

05,11

Магнитное упорядочение в $Ln_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu$)

© И.О. Троянчук¹, М.В. Бушинский¹, Д.В. Карпинский¹, В.В. Сиколенко^{2,3}, М. Frontzek⁴, В.В. Ефимов²

¹ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

² Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Россия

³ Helmholtz–Zentrum–Berlin for Materials and Energy,
Berlin, Germany

⁴ Laboratory for Neutron Scattering, Paul Scherrer Institut,
Villigen PSI, Switzerland

E-mail: troyan@physics.by

(Поступила в Редакцию 20 ноября 2014 г.)

Проведены исследования кристаллической структуры и магнитных свойств стехиометрических соединений $Ln_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$, в которых ионы марганца находятся в трехвалентном состоянии. Кооперативного орбитального упорядочения в составе $Ln = La$ не обнаружено, однако структурные параметры состава $Ln = Nd$ указывают на наличие ян-теллеровских искажений. Показано, что по мере уменьшения ионного радиуса лантаноида (Ln) происходит увеличение структурных искажений октаэдра MnO_6 и ослабление ферромагнитной компоненты вследствие уменьшения гибридизации орбиталей марганца и кислорода. Увеличение ковалентной составляющей химической связи наряду с орбитальным беспорядком способствуют увеличению роли положительных сверхобменных взаимодействий $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант № Ф14Р-040).

Введение

Манганиты со структурой перовскита являются модельными объектами для исследования связи между кристаллической структурой, магнитными свойствами и магнитотранспортными явлениями. Ферромагнетизм манганитов $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ (Ln — лантаноид, A — щелочноземельный ион) обычно объясняется в модели двойного обмена [1]. В этой модели ферромагнетизм обусловлен наличием разновалентных ионов марганца [1]. Предполагается, что сверхобменные взаимодействия в манганитах не дают существенного вклада в ферромагнитную часть обмена [2]. Однако, было обнаружено, что ферромагнитное состояние может возникнуть в манганитах без эффекта смешанной валентности ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [3–8]. Например, стехиометрический $LaMnO_3$ выше температуры перехода орбитальный порядок-беспорядок (вблизи 750 К) ведет себя по магнитным свойствам как ферромагнетик с аппроксимированной константой Вейса 160 К [7]. Это означает, что орбитальное разупорядочение приводит к переходу от антиферромагнитных к ферромагнитным обменным взаимодействиям. Установлено, что дальний ферромагнитный порядок возникает в системах $LaMn_{1-x}Ga_xO_3$ и $LaMn_{1-x}Sc_xO_3$ без наличия ионов Mn^{4+} [3–7]. Магнитные свойства ян-теллеровски искаженного $LaMn_{0.5}Ga_{0.5}O_3$ близки к чисто ферромагнитному состоянию с точкой Кюри $T_C = 65$ К [3–5]. Ферромагнитное состояние обнаружено в орбитально разупорядоченном составе $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Nb_{0.15}O_3$ [9].

В литературе имеются различные точки зрения на природу ферромагнитного упорядочения в системах содержащих только ионы трехвалентного марганца [3–10]. Сначала Гуденаф интерпретировал ферромагнетизм динамической связью между типом e_g -орбиталей Mn^{3+} и колебаниями решетки — „вибрационным“ сверхобменом [6,7]. Однако потом им была высказана гипотеза, что статическое кооперативное орбитальное упорядочение может привести к однородному ферромагнитному упорядочению путем смешивания d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей [5]. В работе [11] было предположено, что ферромагнетизм в системе $LaMn_{1-x}Ga_xO_3$ обусловлен локальной переориентацией орбиталей марганца находящихся вблизи ионов Ga^{3+} . Однако имеются экспериментальные факты, которые противоречат модели однородного ферромагнитного упорядочения при наличии кооперативного орбитального порядка. Согласно измерениям динамической магнитной восприимчивости $LaMn_{0.5}Ga_{0.5}O_3$ не является однородным ферромагнетиком: этот состав содержит антиферромагнитные кластеры в ферромагнитной матрице [10]. Орбитально разупорядоченный $LaMn_{0.4}Ga_{0.6}O_3$ характеризуется более сильными положительными обменными взаимодействиями по сравнению с $LaMn_{0.5}Ga_{0.5}O_3$, в котором предполагается наличие кооперативного орбитального упорядочения [3]. Исследования локальной структуры системы $LaMn_{1-x}Ga_xO_3$ не выявили значительных структурных искажений октаэдров MnO_6 в составах при $x > 0.5$ [12, 13]. Исследования кристаллической структуры системы $La_{1-x}Tb_xMn_{0.5}Sc_{0.5}O_3$ показали, что

