

Магнитная структура кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ с упорядоченными кислородными вакансиями

© С.Ф. Дубинин, Н.Н. Лошкарева, С.Г. Теплоухов, А.В. Королев, Э.А. Нейфельд, В.Е. Архипов, В.Д. Пархоменко, Ю.П. Сухоруков, А.М. Балбашов*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

* Московский энергетический институт,

117935 Москва, Россия

E-mail: dubinin@uraltc.ru

(Поступила в Редакцию 20 июня 2005 г.

В окончательной редакции 7 октября 2005 г.)

Магнитное состояние кристалла с упорядоченными кислородными вакансиями — $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.25$, в этом случае число ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} в манганите одинаково) изучалось методом дифракции нейтронов. Эффект магнитного рассеяния в кристалле $\text{CaMnO}_{2.75}$ определяется в основном состоянии волновым вектором $(1/2, 1/2, 1/2)2\pi/a_c$ (G -тип АФМ порядка). Дальний магнитный порядок в кристалле исчезает при $T_N = 116$ К, однако ближний порядок сохраняется до 240 К. Показано, то нестабильность G -типа структуры в интервале $60 \text{ К} < T < T_N$ во многом обусловлена образованием в объеме кристалла C' -АФМ фазы. Для C' -АФМ фазы характерно существование цепочек с ферромагнитным Mn^{3+} - Mn^{4+} -взаимодействием. Сопоставление нейтронных данных с данными магнитных измерений и электросопротивления свидетельствует о том, что обнаруженные особенности спин-системы кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ являются прямым следствием конкуренции ферромагнитного двойного обмена Mn^{3+} - Mn^{4+} и антиферромагнитного сверхобмена между ионами марганца.

Работа выполнена при финансовой поддержке МПНИТ РФ (контракт № 40.012.1.1.1150), Программы ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры веществ и фундаментальных свойств материи“, гранта президента РФ № НШ-639.2003.2 для поддержки ведущих научных школ РФ и РФФИ (грант № 05-02-16303).

PACS: 75.30.-m, 75.50.Dd, 61.12.Ld

Известно (см., например, [1]), что параметры антиферромагнитного упорядочения соединений $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ зависят от концентрации кислородных вакансий. Это обстоятельство связывается обычно с тем, что по мере увеличения параметра δ изменяются зарядовое состояние и соответственно соотношение обменных взаимодействий в данном классе магнитных полупроводников. В самом деле, начиная от стехиометрического перовскита $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ (температура Нееля $T_N = 125$ К), создание одной анионной вакансии вызывает восстановление 2Mn^{4+} до 2Mn^{3+} и одновременно два Mn^{4+}O_6 -октаэдра трансформируются в две Mn^{3+}O_5 -пирамиды, внутри которых ион Mn^{3+} не является ян-теллеровским. В сильно дефектном манганите $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_{2.5}^{2-}$ температура Нееля составляет 350 К [2]. Отметим некоторые характеристики CaMnO_3 , являющиеся следствием его электронного легирования.

Структура манганита стехиометрического состава очень слабо отличается от идеального перовскитного куба с параметром решетки $a_c = 3.725 \text{ \AA}$ [3,4]. Наиболее подробно вопросы, связанные с упорядочением кислородных вакансий в поликристаллах $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, разобраны в [3]. В этой работе методом порошковой электронной дифракции было показано, что сверхструктуры вакансий формируются в окрестности величин $\delta = 0.2, 0.25$ и 0.333 . Позднее методом дифракции тепловых нейтронов в [5] было обнаружено, что эффекты упорядочения вакансий имеют место и в поликристал-

лическом манганите с относительно низким уровнем электронного легирования $\delta = 0.11$.

В нашей работе [6] с помощью дифракции нейтронов впервые было исследовано структурное состояние массивного кристалла пероскита $\text{CaMnO}_{2.762}$ в области температур 300–840 К. Обнаружено, что кислородные вакансии в кристалле упорядочиваются в рамках двух типов сверхструктур. Наибольший объем в оксиде ($\sim 75\%$) занят фазой с относительным числом вакансий $\delta = 0.25$, остальной объем относится к сверхструктуре с меньшим содержанием вакансий ($\delta = 0.2$).

В настоящей работе основное внимание уделено исследованию магнитного состояния кристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с величиной параметра δ , очень близкой к 0.25. В этом случае число ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} в манганите одинаково, а следовательно, эффекты двойного обмена должны оказывать максимальное влияние на устройство спин-системы дефектного манганита.

