

05

Исследование электронной структуры катионов Mn, Sr, La, Ce и Sm в манганитах $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) методом смещений рентгеновских линий

© А.Е. Совестнов, А.В. Тюнис, Э.В. Фомин,
А.А. Петрунин, А.И. Курбаков, Б.Т. Мелех

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,
Гатчина

E-mail: asovest@pnpi.spb.ru

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 29 мая 2008 г.

На кристалл-дифракционных спектрометрах измерены смещения рентгеновских K_α -линий Mn, Sr, La, Ce и Sm в манганитах $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$). В системе $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ обнаружены смещения K_α -линий Mn, соответствующие увеличению валентности от Mn^{3+} до Mn^{4+} . В системе $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, кроме того, обнаружено увеличение валентности Ce практически до четырех. Показано, что полученные зависимости валентности Mn от концентрации Sr не отвечают простейшей модели смеси локальных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , обычно используемой для таких систем. Продемонстрировано, что связи Sr, La и Sm в исследованных манганитах имеют заметно ковалентный характер. Обнаружено, что в катиондефицитном $\text{Sm}_{1-y}\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$ наблюдается не только увеличение валентности Mn, но и уменьшение ковалентности Sm.

PACS: 32.30.Rj, 32.70.Jz, 34.70.+e, 36.20.Kd, 75.47.Gk, 75.47.Lx.

Уже более 20 лет в физике твердого тела большое внимание уделяется исследованию смешанных оксидов (на основе лантанидов Ln и щелочно-земельных элементов $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с кристаллической структурой типа перовскита. Вначале это были купраты $\text{Ln}_{1-x}^{3+}\text{A}_x^{2+}\text{CuO}_4$ — высокотемпературные сверхпроводники, в последние лет десять — манганиты типа $\text{Ln}_{1-x}^{3+}\text{A}_x^{2+}\text{MnO}_3$, обладающие колоссальным магнитосопротивлением [1]. Наряду с перспективным практическим применением манганиты $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ являются привлекательными для фундаментальных исследований, поскольку их фазовые диаграммы необычайно

богаты разнообразием различных видов упорядочений и фазовых переходов.

Несмотря на большой объем разноплановых исследований манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, особенно на основе La [2,3], остаются нерешенные проблемы, отсутствует ряд необходимых данных. В частности, мало информации об электронном строении Mn, а для лантаноидов и щелочно-земельных элементов таких данных практически нет. Вместе с тем еще в самом начале исследований манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ было ясно, что основой их необычных свойств является замещение Ln^{3+} двухвалентными Ca^{2+} , Sr^{2+} или Ba^{2+} . Так как в решетке перовскита сумма валентностей катионов равна шести, то в $\text{Ln}^{3+}\text{MnO}_3$ и $\text{Sr}^{2+}\text{MnO}_3$ валентность Mn равна 3+ (ионы Mn^{3+}) и 4+ (Mn^{4+}) соответственно. В манганитах $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ замена Ln^{3+} на Sr^{2+} вызовет переходы от Mn^{3+} к Mn^{4+} , и валентность марганца будет меняться как $3+x$ (см., например, [4]), т. е. рассматривается модель чисто ионной связи.

Данная работа посвящена исследованию электронных состояний Mn, Sr, La, Ce и Sm в манганитах $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) методом смещений рентгеновских линий. Этот набор объектов исследований, во-первых, перекрывает весь диапазон реализуемых Sr-содержащих манганитов, а во-вторых, содержит системы как с чисто трехвалентным La, так и с „предрасположенными“ к валентности 4+ (Ce) и к валентности 2+ (Sm). Поэтому в таких манганитах наряду с изменением валентности марганца можно предполагать и валентные переходы $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ или $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$. При этом валентность Mn в $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ будет меньше, а в $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, наоборот, — больше, чем в „нормальной“ системе $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, поскольку Ce^{4+} частично компенсирует дефицит валентности, вызванный атомами Sr^{2+} , а Sm^{2+} внесет дополнительный. Изучение электронной структуры La здесь можно рассматривать как контрольный опыт. Такое комплексное исследование манганитных систем с точки зрения электронных структур катионов проведено впервые.