структурные искажения октаэдров MnO_6 практически не изменяются до $x = 0.5$ [14]. Однако ферромагнитное состояние при этом полностью разрушается за счет усиления роли антиферромагнитных взаимодействий. Возможно, это происходит вследствие уменьшения угла связи $Mn-O-Mn$, который контролирует величину гибридизации e_g орбиталей марганца и $2p$ орбиталей кислорода, т.е. ковалентность. Диэлектрическое ферромагнитное состояние было обнаружено в орбитально разупорядоченном манганите $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Nb_{0.15}O_3$, в котором ионы разновалентного марганца, по-видимому, также отсутствуют [15]. Для того чтобы выяснить природу ферромагнитного упорядочения в манганитах, не содержащих разновалентных ионов марганца, мы провели нейтронографические исследования кристаллической и магнитной структуры при низких температурах серии твердых растворов $Ln_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$. При 15%-ном замещении ионов марганца на ионы Sb^{5+} все ионы марганца должны перейти в трехвалентное состояние в случае стехиометрии по кислороду. В настоящей работе показано, что по мере уменьшения ионного радиуса лантаноида (Ln) происходит увеличение структурных искажений и разрушение ферромагнитного упорядочения. Орбитальное упорядочение ведет к уменьшению ферромагнитной компоненты.

1. Эксперимент

Поликристаллические образцы $Ln_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu$) были получены методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии. Исходные реактивы высокой чистоты Ln_2O_3 , Mn_2O_3 , Sb_2O_5 , $SrCO_3$ были взяты в стехиометрическом соотношении и тщательно смешаны (300 rev/min, 30 min) в планетарной шаровой мельнице фирмы „RETSCH“ PM-100. La_2O_3 был предварительно отожжен при температуре $1100^\circ C$ для удаления влаги. Синтез образцов проводился в два этапа. Вначале образцы обжигались при температуре $1200^\circ C$ в течение 5 h. Окончательный синтез проводился при температуре $1500^\circ C$ на воздухе в течение 7 h. Затем образцы охлаждались со скоростью $300^\circ C/h$ до температуры $300^\circ C$. Нейтронографические исследования были проведены на порошковом дифрактометре высокого разрешения HRPT (Paul Scherrer Institute, Switzerland) и время-пролетном дифрактометре V15 (Helmholtz-Zentrum for Materials and Energy, Berlin). Уточнение кристаллической и магнитной структур проводилось по методу Ритвелда с использованием программы FullPROF [16]. Магнитные измерения были выполнены на установке для измерения физических свойств (Cryogenic Ltd).

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены полевые зависимости намагниченности составов $Ln_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ ($Ln = La, Nd,$

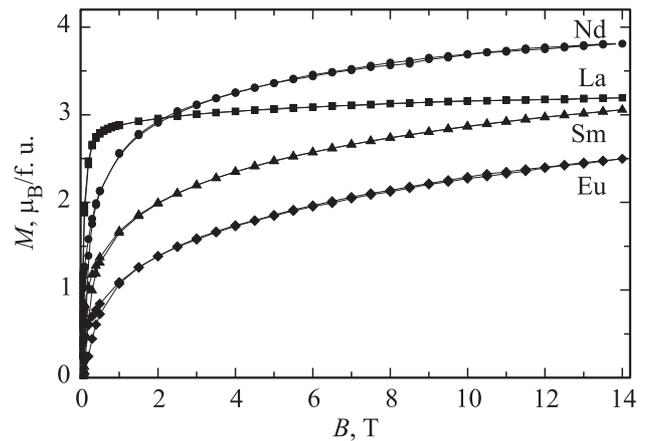


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности составов $Ln_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu$).