Монокристаллы $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ($\delta \cong 0.25$) были выращены в Московском энергетическом институте методом зонной плавки в печи типа URN-2-ZM. Необходимые для выращивания кристаллов поликристаллические образцы были приготовлены твердофазной реакцией из стехиометрических количеств соединений CaCO_3 и Mn_3O_4 . Первичный синтез был выполнен при температуре 1100°C в течение 10 часов. Полученная керамика была перетерта, просеяна и спрессована в цилиндрический стержень. Окончательный отжиг проводился при 1250°C

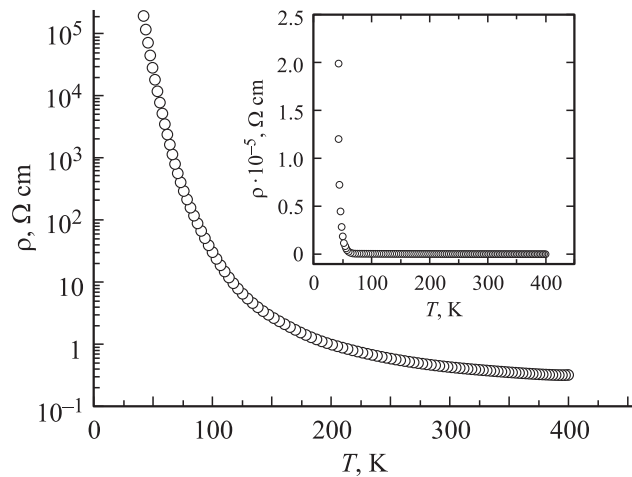


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$, $\rho \parallel [001]$.

в течение 10 часов. Рост монокристаллов осуществлялся со скоростью 9.5 mm/h при температуре в печи 1000°C. После роста кристаллы отжигались при 1000°C три часа и затем медленно охлаждались до комнатной температуры. Кристаллы имели цилиндрическую форму. При этом ось цилиндра образцов соответствовала приблизительно кристаллографическому направлению $[001]$ в репере перовскитного куба.

Выбор кристалла марганита для проведения экспериментов осуществлялся на основании анализа его физических свойств чувствительных к содержанию кислорода. В этом плане представляют интерес температурные зависимости электросопротивления полученных образцов. На рис. 1 показана кривая $\rho(T)$ исследованного кристалла, а на вставке к рис. 1 — та же кривая в координатах, используемых в работе [1]. Резкий рост $\rho(T)$ марганита с параметром $\delta = 0.25$ из [1] и нашего кристалла при охлаждении начинается при одинаковой температуре, что может свидетельствовать об одинаковом составе образцов. Сопротивление кристалла меняется на 6 порядков при охлаждении. Энергия активации сопротивления составляет $E_a = 55$ meV. Другим независимым тестом идентификации состава этого кристалла являются результаты нейтронной дифракции.

Схемы картин рассеяния нейтронов нашего кристалла указаны на плоскостях (110) и (001) обратной кубической решетки на рис. 2, *a, b*. Суперструктуре вакансий в кристалле $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с уровнем $\delta = 0.25$ отвечают параметры [6]

$$b = 2a_c, \quad a = c = a_c \cdot \sqrt{2}. \quad (1)$$

Точность определения типа суперструктуры методом нейтронной дифракции можно оценить из рис. 2, *c* и *d*. На этих рисунках приведены картины рассеяния, снятые при 300 K вдоль направления $[\bar{1}30]$ относительно узла обратной решетки (020) (на рис. 2, *b* это направление указано сплошной линией) кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$

и кристалла $\text{CaMnO}_{2.762}$, близкого к нему по составу и исследованного ранее в [6]. Как видно из рисунков, на дифрактограмме кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ отсутствует сверхструктурный максимум $(0.3, 2.9, 0)$, характеризующий тип упорядочения $\delta = 0.2$ [6].

Отметим здесь, что выбранный для экспериментов кристалл был двойниковым. В процессе его выращивания получилась хаотическая укладка структурных двойниковых доменов относительно трех основных направлений решетки перовскитного куба. Разброс блоков мозаики в кристалле составил около 30 угловых минут. Кристалл имел диаметр 0.3 см и длину 0.6 см. При этом ось цилиндра образца приблизительно соответствовала кристаллографическому направлению $\{001\}$.

