамагнитное состояние, ○ - температура замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров [6]. F – ферромагнетик, F+P – смешанное магнитное состояние из ферромагнитных кластеров в парамагнитной матрице, SG – спиновое стекло, A – антиферромагнетик, P – парамагнетик

Для стехиометрического твердого раствора $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ орбиталь-

ное упорядочение отсутствует, поэтому сверхобменное взаимодействие $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ являются положительными [6]. Появление вакансий кислорода изменяет этот знак, сверхобменное взаимодействие $Mn^{3+(5)}-O-Mn^{3+(5)}$ для пентаэдрической координации ионов марганца является антиферромагнитным.

Таким образом, анион-дефицитные образцы $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\gamma}$ $0 < \gamma \leq 0,5$ являются ферромагнетиками, с T_{mo} и M_s немного уменьшающимися с ростом γ . Для $\gamma > 0,5$ объем антиферромагнитной орбитально-разупорядоченной фазы, обусловленный взаимодействием $Mn^{3+(5)}-O-Mn^{3+(5)}$, начинает значительно возрастать, что приводит к уменьшению спонтанного магнитного момента. Конкуренентное взаимодействие между антиферромагнитно- и ферромагнитно-упорядоченными кластерами, вероятно приводит к состоянию кластерного спинового стекла с постепенно уменьшающейся температурой замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров. Ориентация магнитных моментов спинового стекла в области температур ниже T_f не имеет никакой пространственной периодичности. Оно меняется в пространстве случайным образом, подобно расположению атомов в стекле. В отличие от парамагнетиков, магнитные моменты флуктуируют во времени [6].

В данной работе методом нейтронной дифракции изучены кристаллическая и магнитная структуры порошковых образцов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\gamma}$ ($\gamma = 0, 0,15, 0,2$) с целью установления возможности применения теории сверхобменного взаимодействия для объяснения влияния вакансий кислорода на свойства исследуемых соединений.

1. Методика эксперимента

Образцы $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\gamma}$ ($\gamma = 0, 0.15, 0.2$) были синтезированы в Объединенном институте физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси (г. Минск). Стехиометрический твердый раствор $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ был получен по обычной керамической технологии, анион-дефицитные твердые растворы $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{2.8}$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{2.85}$ – методом тапотактических реакций [7].

Нейтронные порошковые дифрактограммы были измерены с помощью метода времени пролета на дифрактометре ДН-2, расположенном на импульсном реакторе ИБР-2 (ЛНФ ОИЯИ, Дубна).

При выборе температур измерения принималась во внимание магнитная фазовая диаграмма для системы анион-дефицитных твердых растворов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\gamma}$, представленная на рис. 2.

Согласно магнитной фазовой диаграмме (рис. 2) стехиометрический образец $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ является ферромагнетиком с температурой Кюри около 360 К. Поэтому измерения нейтронограмм от стехиометрического образца $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ проводили при температурах 420 К, 287 К и 10 К (рис. 3а). Анион-дефицитные твердые растворы $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{2.85}$ и

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$ являются спиновыми стеклами с температурой замерзания около 45 К (см. рис. 2). Нейтронный дифракционный эксперимент на этих образцах проводили при температурах от комнатной до 10 К (рис. 3б, 3в).

Дифрактограммы были обработаны методом Ритвельда с помощью программы FullProf, с использованием в качестве стартовой модели для расчета профиля нейтроннограмм рентгеноструктурных данных для соединений $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [8], $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$ [7] и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$ [6].