Уникальность метода смещения рентгеновских линий состоит в том, что он позволяет однозначно идентифицировать тип электрона (s, p, d, f), принимающего участие в химической связи, и имеет высокую чувствительность к заселенности валентных орбиталей (до $\sim 0.02 \text{ el./atom}$). Метод был разработан О.И. Сумбаевым и подробно описан в обзоре [5].

Большинство исследованных в данной работе образцов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) были приготовлены высокочастотным

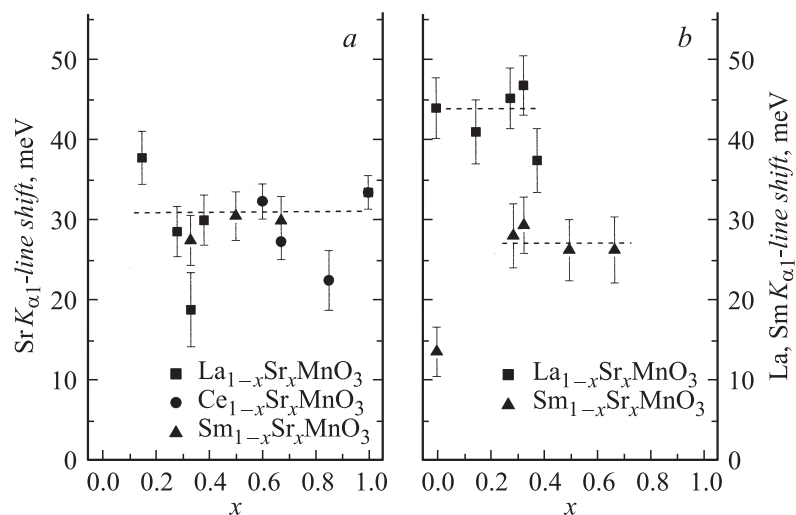


Рис. 1. *a* — зависимости смещений рентгеновских $K_{\alpha 1}$ -линий Sr (относительно SrO) от составов манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$); *b* — зависимости смещений рентгеновских $K_{\alpha 1}$ -линий La и Sm (относительно La_2O_3 и Sm_2O_3) от составов манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ соответственно.

плавлением соответствующих смесей окислов лантаноидов и марганца и карбоната стронция, остальные — по керамической технологии. Качество образцов всех использованных соединений контролировалось рентгенофазовым анализом с помощью дифрактометра ДРОН-2. Непосредственно были исследованы три системы — $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.38$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.60$) и $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$); практически однофазные образцы с меньшим содержанием La и с большим содержанием Ce получить не удалось из-за выпадения паразитных фаз, что в литературе известно [6,7].

В основном эксперименте измерялись смещения (разность энергий) рентгеновских $K_{\alpha 1}$ -линий Mn (на спектрометре по Иоганну) и Sr, La, Ce, Sm (на спектрометрах по Кошуа) относительно реперных соединений известной валентности: Mn^{3+}O_3 , Sr^{2+}O , La^{3+}O_3 , Ce^{3+}F_3 и Sm^{3+}O_3 . В случае Mn измерения проводились также и на $K_{\alpha 2}$ -линии. Результаты исследований приведены на рис. 1–3.

Как следует из рис. 1, смещения $K_{\alpha 1}$ -линий (а значит, и электронные структуры) Sr, La и Sm практически не зависят от состава

