

Магнетизм манганита LiMn_2O_4 в структурно упорядоченном и разупорядоченном состояниях

© Ю.Г. Чукалкин¹, А.Е. Теплых¹, А.Н. Пирогов¹, Д.Г. Келлерман²

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: chukalkin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2010 г.)

Методами нейтронной и рентгеновской дифракций, а также магнитными методами изучены особенности кристаллической структуры и магнитное состояние стехиометрического литиевого манганита в структурно упорядоченном $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ и разупорядоченном $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta[\text{Mn}_{2-\delta}\text{Li}_\delta]\text{O}_4$ ($\delta = 1/6$) состояниях. Структурно разупорядоченное состояние манганита получено облучением флюенсом быстрых ($E_{\text{eff}} \geq 1 \text{ MeV}$) нейтронов $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ при температуре 340 К. Показано, что в исходном образце вблизи комнатной температуры возникает зарядовое упорядочение разновалентных ионов марганца, сопровождающееся орторомбическими искажениями кубической структуры шпинели, а при низких температурах реализуется дальний антиферромагнитный порядок с волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/c$ (0,0,0.44). Установлено, что структурное разупорядочение приводит к радикальным изменениям структурного и магнитного состояний LiMn_2O_4 . Разрушается зарядовое упорядочение, и структура остается кубической даже при 5 К. Антиферромагнитный тип порядка трансформируется в ферромагнитный с локальными спиновыми отклонениями в октаэдрической подрешетке из-за возникновения межподрешеточных обменных связей.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13394, шифр „Импульс“), при частичной поддержке программ фундаментальных исследований ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“ (проект № 09-T-2-1012 УрО РАН) и Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ (проекты № 09-П-2-1010, № 09-П-2-1005 УрО РАН), Госконтракта № 02.518.11.7119 и проекта РФФИ № 10-03-96053-р_урал_a.

1. Введение

Литиевый манганит LiMn_2O_4 и соединения на его основе активно исследуются последние 15–20 лет, поскольку являются перспективными катодными материалами для перезаряжаемых батарей. К настоящему времени в Интернете [1] содержится более 400 тысяч ссылок на работы, посвященные изучению различных электрохимических и физических характеристик, важных для применения литиевых манганитов. Стехиометрический манганит $\text{Li}^+[\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ является также и весьма интересным физическим объектом. При температурах выше комнатной он имеет кубическую структуру нормальной шпинели, в которой ионы одновалентного лития занимают тетраэдрические (A) позиции, а ионы трех- и четырехвалентного марганца локализованы исключительно в октаэдрических (B) позициях. При понижении температуры до $\sim 283 \text{ K}$ [2] возникает частичное зарядовое упорядочение ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} , сопровождающееся искажениями исходной кубической структуры в результате кооперативного эффекта Яна–Теллера (JT) для упорядоченных ионов трехвалентного марганца [3]. Это структурное превращение носит черты фазового перехода первого рода (гистерезис $\sim 20^\circ$ при нагреве и охлаждении [2]) и сильно ограничивает применение литиевого манганита в качестве катодного материала из-за резкого уменьшения количества циклов перезарядки батареи. Отметим, что нет единой точки зрения относи-

тельно кристаллической структуры низкотемпературной фазы манганита. Одни авторы считают ее орторомбической [2,3], другие — тетрагональной [4,5].

Литиевый манганит LiMn_2O_4 относится к геометрически фрустрированным антиферромагнетикам [6]. Основное магнитное состояние манганита сильно вырождено (как следствие фрустрированных обменных связей в октаэдрической подрешетке), и поэтому образование дальнего антиферромагнитного порядка затруднено. По-видимому, это обстоятельство является причиной противоречивых литературных данных о магнитном состоянии литиевого манганита; например, в [2,7] дальний антиферромагнитный порядок был обнаружен тогда как в [5,8,9] наблюдали сочетание дальнего и ближнего магнитных порядков, а в образце, исследованном в [10], имел место только ближний антиферромагнитный порядок. Можно полагать, что тип магнитного упорядочения в фрустрированных антиферромагнетиках определяется тонким балансом между обменными взаимодействиями в первой и последующих координационных сферах [5] и чрезвычайно сильно зависит от стехиометрии образца. Одним из возможных механизмов снятия вырождения основного магнитного состояния нормальной шпинели является понижение симметрии кристалла ниже кубической [11]. Поэтому следует предположить, что зарядовое упорядочение и сопутствующие структурные искажения в LiMn_2O_4 создают необходимые предпосылки для установления дальнего антиферромагнитного порядка