Магнитное состояние кристалла с упорядоченными кислородными вакансиями $\text{CaMnO}_{2.75}$ изучалось в настоящей работе в широком температурном интервале с помощью дифракции нейтронов (методика описана в работе [6]) и измерений динамической магнитной восприимчивости на СКВИД-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design) с амплитудой переменного магнитного поля 4 Oe. Прежде чем приступить к систематическому описанию магнитной структуры, выделим еще раз основную структурную особенность кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$. Она касается расположения ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} в кристаллической решетке нашего марганита. С учетом габаритов суперструктуры кислородных вакансий (1) и равного числа ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} в $\text{CaMnO}_{2.75}$ получаем, что при низких температурах ($T \ll T_N$) кристалл имеет однородно упорядоченную атомную структуру, в которой ионы Mn^{4+} и Mn^{3+} строго последовательно располагаются в параллельных плоскостях по отношению к направлению b (1).

Таким образом, логично предположить, что устройство спиновой системы кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ будет определяться обменным взаимодействием между разновалентными ионами Mn^{4+} и Mn^{3+} вдоль направления $[010]$ и сверхобменом между изовалентными ионами марганца в направлениях $[100]$, $[001]$. При наличии двух типов обменных взаимодействий в кристалле $\text{CaMnO}_{2.75}$ уже не таким очевидным является антиферромагнитное упорядочение спинов по типу G , как это реализовалось в марганитах $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0, 0.06, 0.11$) [5]. С учетом этих обстоятельств эффекты магнитного рассеяния нейтронов в нашем кристалле измерялись в интервале температур 4.2–300 K в окрестности трех точек обратной кубической решетки

$$\begin{aligned} q_1 &= (1/2, 1/2, 1/2)2\pi/a_c \text{ — } G\text{-тип,} \\ q_2 &= (0, 1/2, 1/2)2\pi/a_c \text{ — } C\text{-тип,} \\ q_3 &= (0, 0, 1/2)2\pi/a_c \text{ — } A\text{-тип.} \end{aligned} \quad (2)$$

Результат тщательного сканирования обратной решетки кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ свидетельствует, однако, что эффект магнитного рассеяния существует при температурах 4.2–240 K только в окрестности точки q_1 .