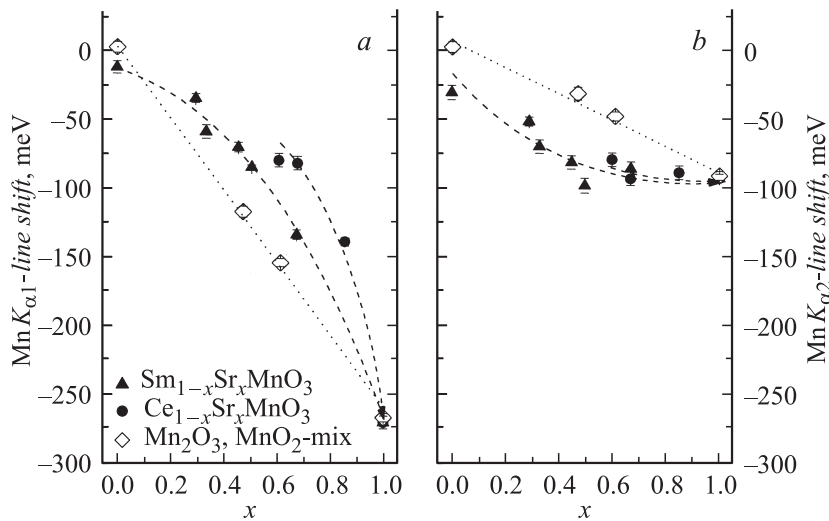


Рис. 2. Зависимости смещений рентгеновских K_{α} -линий Mn (относительно Mn_2O_3) от составов манганитов $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($Ln = Sm, Ce$) и смеси Mn_2O_3 и MnO_2 , соответствующей молекулярному соотношению $(1-x)Mn_2^{3+}O_3 + 2xMn^{4+}O_2$ и/или атомарному соотношению $(1-x)Mn^{3+} + xMn^{4+}$. *a* — смещение $K_{\alpha 1}$ -линии, *b* — смещение $K_{\alpha 2}$ -линии.

исследованных образцов и средние величины равны $\Delta E(Sr) = 31 \pm 2$, $\Delta E(La) = 43 \pm 2$ и $\Delta E(Sm) = 27 \pm 2$ meV. („Аномальный“ результат $\Delta E(Sm)$ для $SmMnO_3$ будет рассмотрен ниже). Если в качестве калибровочных смещений на целый 4d- и 5d-электрон принять ~ 200 и ~ 70 meV [8] соответственно, то наблюдаемые смещения $\Delta E(La)$, $\Delta E(Sm)$ и $\Delta E(Sr)$ (эффективно) отвечают наличию у La, Sm и Sr примерно 0.5, 0.4 и 0.2 *d*-электрона на атом. Таким образом, кристаллохимические связи (по крайней мере) Sr, La и Sm в манганитах имеют заметную ковалентную составляющую.

Иная ситуация имеет место для церия в $Ce_{1-x}Sr_xMnO_3$ — экспериментальные смещения его $K_{\alpha 1}$ -линии ($\Delta E(Ce) = -225 \pm 14$, -272 ± 18 и -451 ± 23 meV для образцов с $x = 0.60, 0.67$ и 0.85 соответственно) значительно отличаются от аналогичных данных для La и Sm как по знаку, так и по абсолютной величине и по зависимости от x . Из величин $\Delta E(Ce)$ для исследуемых манганитов и для $Ce^{4+}O_2$

($\Delta E(\text{CeO}_2) = -497 \pm 7 \text{ meV}$) следует, что в $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ наблюдается увеличение валентности Ce с ростом x от 3.43 ± 0.03 до 3.91 ± 0.05 (в отличие от [7], где Ce предполагается постоянно четырехвалентным). Таким образом, по нашим данным церий играет активную роль в исследуемой системе, как мы и предполагали.

Результаты исследования электронной структуры Mn в манганитах $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ представлены на рис. 2. Подобные исследования для Mn в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, к сожалению, невозможны, поскольку K_{α} -линии Mn совпадают с L_{II} -краем поглощения лантана, что приводит к непредсказуемым паразитным смещениям.

Как видно из рис. 2, при $x = 0$, т.е. в SmMnO_3 , смещения $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий марганца относительно Mn_2O_3 (-11 ± 5 и $-30 \pm 5 \text{ meV}$ соответственно) отличны от нуля, что, очевидно, следует рассматривать совместно с аномально малым смещением $K_{\alpha 1}$ -линии Sm в этом соединении (рис. 1, *b*). Дополнительный отжиг этого образца на воздухе при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 10 и 20 h привел к еще большему отклонению смещения $K_{\alpha 1}$ -линии Mn от нуля ($\Delta E = -17 \pm 5$ и $-25 \pm 4 \text{ meV}$ соответственно), тогда как смещение $K_{\alpha 1}$ -линии Sm не изменилось. Из этого можно сделать вывод, что наш образец является катиондефицитным $\text{Sm}_{1-y}\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$, как, например, $\text{La}_{1-y}\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$ в [9]. Тогда вследствие относительного избытка кислорода наблюдается смещение K_{α} -линий (т.е. увеличение валентности, как в [9]) Mn, но, кроме того, еще и уменьшенное смещение $K_{\alpha 1}$ -линии Sm, что отвечает уменьшенной его ковалентности. Для стехиометричного SmMnO_3 , очевидно, смещения K_{α} -линий Mn должны быть равны нулю, что отвечает Mn^{3+} , такому как Mn_2O_3 .