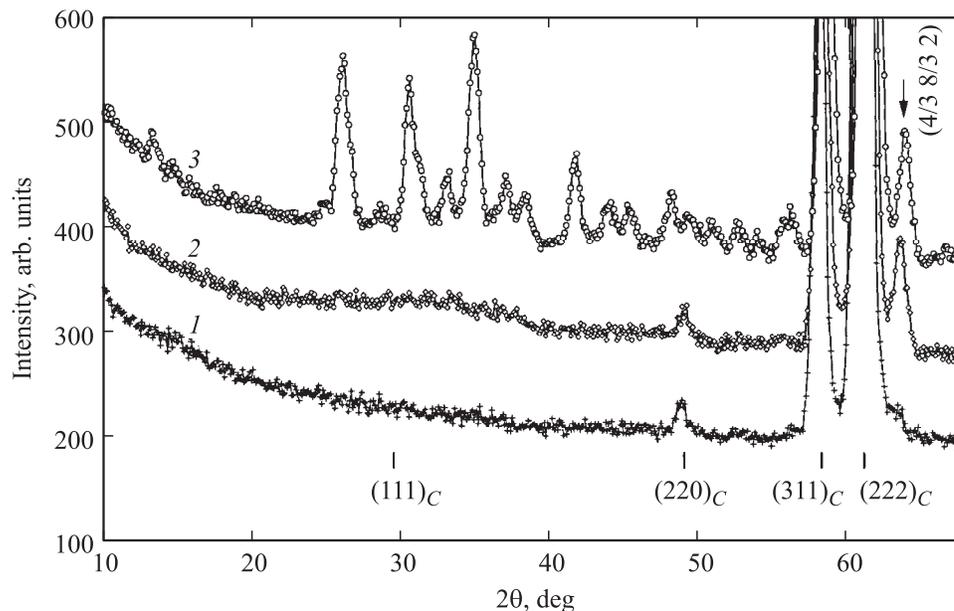


Рис. 1. Картины нейтронной дифракции ($\lambda = 2.432 \text{ \AA}$) на исходном образце LiMn_2O_4 , измеренные при 300 (1), 78 (2) и 4.2 К (3). Кривые сдвинуты по вертикали относительно друг друга для наглядности. Вертикальные штрихи — положения рефлексов кубической (C) шпинели.

(возникающего при охлаждении образца до 65 К [2]), так как они снимают вырождение спин-системы.

Цель настоящей работы состоит в изучении взаимосвязи между кристаллической и магнитной структурами в LiMn_2O_4 как в упорядоченном, так и в структурно разупорядоченном состоянии. В данном случае под структурным разупорядочением понимается перераспределение катионов лития и марганца по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям шпинельной решетки. Мы предполагаем, что такое разупорядочение подавит структурный переход, связанный с электронным упорядочением, и, возможно, приведет к ферромагнетизму. Наиболее эффективным способом разупорядочения оксидов со структурой шпинели является облучение быстрыми нейтронами [12].

2. Образцы и методики

Синтез стехиометрического LiMn_2O_4 был проведен методом твердофазных реакций в две стадии: в вакууме в течение 10 h на воздухе в течение 10 h при 700°C . Исходными реагентами служили карбонат лития Li_2CO_3 , оксид марганца (III) Mn_2O_3 и оксид марганца (IV) MnO_2 . Последующая структурная аттестация показала, что синтезированный образец является однофазным. Для получения разупорядоченного состояния образцы облучали флюенсом быстрых ($E_{\text{eff}} \geq 1 \text{ MeV}$) нейтронов $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ при температуре не выше 340 К в герметичных алюминиевых ампулах в водной полости исследовательского ядерного реактора ИВВ-2М. Дифракционные исследования образцов до и после облучения были выполнены на нейтронных дифрактомет-

рах Д2 (длина волны $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$) и Д3 ($\lambda = 2.432 \text{ \AA}$) реактора ИВВ-2М (г. Заречный) в интервале температур 4.2–300 К и на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 при комнатной температуре с использованием CuK_α -излучения. Уточнение структурных параметров выполнялось методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программного пакета „Fullprof“ [13]. Магнитные свойства образцов измерялись на вибрационном магнитометре в интервале температур 5–300 К в магнитных полях до 20 kOe.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Исходный образец. Анализ наших дифракционных данных показал, что синтезированный образец при 300 К имеет структуру кубической шпинели с периодом кристаллической решетки $a = 8.2422(3) \text{ \AA}$ и описывается в рамках пространственной группы $Fd\bar{3}m$. Ионы лития локализованы в $(8a)$ -позициях, ионы марганца — в $(16d)$ -, а ионы кислорода — в $(32e)$ -позициях. Коэффициенты заполнения позиций и соотношение между катионами и анионами в пределах экспериментальной погрешности ($\sim 2\%$) соответствуют стехиометрическому составу. Координатный параметр ионов кислорода в $(32e)$ -позициях (так называемый кислородный параметр) $x_{(32e)} = 0.2626(3)$. Эти структурные характеристики близки к приведенным в [2,3,7] для высококачественных образцов стехиометрического состава.