Sm, Eu), измеренные при 5 К. Из графика видно, что спонтанный магнитный момент на один ион марганца для образца ($Ln = La$) превышает $3\mu_B$ с учетом того что ионы сурьмы являются диамагнитными. Коэрцитивная сила очень мала, что свидетельствует о слабой магнитной анизотропии. С уменьшением радиуса редкоземельного иона наблюдалось постепенное уменьшение спонтанного магнитного момента и увеличение

Параметры элементарной ячейки, длины и углы связей между ионами марганца и кислорода, величина магнитных моментов ионов марганца и неодима для составов $Ln_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$, полученные из данных по нейтронной дифракции при температуре 2 К

Лантаноид (Ln)	La	Nd
Параметры ячейки		
a , Å	5.498(1)	5.556(1)
b , Å	7.785(1)	7.768(2)
c , Å	5.533(1)	5.496(1)
Длины связей		
Mn–O(1), Å	1.977(9)	1.984(1)
Mn–O(2), Å	1.974(8)	2.022(2)
Mn–O(2), Å	1.970(4)	1.969(2)
Углы связей		
Mn–O(1)–Mn, deg	159.5	156.3
Mn–O(2)–Mn, deg	162.6	156.4
Магнитные моменты ионов		
Nd, μ_B		1.0
Mn, μ_B	3.1	2.7
Факторы достоверности		
R_p/R_{wp} , %	10.8/15.9	3.57/4.52
R_{Bragg} , %	5.9	2.88
Магнитный R -factor	10.8	4.79
χ^2	4.78	2.2