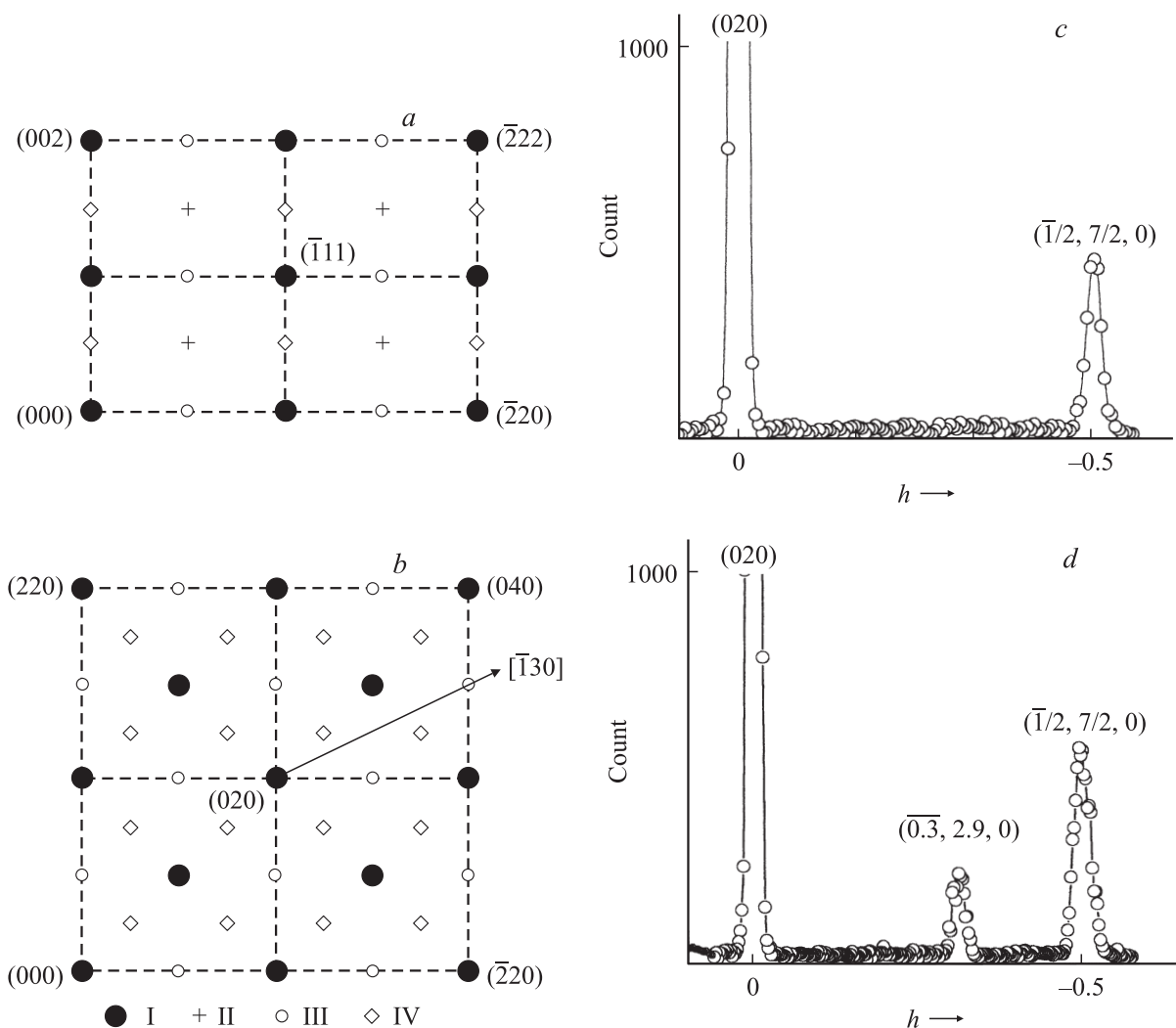


Рис. 2. *a* и *b* — положение структурных (I), антиферромагнитных (II) и ядерных сверхструктурных (III, IV) рефлексов на плоскостях обратной решетки (110) и (001) кристалла перовскита $\text{CaMnO}_{2.75}$; *c* и *d* — картины рассеяния нейтронов кристаллов $\text{CaMnO}_{2.75}$ и $\text{CaMnO}_{2.762}$, измеренные при 300 К вдоль направления $[\bar{1}30]$ относительно узла обратной решетки (020). Миллеровские индексы на рисунке указаны в репере перовскитного куба.

В качестве примера на рис. 3, *a, c* светлыми и темными кружками показаны профили и интенсивности (111)-ядерного и $(1/2, 1/2, 1/2)$ -магнитного рефлексов при температуре 55 К. Магнитное когерентное рассеяние в точке обратной решетки q_1 может отвечать не только спиновой конфигурации *G*-типа. Вероятна еще одна спиновая конфигурация. Выпишем величины структурных факторов для обоих вариантов

$$F_G^2 \sim [4(\mu^{3+} + \mu^{4+})]^2, \quad F_{C'}^2 \sim [4(\mu^{3+} - \mu^{4+})]^2, \quad (3)$$

где μ^{3+} и μ^{4+} — магнитные моменты ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} соответственно.

Как следует из (3), второй вариант магнитной структуры, который мы условно назвали *C'*-типом, возможен в кристалле $\text{CaMnO}_{2.75}$ только в том случае, когда величины $\mu^{3+} \neq \mu^{4+}$ и ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} упорядочены по типу (1). В таблице указаны относительные величины

структурных факторов (3), рассчитанные в предположении, что $\mu^{4+} = 3\mu_B$, $\mu^{3+} = 4\mu_B$.

Как видно из таблицы, магнитный структурный фактор *C'*-моды составляет только 2% рассеивающей способности моды *G*. С учетом этого обстоятельства трудно сделать однозначный выбор модели магнитной структуры кристалла в основном состоянии: либо это только *G*-тип АФМ-упорядочения (структура I), либо кроме *G*-типа имеется небольшая примесь моды *C'* (структура II).