На рис. 1 в качестве примера приведены фрагменты картин нейтронной дифракции для LiMn_2O_4 , измеренных при различных температурах. На нейтронограмме

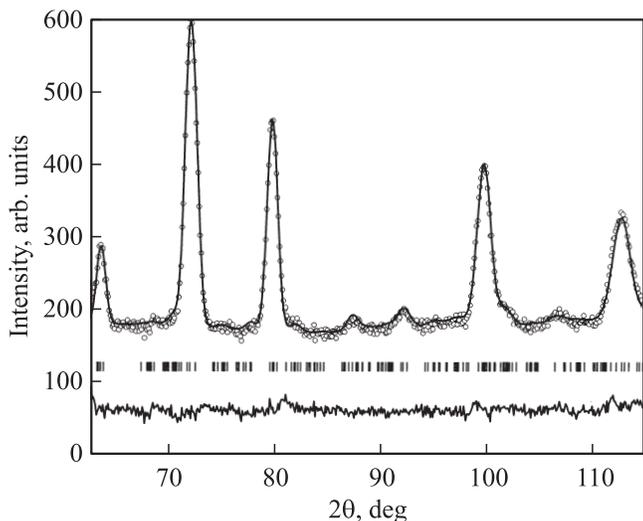


Рис. 2. Фрагмент картины нейтронной дифракции ($\lambda = 2.432 \text{ \AA}$) на исходном образце LiMn_2O_4 при 78 К. Точки — эксперимент, огибающая линия — расчет для орторомбической структуры, вертикальные штрихи — положения брэгговских рефлексов, нижняя ломаная линия — разность (эксперимент минус расчет).

при 300 К (кривая 1) присутствуют только ядерные рефлексы, характерные для кубической шпинельной фазы. Рефлекс (111) отсутствует, так как для него выполняются условия случайного погасания, связанного с разными знаками амплитуд когерентного рассеяния нейтронов ядрами катионов и аниона. Охлаждение образца ниже комнатной температуры приводит к появлению на дифракционной картине ряда сверхструктурных (относительно кубической шпинели) рефлексов. Наиболее интенсивный из них — $(4/3 \ 8/3 \ 2)$ — отчетливо виден на нейтронограмме при 78 К (кривая 2). На основе анализа различных вариантов структур для низкотемпературной фазы LiMn_2O_4 нами был сделан выбор в пользу орторомбической структуры (пространственная группа $Fddd$) с периодами решетки $a = 24.663(4) \text{ \AA}$, $b = 24.891(7) \text{ \AA}$, $c = 8.271(3) \text{ \AA}$. Расчет на основе этой модели, как видно из рис. 2, не плохо описывает наблюдаемую при 78 К дифракционную картину (фактор достоверности $R_b = 4.3\%$). Полученные нами при расчетах координатные параметры ионов близки к приведенным в работе [3].

Диффузный размытый максимум, наблюдаемый выше температуры Нееля ($T_N = 65 \text{ К}$ [2]), трансформируется в серию острых рефлексов при понижении температуры до 4.2 К, что указывает на возникновение дальнего антиферромагнитного порядка (кривые 2 и 3 на рис. 1). Такие же дифракционные картины в магнитоупорядоченном состоянии LiMn_2O_4 были получены и в работах [2,7]. В [7] показано, что в данном случае антиферромагнитная структура является несоизмеримой и может быть описана волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/c (0,0,0.44)$ относительно орторомбической кристаллической ячейки. К аналогичным выводам пришли и мы.

Есть основания предполагать, что существует тесная связь между характером зарядового упорядочения и возникновением дальнего антиферромагнитного порядка. Так как зарядовое упорядочение прямо связано с кооперативным упорядочением искаженных в результате JT-эффекта октаэдров Mn^{3+}O_6 и практически неискаженных Mn^{4+}O_6 , то, по мнению авторов [2], для количественной оценки зарядового упорядочения можно использовать отношение интенсивностей сверхструктурного $(4/3 \ 8/3 \ 2)$ и структурного (400) рефлексов. Для нашего образца LiMn_2O_4 отношение пиковых интенсивностей указанных рефлексов равно 0.25. Для образцов, исследованных в работах [2] и [3], это отношение составляет 0.345 и 0.28 соответственно. Напомним, что именно в этих образцах наблюдался, как и в нашем случае, дальний антиферромагнитный порядок в области низких температур. В противоположность этому авторы работы [10] не нашли признаков зарядового упорядочения в исследованном ими образце LiMn_2O_4 и при низких температурах обнаружили только ближний антиферромагнитный порядок. Таким образом, зарядовое упорядочение в LiMn_2O_4 , возникающее вблизи комнатной температуры, фактически определяет тип низкотемпературного антиферромагнитного упорядочения.