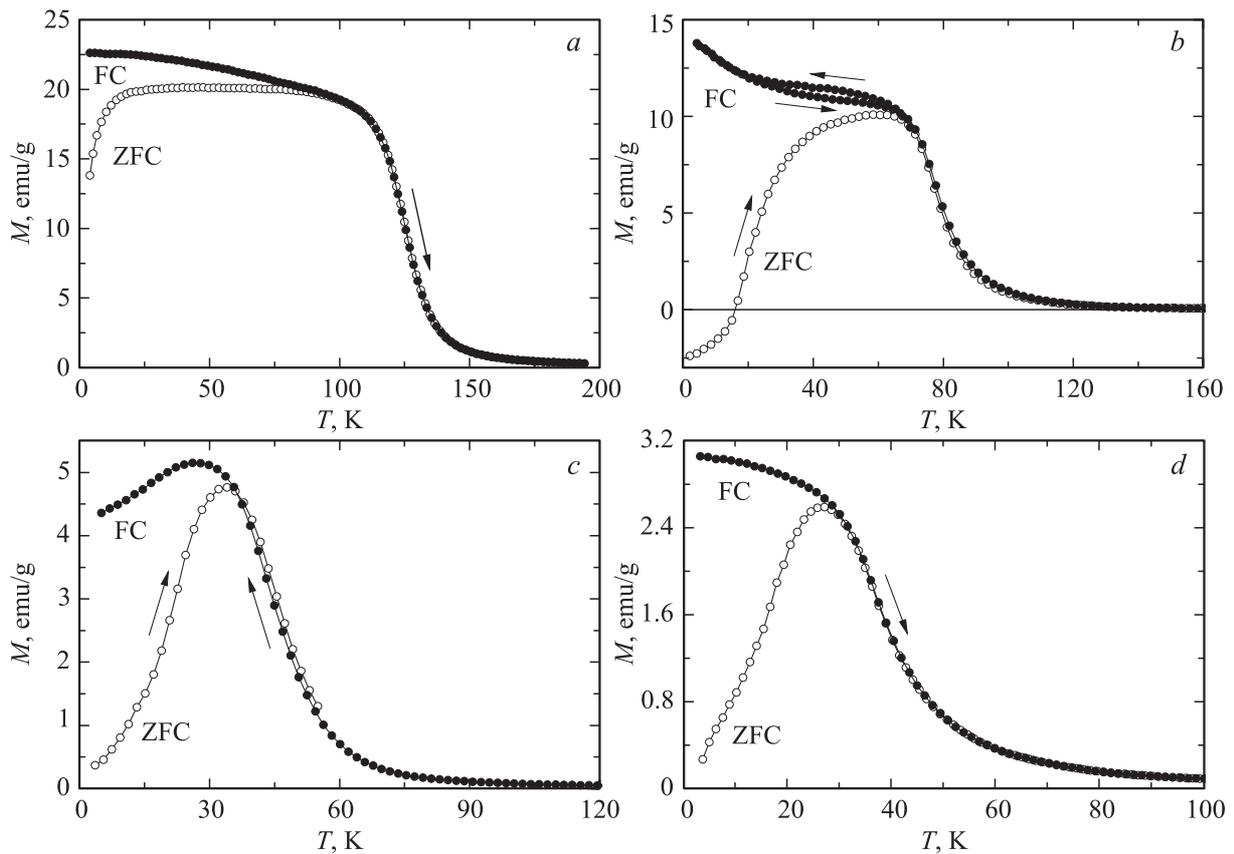


Рис. 2. ZFC и FC намагниченности составов $Ln_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ ($Ln = La$ (a), Nd (b), Sm (c), Eu (d)). Измерения были проведены в магнитном поле 100 Ое.

коэрцитивной силы. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в малом внешнем магнитном поле (рис. 2), свидетельствуют об уменьшении точки Кюри и увеличении магнитной анизотропии по мере уменьшения радиуса редкоземельного иона. Точка Кюри образца $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ близка к 140 К. Температурное поведение намагниченности ZFC (образец охлаждался в нулевом магнитном поле) и FC (образец охлаждался при приложении магнитного поля) для образца $Eu_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ характерно для магнитного состояния типа спинового стекла с точкой замерзания магнитных моментов 40 К. Температурный гистерезис намагниченности, обнаруженный в составе $Nd_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$, можно связать с магнитным упорядочением в неодимовой подрешетке.

Нейтроннографические исследования образца $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ показали, что при комнатной температуре кристаллическая структура является ромбоэдрической (пространственная группа $R\bar{3}c$). Однако при понижении температуры происходит структурный фазовый переход в орторомбическую фазу (пространственная группа $Pnma$). Структурный переход не связан с магнитным упорядочением, так как наблюдался значительно выше точки Кюри — вблизи 250 К. Кристаллическая структура $Nd_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Nb_{0.15}O_3$

в интервале температур 2–300 К уточнена в рамках орторомбической пространственной группы $Pnma$. Измеренный и рассчитанный профили нейтронограммы образца $Nd_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$, полученной при 2 К, приведены на рис. 3. Из рисунка видно хорошее согласие между экспериментальным спектром и расчетным. Уточнение заселенности различных кристаллоструктурных позиций показало, что образцы являются стехиометрическими по катионам и кислороду. Это означает, что ионы марганца находятся в трехвалентном состоянии. Длины связей между ионами марганца и кислорода (Mn–O) в орторомбической фазе $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ (см. таблицу) незначительно отличаются друг от друга и слабо меняются с температурой, подобно тому как это наблюдалось в орбитально разупорядоченном орторомбическом $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, который проявляет колоссальный магниторезистивный эффект вблизи точки Кюри [17]. С уменьшением радиуса редкоземельного иона происходит уменьшение угла связи Mn–O–Mn, который контролирует величину гибридизации e_g орбиталей марганца и $2p$ -орбиталей кислорода (см. таблицу). Кроме того, обнаружено значительное искажение октаэдра MnO_6 , что может быть обусловлено орбитальным упорядочением по типу $LaMnO_3$. Уточненный магнитный момент на один