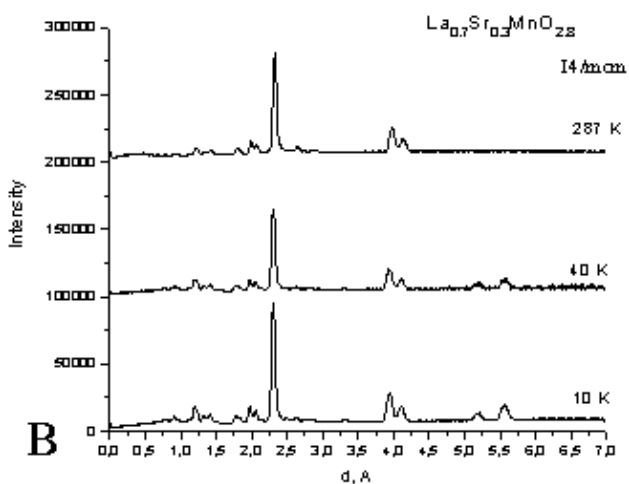
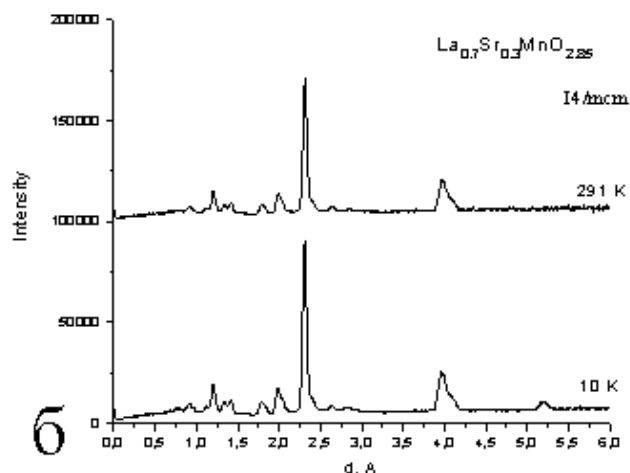
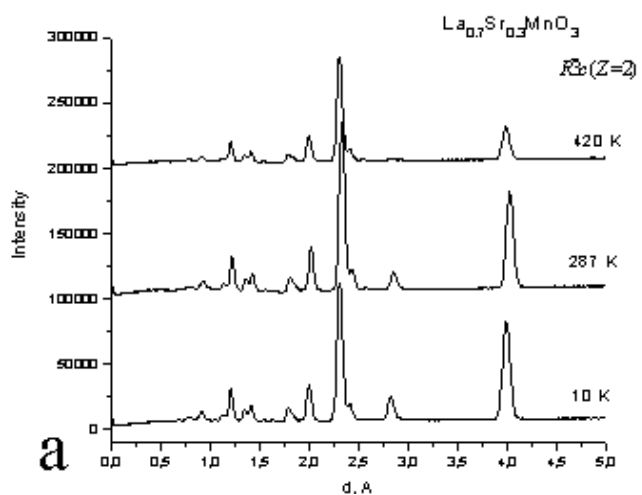


Рис. 3. Экспериментальные нейтронно - дифракционные спектры, полученные от образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$ (нормированные на ванадий)

2. Результаты и их обсуждение

Сравнивая нейтронно-дифракционные спектры, полученные от образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ в интервале температур от 10 К до 420 К, видим, что при температуре выше 360 К вклад в нейтронограмму дает только ядерное рассеяние. На нейтронограммах, измеренных при 287 К и 10 К (рис. 3а) наблюдается вклад магнитного рассеяния, что проявляется в изменении интенсивностей пиков в диапазоне межплоскостных расстояний от 2.5 до 4.5 Å и свидетельствует о ферромагнитном поведении соединения.

Согласно полученным уточненным данным по содержанию кислорода, формулу соединения можно записать как $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.97(4)}$. Это означает, что состав данного образца можно считать стехиометрическим. Соединение является ферромагнетиком при $T = 287$ К и $T = 10$ К.

Спонтанный атомный магнитный момент атома Mn имеет среднюю величину $M_s = 2,92(5)$ μ_B /форм. ед. при $T = 287$ К, при температуре $T = 10$ К $M_s = 3,53(6)$ μ_B /форм. ед. и направление [110]. Кристаллическая и магнитная структуры $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ представлены на рис. 4.