3.2. Облученный образец. На рис. 3 в качестве примера приведены фрагменты рентгенограмм исходного и облученного образцов LiMn_2O_4 . Увеличение фоновой интенсивности для облученного образца обусловлено его остаточной радиоактивностью. Из рис. 3 видно, что в облученном образце наряду с кубической фазой содержится и тетрагональная шпинельная фаза (пространственная группа $I4_1/amd$) с периодами решетки $a = 5.754(1) \text{ \AA}$, $c = 9.461(1) \text{ \AA}$ и $c/a = 1.644$. Ее доля (массовая) согласно рентгенодифракционным данным составляет 25(4)%, а в соответствии с нейтронодифракционными данными — 7(1)%. Так как рентгеновское $\text{CuK}\alpha$ -излучение проникает неглубоко от поверхности образца (несколько микрон), а нейтроны проходят в

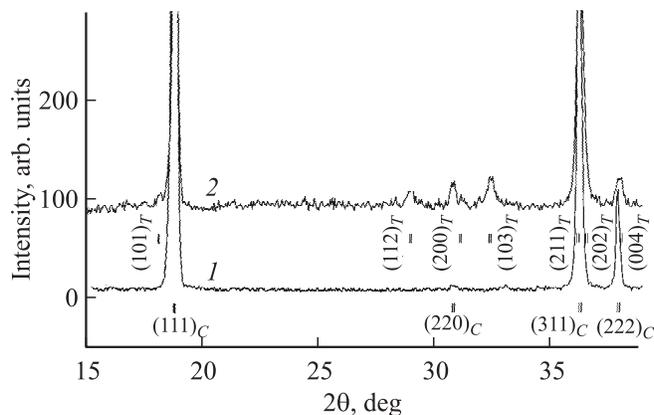


Рис. 3. Фрагменты картин рентгеновской дифракции на исходном (1) и облученном (2) образцах LiMn_2O_4 при 300 К. Вертикальные штрихи — положения рефлексов кубической (C) и тетрагональной (T) фаз.

его объем, то изложенный факт заставляет предположить, что образование тетрагональной фазы происходит преимущественно на поверхности порошинок образца. Количественный анализ дифракционных данных показал, что образующаяся при облучении тетрагональная фаза близка к известному соединению Mn_3O_4 . Ее образование, по-видимому, связано с ядрами „выгоранием“ лития под воздействием сопутствующих тепловых нейтронов при облучении в реакторе. Естественная смесь изотопов лития, использованная для синтеза исследуемого образца, содержала 7.42% [14] изотопа Li^6 , сильно поглощающего тепловые нейтроны. В результате ядерной реакции $\text{Li}^6(n, \alpha)\text{H}^3$ (сечение реакции $\sigma_a = 945 \text{ barn}$ [14]) образуется α -частица и изотоп водорода тритий. Учитывая, что поток тепловых нейтронов в облучательной водной полости реактора ИВВ-2М примерно в 2.5 раза превышает поток быстрых нейтронов, нетрудно оценить, что при облучении „выгорает“ $\sim 40\%$ ядер Li^6 или $\sim 3\%$ общего числа ядер лития. Можно полагать, что из-за эффектов самоэкранировки [14] „выгорание“ лития происходит преимущественно вблизи поверхности образца. Так как при обычных условиях (без облучения) исследуемый образец не претерпевает каких-либо структурных изменений при температуре 340 К (температура облучения в реакторе), то конкретный механизм образования Mn_3O_4 при облучении относится, скорее всего, к компетенции радиохимии. Мы же рассмотрим структурное и магнитное состояния основной шпинельной фазы LiMn_2O_4 .