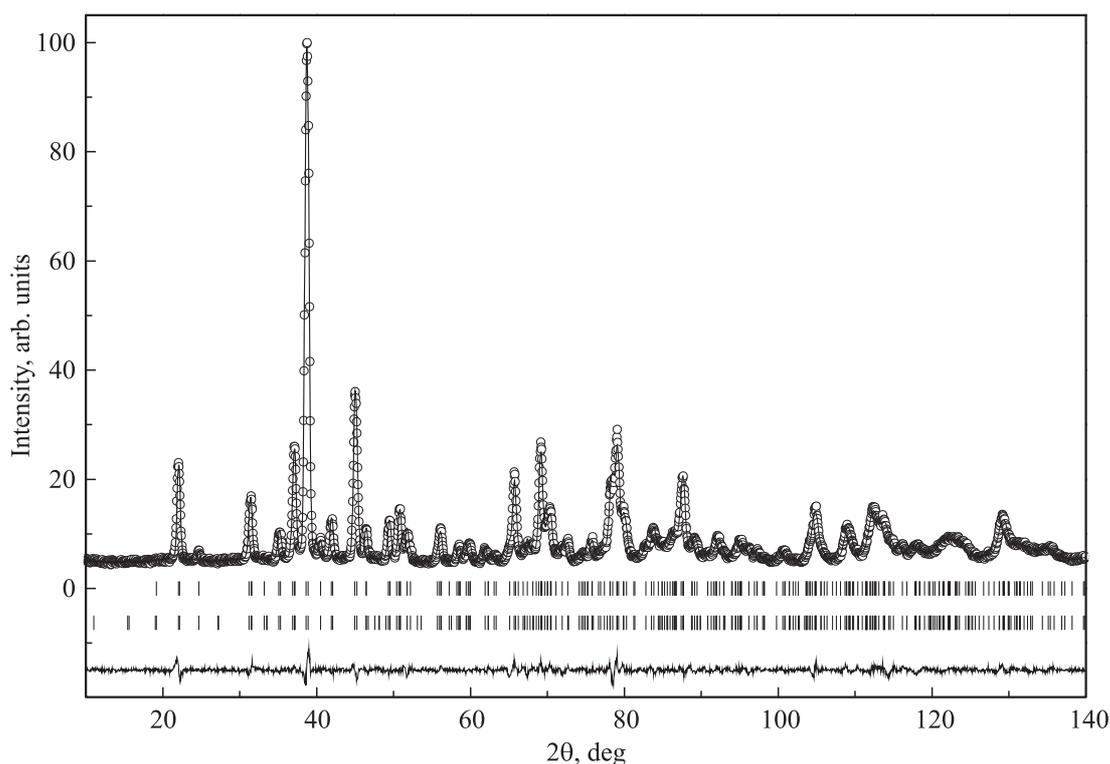


Рис. 3. Измеренный и рассчитанный профили нейтронограммы образца $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$, полученной при 2 К. Кружками обозначены экспериментальные данные, линией — расчетная кривая, нижняя линия — разность между экспериментальной и расчетной кривыми. Штрихами отмечено расположение рефлексов. Измерения были проведены на порошковом дифрактометре высокого разрешения HRPT.

ион марганца в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ около $3.1\mu_B$ при 2 К (см. таблицу), что соответствует магнитным измерениям. Уточненные магнитные моменты на один ион марганца и неодима в $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ равны $2.7\mu_B$ и $1\mu_B$ соответственно.