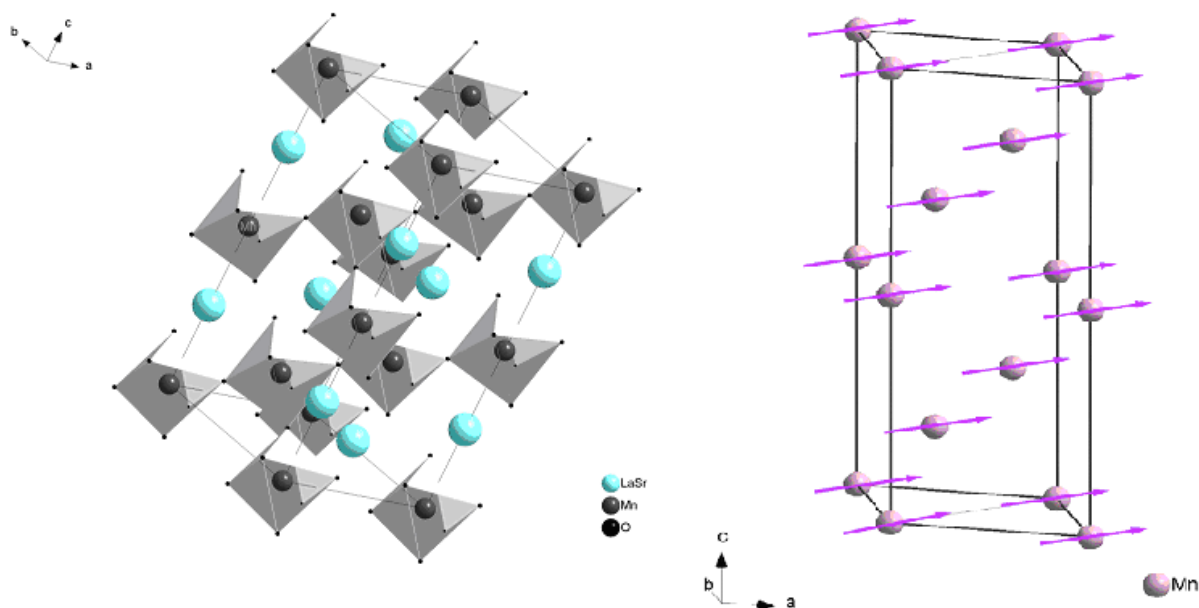


Рис. 4. Кристаллическая и магнитная структуры соединения $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Изучив нейтронограммы, полученные от образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$, видим что при температуре 290 К (рис. 3б) кроме пиков, относящихся к основной фазе, наблюдается дополнительный пик (примерно 2.6 Å). Этот пик принадлежит примеси MnO, которая образовалась при изготовлении образца. При температурах 40 К и 10 К появляются дополнительные пики в районе 5 - 6 Å, которые могут принадлежать примеси MnO. В противном случае данные соединения нельзя назвать спиновыми

стеклами, так как эти пики могут свидетельствовать о наличии дальнего магнитного порядка.

Уточнение содержания кислорода в образце $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$ показало, что формулу соединения можно записать окончательно в виде $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.87(2)}$.

Как уже отмечено выше, в данном образце содержится примесь MnO . Результаты обработки показали, что содержание MnO в образце составляет 1.9(2) %. Из данных о кристаллической и магнитной структуре MnO [9] можно заключить, что появление дополнительного пика при $T = 10$ К связано с магнитной структурой MnO . Таким образом, в исследуемом образце при $T = 10$ К для основной фазы дальний магнитный порядок не наблюдается.

Уточнение содержания кислорода в образце $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$ показало, что формулу соединения можно записать как $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.82(3)}$.

В данном образце также содержится примесь MnO в количестве 2.7(4) %. Присутствие MnO приводит к появлению дополнительного пика (в районе 5 \AA) при $T = 40$ К и $T = 10$ К. Но второй дополнительный пик (в районе 5.5 \AA) не принадлежит ни кристаллической, ни магнитной структуре MnO . Это свидетельствует о наличии антиферромагнитной фазы в образце при $T = 40$ К и $T = 10$ К. Спонтанный атомный магнитный момент атома Mn имеет среднее значение $M_s = 0,83(3) \mu_B/\text{форм. ед.}$ при $T = 40$ К, при $T = 10$ К атомный магнитный момент $M_s = 0,88(1) \mu_B/\text{форм. ед.}$ и направление $[111]$. Кристаллическая и магнитная структуры $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.8}$ представлены на рис. 5.