Согласно нашим дифракционным данным, кубическая шпинельная фаза в облученном образце имеет следующие структурные параметры: $a = 8.2114(3) \text{ \AA}$, $x_{(32e)} = 0.2630(1)$, распределение катионов по тетра- и октаэдрическим позициям — $\text{Mn}_{0.33(3)}\text{Li}_{0.67(3)}[\text{Mn}_{1.67(3)}\text{Li}_{0.33(3)}]$. Химический состав шпинельной фазы (соотношение между катионами и анионами) в пределах экспериментальной погрешности ($\sim 3\%$) не изменяется при облучении. Облучение приводит к заметному перераспределению катионов по неэквивалентным позициям в кристаллической решетке. Примерно 1/6 часть ионов марганца перемещается в нетипичные для них А-позиции в структуре шпинели, а соответствующее количество катионов лития в В-позиции. При этом периоды кристаллической кубической решетки и координаты ионов кислорода претерпевают относительно небольшие изменения. Такой результат был несколько неожиданным, поскольку нейтронное облучение приводит обычно к статистическому (т.е. в соответствии с концентрацией тетра- и октапозиций) перераспределению катионов [12]. Иными словами, в А-позиции при облучении должно было бы переместиться 1/3 ионов марганца. Фактически перемещается в 2 раза меньше. Этот факт вынуждает предположить, что при облучении в тетраэдрические позиции перемещаются только ионы четырехвалентного марганца Mn^{4+} . Действительно, ионы трехвалентного марганца обладают ярко выраженной склонностью к локализации в октаэдрических позициях, и поэтому в природе не существует, по-

видимому, соединений шпинельного типа, содержащих Mn^{3+} в тетраэдрических позициях [15]. С аналогичным случаем мы сталкивались на примере ионов трехвалентного хрома при облучении хромовых шпинелей [16]. Катионы Cr^{3+} также обладают ярко выраженной склонностью к локализации в октаэдрических позициях и не локализуются в тетраэдрических позициях шпинельной решетки даже при нейтронном облучении [16].

Наблюдаемое при облучении перераспределение катионов приводит к радикальному изменению структурного и магнитного состояний LiMn_2O_4 . Разрушается зарядовое упорядочение, существующее в исходном образце, и структура остается кубической даже при 5 К. Рефлекс $(4/3 \ 8/3 \ 2)$, как видно из рис. 4, отсутствует на нейтронограммах облученного образца, измеренных при низких температурах.

Разрушается и низкотемпературное антиферромагнитное упорядочение. Как видно из рис. 4, на нейтронограмме при 5 К присутствуют в основном рефлекссы, характерные для кристаллических структур кубической и тетрагональной фаз. Количественный анализ интенсивностей рефлекссов основной фазы LiMn_2O_4 показал, что при температурах ниже 80 К имеют место магнитные вклады в ядерные рефлекссы, характерные для ферримагнитного упорядочения ионов марганца (волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = 0$). Температура Кюри T_C структурно разупорядоченного LiMn_2O_4 , определенная нами как точка исчезновения магнитного вклада в рефлекс $(111)_C$ (вставка на рис. 4), составила 80(1) К.

На вставке к рис. 4 приведена также температурная зависимость рефлекса $(101)_T$ для Mn_3O_4 , имеющего наибольший магнитный вклад. Температура Кюри Mn_3O_4 , как видно из рисунка, составляет ~ 50 К, что несколько выше значений 42–46 К, приводимых в литературе [17]. Обратим внимание, что на нейтронограмме полученной при 5 К отчетливо виден магнитный рефлекс $(110)_T$, систематически погашенный для пространственной группы $I4_1/amd$, которая характерна для кристаллической структуры Mn_3O_4 . Его появление обусловлено возникновением неколлинеарной магнитной структуры типа Яффета–Киттеля [15,17] как результат конкуренции меж- и внутриподрешеточного обмена в Mn_3O_4 .

Для LiMn_2O_4 намагнитченности тетраэдрической и октаэдрической подрешеток, определенные из нейтронографических данных при 5 К, равны $m_A = 1.0(1) \mu_B$ и $m_B = 2.0(1) \mu_B$ соответственно. Намагнитченность тетраэдрической подрешетки практически совпадает с расчетной величиной $m_A^{\text{calc}} = 0.99 \mu_B$ для экспериментально определенного коэффициента заполнения тетраэдрических позиций ионами Mn^{4+} , равного 0.33. Намагнитченность октаэдрической подрешетки $m_B = 2.0(1) \mu_B$ в 3 раза меньше расчетной величины при коллинеарном упорядочении магнитных моментов ионов $m_B^{\text{calc}} = 6.01 \mu_B$ для экспериментально определенного распределения катионов. Напомним, что спиновый магнитный момент иона Mn^{4+} равен $3 \mu_B$, а иона Mn^{3+} — $4 \mu_B$.