Величины структурных факторов для *G*- и *C'*-типов магнитных структур

Тип АФМ	<i>G</i>	<i>C'</i>
$F^2(1/2, 1/2, 1/2)$, arb. units	1	0.02

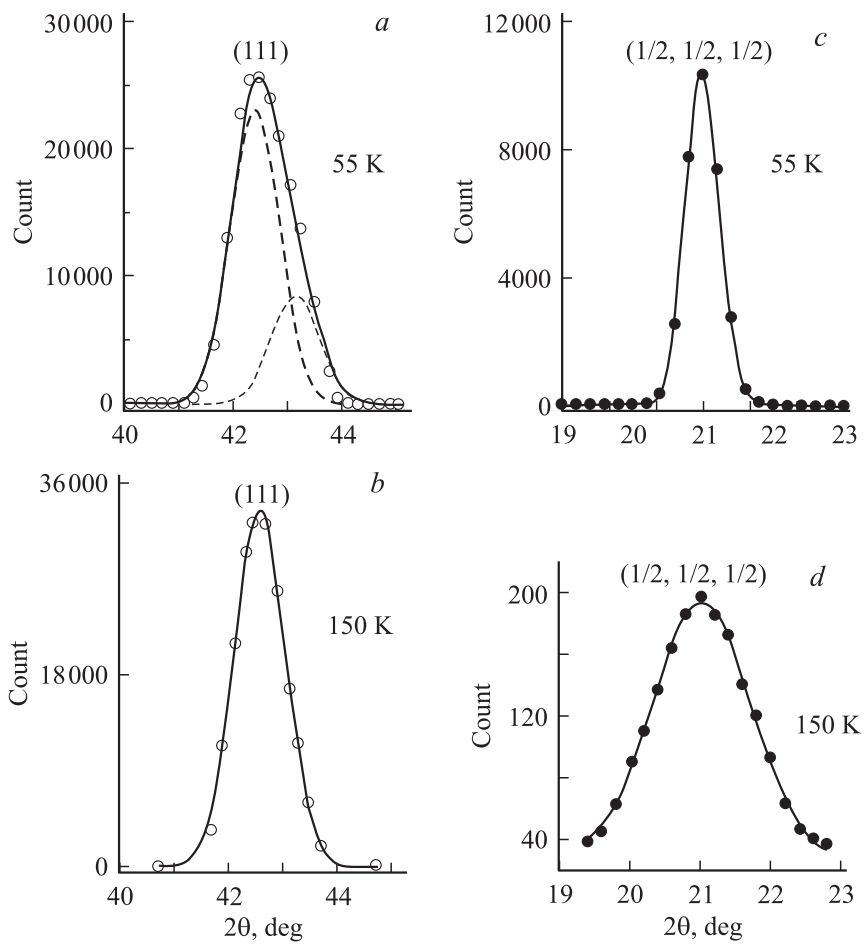


Рис. 3. Профили интенсивности ядерного рефлекса $(111)_c$ на картине рассеяния нейтронов монокристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ при 55 К (*a*) и 150 К (*b*) (штриховыми линиями указаны результаты профильного анализа). *c, d* — профили интенсивности антиферромагнитного максимума $(1/2, 1/2, 1/2)$ на картине рассеяния нейтронов монокристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ при 55 и 150 К соответственно.

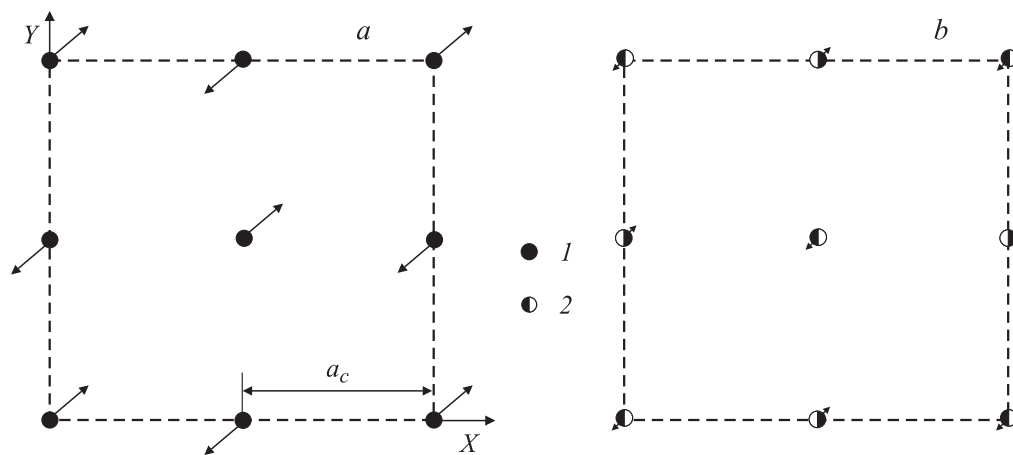


Рис. 4. Антиферромагнитное упорядочение в монокристалле $\text{CaMnO}_{2.75}$: *a* — на плоскостях $Z = 0$ и $2a_c$, *b* — на плоскости $Z = a_c$. 1 — Mn^{3+} , 2 — Mn^{4+} . Разные длины стрелок характеризуют различные величины магнитных моментов ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} .