Из расчета структурных параметров следует, что орторомбические искажения решетки в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ не являются следствием кооперативного орбитального упорядочения. По-видимому орторомбические искажения обусловлены стерическим эффектом, т.е. несоответствием ионных радиусов ионов в различных подрешетках структуры перовскита. Образцы ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) при низких температурах имеют разное соотношение параметров элементарной ячейки характерное для орбитально разупорядоченной фазы. Согласно работам [3,7,11] кооперативное орбитальное упорядочение должно приводить к соотношению параметров элементарной ячейки $b/\sqrt{2} < c < a$, тогда как в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ наблюдалось соотношение $c > a \approx b/\sqrt{2}$ характерное для не ян-теллеровских систем типа ферритов и хромитов со структурой перовскита. Однако локального статического ян-теллеровского искажения, исходя из наших данных, исключить нельзя. В $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ наблюдалось соотношение параметров $b/\sqrt{2} < c < a$. С уменьшением радиуса редкоземельного иона искажения октаэдра MnO_6 увеличи-

вались (см. таблицу), однако ферромагнитная компонента уменьшалась (рис. 1 и 2). Поэтому ферромагнетизм изученных образцов не может быть обусловлен кооперативным орбитальным упорядочением. Согласно правилам Гуденафа–Канамори, знак 180°C сверхобменного взаимодействия между $\text{Mn}(e_g)\text{—O—Mn}(e_g)$ для иона Mn^{3+} в случае отсутствия орбитального упорядочения не определен [4]. Это означает, что антиферромагнитная часть обмена может быть близкой к ферромагнитной. Однако это справедливо только в случае чисто ионной связи с целыми значениями валентности катионов и анионов. В случае ковалентной составляющей химической связи происходит гибридизация e_g -орбиталей марганца и $2p$ -орбиталей кислорода. Это приводит к тому, что часть времени e_g -электроны проводят на кислороде и формальная заселенность e_g -орбиталей марганца уменьшается, тем самым способствуя увеличению ферромагнитной доли сверхобмена. В ионной модели аналогичный эффект происходит при замещении части ионов трехвалентного лантана на двухвалентные щелочноземельные ионы. При этом появляются ионы четырехвалентного марганца, что ведет к положительным сверхобменным взаимодействиям, наряду с двойным обменом между разновалентными ионами. Однако уменьшение ковалентной составляющей связи в манганитах приводит к уменьшению ферромагнитной компоненты независимо

от отношения Mn^{3+}/Mn^{4+} . Так точка Кюри слабо искаженного $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ равна 380 К, тогда как точка Кюри $Eu_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ниже 80 К [18]. В последнем составе искажения решетки существенно больше, а ковалентная компонента намного меньше. Поэтому однородное ферромагнитное состояние не реализуется, не смотря на оптимальное соотношение между разновалентными ионами марганца. Исследования структуры системы $La_{1-x}Tb_xMn_{0.5}Sc_{0.5}O_3$ [14] показали, что структурные искажения октаэдров MnO_6 не меняются до $x = 0.5$ тогда как угол связи $Mn-O-Mn$ значительно уменьшается. Это ведет к тому, что ферромагнитное состояние полностью разрушается за счет усиления роли антиферромагнитных взаимодействий по мере уменьшения угла связи $Mn-O-Mn$.

Согласно спектроскопическим исследованиям, плотность электронных состояний вблизи поверхности Ферми в металлических манганитах очень мала, что объясняется образованием псевдощели из-за сильных корреляционных эффектов [19]. Это согласуется с теоретическим рассмотрением, которое показывает, что большинство e_g -электронов в манганитах в металлическом состоянии локализовано [20]. Поэтому ферромагнетизм может быть обусловлен положительными сверхобменными взаимодействиями, связанными с виртуальными возбуждениями e_g -электронов в орбитали соседних ионов как Mn^{3+} так и Mn^{4+} . Такое предположение хорошо коррелирует с магнитными фазовыми диаграммами наполовину легированных манганитов. В этих манганитах антиферромагнитная и ферромагнитная части сверхобменных взаимодействий очень близки по величине, и небольшие изменения параметров приводят к переходу из одного магнитного состояния в другое и эффекту колоссального магнитосопротивления [21]. Реализация антиферромагнитного металлического состояния А-типа с высокой точкой Нееля [21] также свидетельствует о локализованном характере большинства e_g -электронов и слабой роли носителей заряда в обменных взаимодействиях. В модели сверхобменных взаимодействий хорошо понятен антиферромагнетизм манганитов при легировании более чем наполовину. В этом случае антиферромагнитный вклад от t_{2g} -электронов доминирует над вкладом от e_g -электронов, так как их количество уменьшается с ростом концентрации щелочноземельного металла.