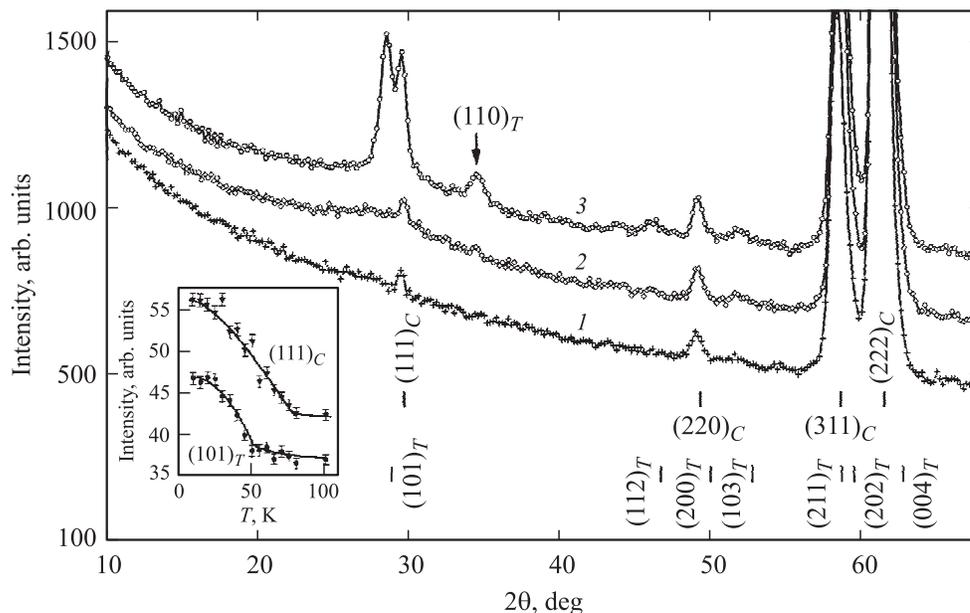


Рис. 4. Картины нейтронной дифракции ($\lambda = 2.432 \text{ \AA}$) на облученном образце при 300 (1), 90 (2) и 5 К (3). Кривые сдвинуты по вертикали относительно друг друга для наглядности. Вертикальные штрихи — положения рефлексов кубической (C) и тетрагональной (T) фаз. На вставке приведены температурные зависимости пиковой интенсивности рефлексов (111)_C кубической и (101)_T тетрагональной фаз.

Обратимся теперь к результатам магнитных измерений. На рис. 5 приведены низкотемпературные кривые намагничивания исходного и облученного образцов. Для исходного упорядоченного образца зависимость удельной (на формульную единицу) намагниченности M от величины внешнего магнитного поля H представляет собой прямую линию, характерную для намагничивания антиферромагнетиков в не очень больших магнитных полях. Магнитная восприимчивость χ не зависит от величины поля и равна $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ emu}/(\text{g} \cdot \text{Oe})$. Структурное разупорядочение приводит к радикальному изменению кривой намагничивания: значительно возрастает намагниченность и зависимость $M = f(H)$ становится существенно нелинейной в области магнитных полей до $\sim 5 \text{ kOe}$ (кривая 2 на рис. 5). Спонтанная удельная намагниченность $\text{LiMn}_2\text{O}_4 (M_{SM})$, полученная путем экстраполяции высокополевых данных на нулевое поле, составила $0.90(5) \mu_B/\text{f.u.}$ При определении этой величины мы вычли из общей намагниченности образца намагниченность примесной фазы Mn_3O_4 , взятую из [15], с учетом того, что ее доля составляет 7%. Величина M_{SM} , полученная из магнитных измерений, в пределах экспериментальных погрешностей совпадает с величиной намагниченности, рассчитанной из данных дифракции нейтронов как $M_N = m_B - m_A$ и равной $1.0 \mu_B$. Отметим, что экспериментально определенные величины намагниченности существенно ниже расчетной величины $M^{\text{calc}} = 5.02 \mu_B$, ожидаемой при коллинеарном ферримагнитном упорядочении магнитных моментов ионов для экспериментально определенного распределения катионов. Обращает на себя внимание сильная магнитная ненасыщаемость облученного образца (кривая 2 на рис. 5) в полях $> 5 \text{ kOe}$ (восприимчивость парапроцесса равна $6.1 \cdot 10^{-4} \text{ emu}/(\text{g} \cdot \text{Oe})$), характерная для неколлинеарных магнитных структур [15].

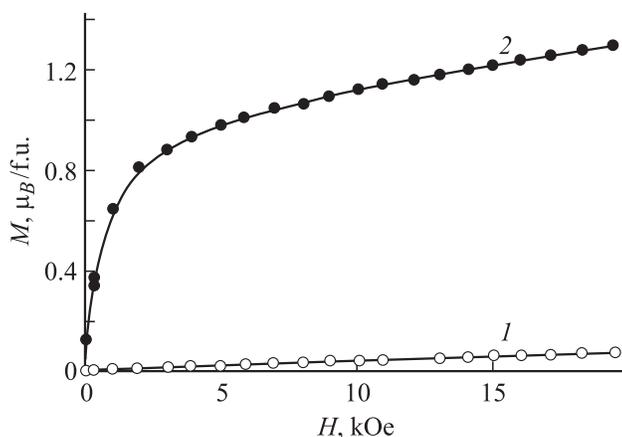


Рис. 5. Изотермы ($T = 5 \text{ K}$) намагничивания исходного (1) и облученного (2) образцов LiMn_2O_4 . Линии проведены для наглядности.