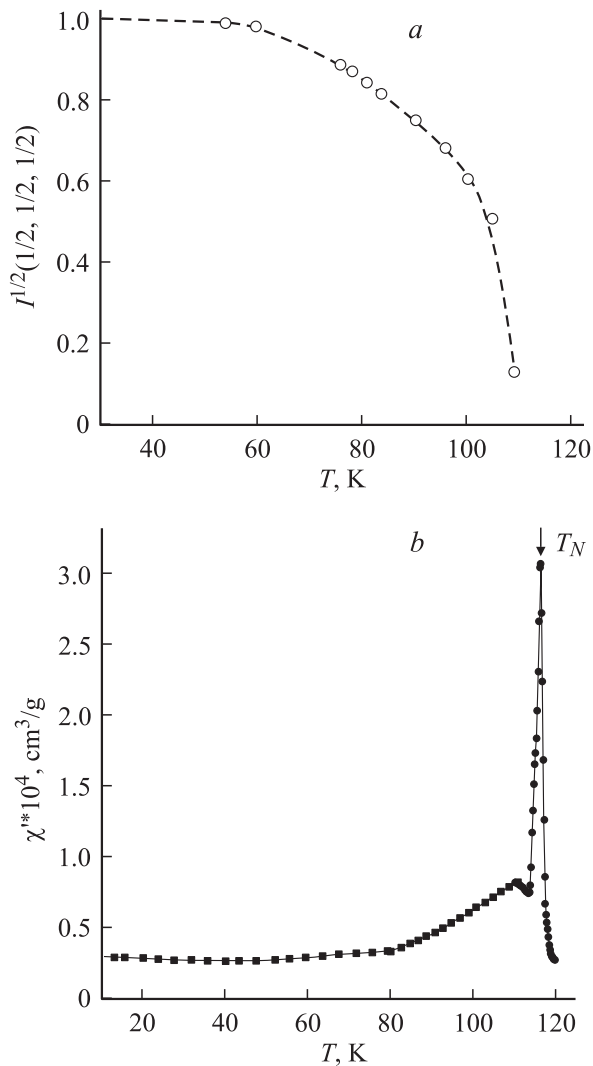


Рис. 5. Температурные зависимости приведенного магнитного момента подрешетки (а) динамической восприимчивости (б) $\text{CaMnO}_{2.75}$ с упорядоченными кислородными вакансиями.

Рассчитанные отношения интегральных интенсивностей (111) и $(1/2, 1/2, 1/2)$ согласуются в пределах 5% с экспериментальным значением и для структуры I и для структуры II, если предположить, что состав манганита отвечает $\text{CaMnO}_{2.75}$. Предположение о структурах I и II можно составить из рис. 4. На рис. 4,а показаны ионы Mn^{3+} и их магнитные моменты на уровнях элементарной ячейки $Z = 0$ и $2a_c$, а на рис. 4,б — ионы Mn^{4+} и их магнитные моменты на плоскости $Z = a_c$. Отметим, что магнитный порядок G-типа отличается от C'-типа ориентацией Mn^{3+} - и Mn^{4+} -спинов в элементарной ячейке между плоскостями $Z = 0$ и $Z = a_c$. В случае C'-типа упорядочения магнитные моменты ориентированы вдоль цепочек $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. С учетом специфики спин-системы кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ полученный выше результат является интересным и требует более подробного обсуждения в рамках общепринятых физических представлений (см., например, обзоры [7,8]).

Итак, если зарядовый обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ происходит в АФМ-кристалле между ближайшими соседями с противоположными ориентациями спинов, то переход электрона на любой соседний ион марганца сопряжен с большой потерей энергии, поэтому в значительной степени должен быть подавлен, по крайней мере в области температур, в которой носители существенно локализованы. Сверхобменное взаимодействие в отличие от реального двойного обмена (ДО) формируется виртуальными переходами носителя между ионами марганца и поэтому не зависит от температуры. Эти аргументы можно использовать для качественного обоснования G-типа упорядочения в кристалле $\text{CaMnO}_{2.75}$ в области температур 4.2–60 К.