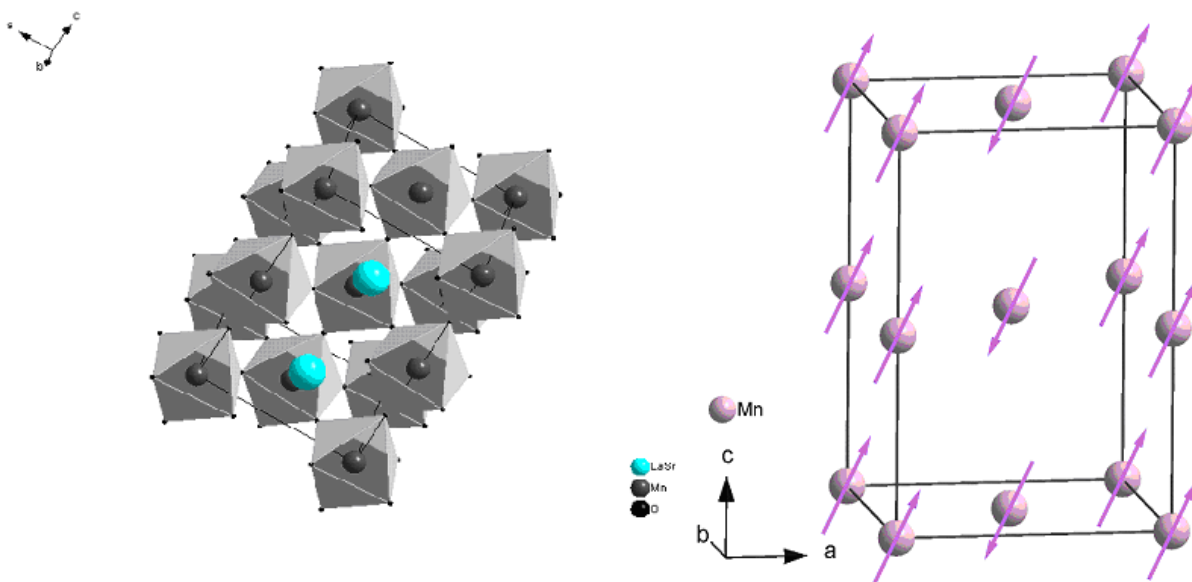


Рис. 5. Кристаллическая и магнитная структуры соединения $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.8}$

Результаты исследования кристаллической и магнитной структур соединений показывают, что с уменьшением содержания кислорода изменяется магнитное фазовое состояние манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\gamma}$. Анион-дефицитные твердые растворы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\gamma}$ испытывают ряд последовательных магнитных фазовых превращений в основном состоянии: от ферромагнетика через состояние подобное спиновому стеклу (отсутствует дальний магнитный порядок) к антиферромагнетику. Таким образом, предположение, что при отсутствии орбитального упорядочения уменьшение координации магнитного иона ведет к изменению знака косвенных сверхобменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$, не противоречит полученным результатам нейтронного эксперимента и может считаться приемлемым.

Заключение

В результате нейтронографического исследования лантан-стронциевых манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\gamma}$, ($\gamma = 0; 0,15; 0,2$) получены следующие результаты:

1. Методом нейтронной дифрактометрии изучена структура исследуемых соединений при различных температурах. Структурные фазовые переходы в не обнаружены.

2. Найдена магнитная структура исследуемых соединений.

а. Соединение $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ является ферромагнетиком при $T = 287$ К и $T = 10$ К. Значение спонтанного атомного магнитного момента при $T = 287$ К составляет $M_s = 2,92(5)$ $\mu_B/\text{форм. ед.}$, при $T = 10$ К атомный магнитный момент $M_s = 3,53(6)$ $\mu_B/\text{форм. ед.}$, направление $[110]$.

б. У соединения $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2,85}$ дальний магнитный порядок отсутствует.

с. Соединение $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2,8}$ является антиферромагнетиком при $T = 40$ К и $T = 10$ К. Значение спонтанного атомного магнитного момента при $T = 40$ К составляет $M_s = 0,83(3)$ $\mu_B/\text{форм. ед.}$, при $T = 10$ К атомный магнитный момент $M_s = 0,88(1)$ $\mu_B/\text{форм. ед.}$, направление $[111]$.

3. Полученные данные о магнитной структуре соединений свидетельствуют о правомерности применения теории, включающей положение о том, что в случае отсутствия орбитального упорядочения уменьшение координации магнитного иона ведет к изменению знака косвенных сверхобменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$.

Библиографический список

1. Абрамович А.И., Мичурин А.В. Колоссальное магнитосопротивление при комнатной температуре монокристалла $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ // ФТТ. - 2000. - Т. 42, № 11. - С. 2052 - 2054.
2. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // УФН. - 2001. - Т. 172, № 2. - С. 121 - 148.
3. Gupta A. Growth and giant magnetoresistance properties of La-deficient $\text{La}_x\text{MnO}_{3-x}$ ($0.67 \leq x \leq 1$) films // Appl. Phys. Lett. - 1995. - V. 67. - P. 3494 - 3496.
4. Zener C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure // Phys. Rev. - 1951. - V. 82. - P. 403 - 405.
5. Trukhanov S.V., Kasper N.V., Troyanchuk I.O., et. al. Magnetic State of Ba-Doped Manganites Depending on the Oxygen Vacancy Concentration // Phys. Stat. Sol.(b). - 2002. - V. 233. - P. 321 - 330.
6. Труханов С.В. Особенности магнитного состояния в системе $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ($0 \leq \gamma \leq 0.25$) // ЖЭТФ. - 2005. - Т. 127, № 1. - С. 107 - 119.
7. Труханов С.В., Бушинский М.В., Троянчук И.О., Шимчак Г. Магнитное упорядочение в анион-дефицитных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ // ЖЭТФ. - 2004. - Т. 126, № 4. - С. 876-886.
8. [8] Bindu R. Lokal distortion of MnO_6 octahedron in $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0.1-0.9$)// Eur. Phys. J. B. - 2004. - V. 37. - P. 321-327.
9. [9] <http://www.chemistry.ohio-state.edu/~mlufaso/spuds/radii.html>.