На рис. 6 приведены температурные зависимости удельной намагниченности облученного образца, измеренные в различных магнитных полях. Вид кривых сильно зависит от величины приложенного магнитного поля. На зависимости $M = f(T)$, измеренной в слабом магнитном поле (вставка на рис. 6), отчетливо выявляется излом, обусловленный наличием двух (Mn_3O_4 и LiMn_2O_4) магнитных фаз с различающимися темпе-

ратурными зависимостями удельной намагниченности. Вид кривых сильно зависит от величины приложенного магнитного поля. На зависимости $M = f(T)$, измеренной в слабом магнитном поле (вставка на рис. 6), отчетливо выявляется излом, обусловленный наличием двух (Mn_3O_4 и LiMn_2O_4) магнитных фаз с различающимися темпе-

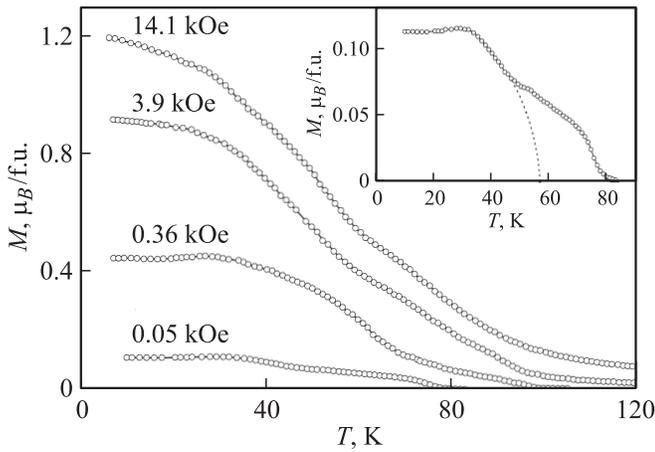


Рис. 6. Температурные зависимости удельной намагниченности облученного образца, измеренные в различных магнитных полях. На вставке — температурная зависимость намагниченности, измеренная в поле 0.05 кОе, в увеличенном виде.

ратурами Кюри. Увеличение магнитного поля приводит к размытию этой аномалии. Температура Кюри разупорядоченного LiMn_2O_4 , определенная путем построения графиков Белова–Аррота, равна 79(1) К, т.е. практически совпадает с величиной 80(1) К, полученной из дифракции нейтронов.

В исходном структурно упорядоченном состоянии LiMn_2O_4 магнитоактивные ионы Mn^{4+} и Mn^{3+} , как уже отмечалось, содержатся только в октаэдрической подрешетке. Как следствие между ближайшими ионами марганца существуют три различающихся типа внутриподрешеточных $\sim 90^\circ$ косвенных обменных взаимодействий: $\text{Mn}^{3+}(\text{B})\text{--O}^2\text{--Mn}^{3+}(\text{B})$, $\text{Mn}^{3+}(\text{B})\text{--O}^2\text{--Mn}^{4+}(\text{B})$ и $\text{Mn}^{4+}(\text{B})\text{--O}^2\text{--Mn}^{4+}(\text{B})$. Два первых обменных взаимодействия отрицательны, а третье положительно [15]. Такой набор обменных взаимодействий в сочетании с зарядовым упорядочением и приводит, по-видимому, к сложному антиферромагнитному упорядочению в исходном LiMn_2O_4 . Появление ионов Mn^{4+} в тетраэдрической подрешетке в результате структурного разупорядочения приводит к возникновению сильных межподрешеточных обменных взаимодействий $\text{Mn}^{4+}(\text{A})\text{--O}^2\text{--Mn}^{4+}(\text{B})$ и $\text{Mn}^{4+}(\text{A})\text{--O}^2\text{--Mn}^{3+}(\text{B})$ с углом связи 120.7° . Эффективный межподрешеточный обмен, обусловленный этими взаимодействиями, является отрицательным, так как приводит, как следует из эксперимента, к антипараллельной ориентации z -проекции спиновых магнитных моментов A - и B -подрешеток. Этот обмен сопоставим по величине с эффективным внутриподрешеточным $B\text{--}B$ -обменом, так как, согласно нашим измерениям, температуры Нееля ($T_N = 65$ К [2]) и Кюри ($T_C = 80$ К) близки в структурно упорядоченном и разупорядоченном состояниях соответственно. В такой ситуации велика вероятность возникновения в структурно разупорядоченном образце неколлинеарных спиновых конфигураций преимущественно в B -подрешетке как следствие конкуренции отрицательных $A\text{--}B$ - и $B\text{--}B$ -обменных взаи-