Представляет интерес стрикционный эффект, возникающий в кристалле $\text{CaMnO}_{2.75}$ при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Наличие эффекта следует из сопоставления профилей ядерного рефлекса (111) при 55 и 150 К на рис. 3. Штриховыми кривыми на рис. 3,а указаны результаты профильного анализа интенсивности дифракционного максимума при 55 К. Как видно из рисунка, рефлекс (111) состоит из двух пиков, интенсивности которых соотносятся как $\cong 1/3$. Такое расщепление дифракционного максимума может быть только результатом ромбоэдрического искажения кристаллической решетки в пределах каждого из восьми возможных АФМ-доменов G-типа. При этом шесть доменов формируют интенсивность максимума с большим периодом относительно исходного значения (d_p), а периоды двух доменов вдоль направления $[111]$ меньше d_p . Заслуживает внимания относительно большая величина стрикционного эффекта. По крайней мере в ранее исследованных поликристаллах $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с низкими уровнями электронного легирования ($\delta = 0.06, 0.11$) этот эффект невелик [5]. По нашему мнению, такой спин-решеточный эффект является прямым следствием неплотноупакованной кристаллической структуры манганита $\text{CaMnO}_{2.75}$ из-за высокой концентрации упорядоченных кислородных вакансий в кристалле. При этом значительные смещения ионов марганца относительно кислорода неизбежно приводят к подавлению механизма ДО.

Перейдем к обсуждению температурной стабильности магнитного порядка в кристалле $\text{CaMnO}_{2.75}$. На рис. 5,а приведена зависимость от температуры среднего магнитного момента подрешетки, определенная по данным интенсивности АФМ-рефлекса на нейтронограмме. Из этого рисунка следует, что дальний магнитный порядок исчезает в кристалле около $T = 116$ К. Обратим внимание на то, что в интервале $80 < T < 116$ К отсутствует эффект критического рассеяния нейтронов в окрестности пика $(1/2, 1/2, 1/2)$ (этой информации на рис. 5,а не содержится). Этот факт свидетельствует о том, что фазовый переход в кристалле из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное осуществляется по типу первого рода.

Сопоставим нейтронную информацию с данными по динамической магнитной восприимчивости χ' в интер-

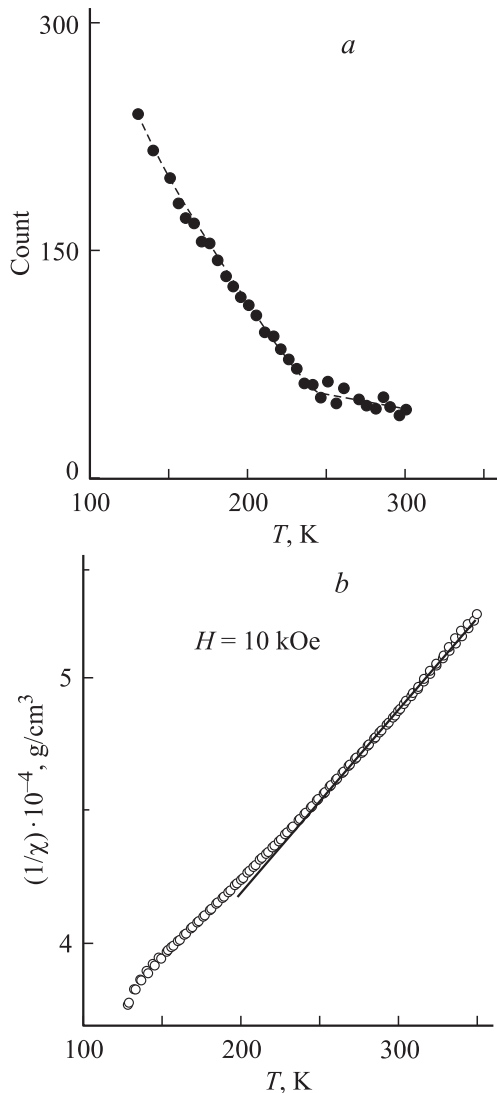


Рис. 6. Температурная зависимость ближнего антиферромагнитного порядка в кристалле $\text{CaMnO}_{2.75}$ выше T_N (a) и температурная зависимость обратной восприимчивости кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ (b).

вале $10 < T < 120$ К, указанной на рис. 5, b. Как видно из рис. 5, b, величины восприимчивости χ' в области $10 < T < 60$ К малы, не зависят от температуры и это является еще одним аргументом в пользу G-типа АФМ-порядка в кристалле $\text{CaMnO}_{2.75}$ при низких температурах. По мере повышения температуры манганита выше 60 К величина χ' начинает возрастать, и это связано, по нашему мнению, с дестабилизацией фазы G-типа, обусловленной, прежде всего, ослаблением антиферромагнитного взаимодействия вдоль цепочек $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. В таких антиферромагнитных цепочках из-за усиления эффекта двойного обмена могут возникать разрывы и образования групп ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} с параллельными спинами. Заметим, что по этой же причине наблюдается и экспоненциальное уменьшение сопротивления кристалла выше 60 К (рис. 1). Возникно-