В заключение отметим, что из результатов исследования кристаллической и магнитной структуры $Ln_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ можно сделать следующие выводы:

1. Искажения кристаллической структуры увеличиваются с уменьшением ионного радиуса лантаноида. Увеличение искажений кристаллической структуры сопровождается уменьшением угла связи $Mn-O-Mn$, который характеризует величину ковалентной составляющей химической связи.

2. Кооперативное орбитальное упорядочение в $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ отсутствует вплоть до 2 К, тогда

как в $Nd_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ структурные параметры указывают на возможное орбитальное упорядочение.

3. Ферромагнитная компонента уменьшается с уменьшением угла связи $Mn-O-Mn$, что соответствует уменьшению ковалентной составляющей химической связи.

4. Ферромагнетизм манганинов обусловлен положительными сверхобменными взаимодействиями, роль которых увеличивается по мере возрастания ковалентной составляющей химической связи.

Список литературы

- [1] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [2] C. Şen, G. Alvarez, E. Dagotto. Phys. Rev. Lett. **98**, 127 202 (2007).
- [3] J. Blasco, J. García, J. Campo, M.C. Sánchez, G. Subías. Phys. Rev. B **66**, 174 431 (2002).
- [4] J.-S. Zhou, Y. Uwatoko, K. Matsubayashi, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **78**, 220 402(R) (2008).
- [5] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **77**, 172 409 (2008).
- [6] J.-S. Zhou, H.Q. Yin, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **63**, 184 423 (2001).
- [7] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **60**, R15002 (1999).
- [8] I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, H. Szymczak. Mat. Res. Bull. **32**, 1637 (1997).
- [9] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, N.V. Volkov, D.M. Töbrens, C. Ritter, B. Raveau. J. Alloys Comp. **619**, 719 (2015).
- [10] D. Rinaldi, R. Caciuffo, J.J. Neumeier, D. Fiorani, S.B. Oseroff. J. Magn. Mater. **272–276**, E571 (2004).
- [11] J. Farrell, G.A. Gehring. New J. Phys. **6**, 168 (2004).
- [12] M.C. Sánchez, G. Subías, J. García, J. Blasco. Phys. Scr. **2005**, 641 (2005).
- [13] M.C. Sanchez, J. García, G. Subías, J. Blasco. Phys. Rev. B **73**, 094 416 (2006).
- [14] J. Blasco, V. Cuartero, J. García, J.A. Rodríguez-Velamazán. J. Phys.: Cond. Matter **24**, 076 006 (2012).
- [15] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, H. Szymczak, K. Bärner, A. Maignan. Eur. Phys. J. B **28**, 75 (2002).
- [16] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal. J. Mater. Sci. Forum **378–381**, 118 (2001).
- [17] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, K. Ghosh, R.L. Greene. Phys. Rev. B **58**, 2684 (1998).
- [18] I.O. Troyanchuk, N.V. Samsonenko, N.V. Kasper, H. Szymczak, A. Nabialek. Phys. Status Solidi A **160**, 195 (1997).
- [19] T. Saitoh, D.S. Dessau, Y. Moritomo, T. Kimura, Y. Tokura, N. Hamada. Phys. Rev. B **62**, 1039 (2000).
- [20] T.V. Ramakrishnan, H.R. Krishnamurthy, S.R. Hassan, G. Venketeswara Pai. Phys. Rev. Lett. **92**, 157 203 (2004).
- [21] Y. Tokura. Rep. Prog. Phys. **69**, 797 (2006).