модействий. Внутриподрешеточное $A\text{--}A$ -взаимодействие в оксидах со структурой шпинели, как правило, мало [15] и его можно не учитывать. Действительно, такие экспериментальные факты как отсутствие магнитного насыщения в больших магнитных полях, заниженные значения результирующего магнитного момента и магнитного момента B -подрешетки по сравнению с расчетом для коллинеарных спиновых конфигураций при данном распределении катионов указывают на то, что реализующееся в структурно разупорядоченном образце ферромагнитное упорядочение является неколлинеарным. Вместе с тем на низкотемпературной картине нейтронной дифракции каких-либо когерентных эффектов, обусловленных упорядочением поперечных компонент спинов, не наблюдается (кривая 3 на рис. 4). Учитывая статистический характер распределения диамагнитных ионов лития и магнитоактивных ионов марганца в A -подрешетке, логично предположить, что отклонения от коллинеарной магнитной структуры в B -подрешетке носят характер локальных спиновых отклонений, где угол отклонения от оси z изменяется от иона к иону марганца в зависимости от числа ближайших магнитоактивных соседей в A -подрешетке.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что структурные особенности LiMn_2O_4 определяют его магнитное состояние. Зарядовое упорядочение, сопровождающееся орторомбическими искажениями кристаллической структуры, фактически является ответственным за возникновение дальнего антиферромагнитного порядка в исходном манганите. Появление ионов марганца в тетраэдрической подрешетке LiMn_2O_4 в результате структурного разупорядочения приводит к возникновению сильных межподрешеточных обменных взаимодействий. Как следствие, антиферромагнитное упорядочение ($\mathbf{k} = 2\pi/c(0, 0, 0.44)$, $T_N = 65$ К) трансформируется в ферромагнитное ($\mathbf{k} = 0$, $T_C = 80$ К) с локальными спиновыми отклонениями в октаэдрической подрешетке.

Авторы благодарят Ю.А. Дорофеева и И.Ф. Бергера за помощь в эксперименте.

Список литературы

- [1] [http://www.google.ru/LiMn\[2\]O\[4\]](http://www.google.ru/LiMn[2]O[4])
- [2] I. Tomeno, Y. Kasuya, Y. Tsunoda. Phys. Rev. B **64**, 094 422 (2001).
- [3] J. Rodriguez-Carvajal, G. Rouse, S. Masquelier, M. Hervieu. Phys. Rev. Lett. **81**, 4660 (1998).
- [4] H. Hayakawa, T. Takada, H. Enoki, E. Akiba. J. Mater. Sci. Lett. **17**, 811 (1998).
- [5] A.S. Wills, N.P. Raju, J.E. Greedan. Chem. Mater. **11**, 1510 (1999).
- [6] P.W. Anderson. Phys. Rev. **102**, 1008, (1956).
- [7] J. Rodriguez-Carvajal. Mater. Sci. Forum **378–381**, 268 (2001).

- [8] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, P. Scardi, M. Leoni, V. Baron, H. Berg. *J. Appl. Cryst.* **32**, 1186 (1999).
- [9] J.E. Greedan, C.R. Wiebe, A.S. Wills, J.R. Stewart. *Phys. Rev. B* **65**, 184 424 (2002).
- [10] Y. Oohara, J. Sugiyama, M. Kontani. *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 242 (1999).
- [11] В.Г. Вологин. *ФТТ* **29**, 2323 (1987).
- [12] B.N. Goshchitskii, V.E. Arkhipov, Yu.G. Chukalkin. *Sov. Sci. Rev. A. Phys.* **8**, 519 (1987).
- [13] <http://www-llb.ccea.fr/fullweb/powder.htm>.
- [14] А.И. Алиев, В.И. Дрынкин, Д.И. Лейпунская, В.А. Касаткин. *Ядерно-физические константы для нейтронного активационного анализа. Справочник. Атомиздат, М. (1969).* 326 с.
- [15] С. Крупичка. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Мир, М. (1976).* Т. 1. 353 с.
- [16] Yu.G. Chukalkin, V.V. Petrov, V.R. Shtirts, B.N. Goshchitskii. *Phys. Status Solidi A* **92**, 347 (1985).
- [17] A. Oleś, F. Kajzar, M. Kucab, W. Sicora. *Magnetic structures determined by neutron diffraction. Państwowe wydawnictwo Naukowe, Warszawa–Krakow (1976).* 727 p.