вание параллельной ориентации спинов для некоторых групп ионов означает, что спиновая система кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ расслаивается выше 60 К на две магнитные фазы: G и C'. При этом по мере роста температуры доля C'-фазы в кристалле увеличивается, а доля G-фазы уменьшается. Именно этим обстоятельством, по нашему мнению, и обусловлен факт отсутствия магнитного критического рассеяния нейтронов в кристалле при приближении температуры к парамагнитной области. Наличие двух максимумов на функции $\chi'(T)$ также укладывается в нашу модель магнитного перехода. Логично предположить, что максимум восприимчивости при 111 К соответствует температуре разрушения крупных областей C'-моды (из физических соображений, изложенных выше, этот тип АФМ-порядка, тесно связанный с эффектом ДЮ, может существовать в относительно узком температурном интервале). Максимум χ' при 116 К мы связываем с температурой, при которой во всем массиве кристалла исчезает дальний антиферромагнитный порядок.

Однако ближний магнитный порядок сохраняется в кристалле $\text{CaMnO}_{2.75}$ до температур существенно выше $T_N = 116$ К. Профиль дифракционного максимума $(1/2, 1/2, 1/2)$ при 150 К приведен на рис. 3. Ширина этого диффузного максимума в два с лишним раза превышает инструментальное значение. Температурная зависимость пиковой интенсивности диффузного максимума $(1/2, 1/2, 1/2)$ показана на рис. 6, a. Как видно из рис. 6, a, ближний АФМ-порядок исчезает в кристалле при $\cong 240$ К. Именно выше 240 К, как видно из данных температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости (рис. 6, b), выполняется закон Кюри–Вейсса. Стабильность эффекта ближнего порядка в точке обратной решетки $(1/2, 1/2, 1/2)2\pi/a_c$ должна определяться величиной отрицательного сверхобмена в данном манганите — $J(\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{3+})$. Сопоставим в этой связи „критическую“ температуру 240 К с величиной температуры Нееля манганита $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.5$), в котором $T_N = 350$ К формируется только взаимодействиями $J(\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+})$ [2]. Отношение этих температур составляет $240/350 \text{ К} = 0.68$ и хорошо согласуется в рамках молекулярного поля с расчетным значением отношения числа ближайших соседей ионов Mn^{3+} в манганитах $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с уровнями кислородных вакансий $\delta = 0.275(z_1)$ и $0.5(z_2)$, $z_1/z_2 = 4/6 = 0.67$.

В заключительной части работы сформулируем ее основной итог. Он состоит в том, что магнитное состояние кристалла с упорядоченными кислородными вакансиями — $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.25$, в этом случае число ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} в манганите одинаково) в деталях отличается от известного антиферромагнитного порядка G-типа в стехиометрическом манганите CaMnO_3 . Это является прямым следствием зарядового состояния данного кристалла с упорядоченными кислородными вакансиями.

Авторы благодарят Л.Н. Рыбину за выращивание монокристаллов.

Список литературы

- [1] J. Briatico, B. Alascio, R. Allub, A. Butera, A. Cenerio, M.T. Causa, M. Tovar. *Phys. Rev. B* **53**, 21, 14 020 (1996).
- [2] K.P. Poepelmeier, M.E. Leonowicz, J.M. Longo. *J. Solid State Chem.* **44**, 89 (1982).
- [3] A. Reller, J.M. Thomas, D.A. Jefferson. *Proc. R. Soc. London A* **394**, 223 (1984).
- [4] Z. Zeng, M. Greenblatt, M. Croft. *Phys. Rev. B* **59**, 13, 8784 (1999-I)
- [5] C.R. Wiebe, J.E. Greendan, J.S. Gardner, Z. Zeng, M. Greenblatt. *Phys. Rev. B* **64**, 064 421 (2001).
- [6] С.Ф. Дубинин, Н.Н. Лошкарева, С.Г. Теплоухов, Ю.П. Сухоруков, А.М. Балбашов, В.Е. Архипов, В.Д. Пархоменко. *ФТГ* **47**, 7, 1226 (2005).
- [7] J.M. Coey, M. Viret, S. von Molnar. *Advan. in Phys.* **48**, 2, 167 (1999).
- [8] С.М. Дунаевский. *ФТГ* **46**, 2, 193 (2004).