Из рис. 2 видно, что смещения $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий марганца для SrMnO_3 (-270 ± 5 и $-91 \pm 3 \text{ meV}$ соответственно) практически такие же, как для MnO_2 (-267 ± 3 и $-89 \pm 3 \text{ meV}$). Отрицательный знак наблюдаемых смещений однозначно свидетельствует, что они обусловлены удалением $3d$ -электрона (увеличением валентности) марганца. Из практически идентичности смещений $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий марганца для MnO_2 и SrMnO_3 следует, что в обоих этих случаях Mn одинаково четырехвалентен. Таким образом, при предельных концентрациях стронция в системе $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, т.е. в SmMnO_3 и SrMnO_3 , валентность Mn равна трем (как в Mn_2O_3) и четырем (как в MnO_2) соответственно.

В промежуточной области (при замещении самария стронцием) наблюдаемые смещения отвечают валентности Mn больше трех, причем

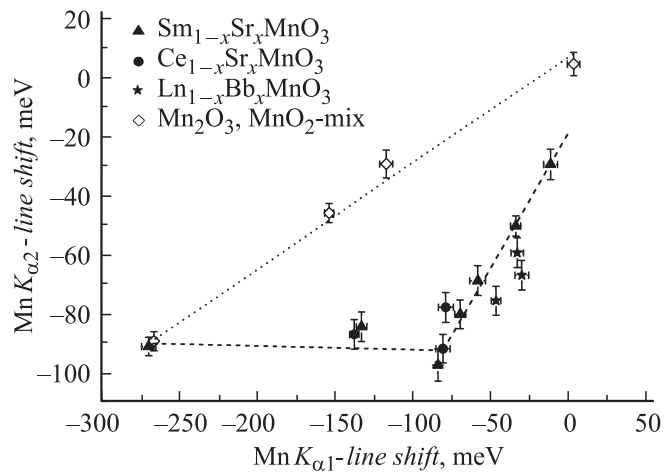


Рис. 3. Корреляции между смещениями рентгеновских $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий Mn по данным для манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ce}$), $\text{Ln}_{1-x}\text{Bb}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.77}\text{Ba}_{0.23}\text{MnO}_3$) и смеси Mn_2O_3 и MnO_2 (см. подпись к рис. 2).

эта валентность монотонно растет по величине с ростом x (рис. 2). Однако, во-первых, эти смещения отклоняются от линейной зависимости от x , предполагаемой простейшей моделью смеси ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} (см. например, [4]). Результат для такой модели (см. рис. 2, ромбы) имитируется с помощью механической смеси окислов марганца Mn_2O_3 и MnO_2 . Во-вторых, наблюдаемые смещения $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий отклоняются от прямой линии в противоположные стороны. Обнаруженные эффекты характерны не только для системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Еще большее отклонение смещений $K_{\alpha 1}$ -линии от линейной зависимости от x наблюдается для системы $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (рис. 2). Это объясняется тем, что дефицит валентности, вносимый в систему атомами Sr^{2+} , компенсируется увеличением валентности не только марганца, но и церия. Таким образом, наши данные не подтверждают, что в Sr-допированных манганитах имеется смесь ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} с концентрацией ионов Mn^{4+} , равной концентрации Sr.

Более наглядно несогласие наших данных с ожидаемыми для ионной модели следует из рассмотрения корреляции между смещениями $K_{\alpha 1}$ -

и $K_{\alpha 2}$ -линий Mn. Смесь состояний Mn^{3+} и Mn^{4+} может быть разная: либо на уровне смеси кристаллитов („доменов“), либо на уровне смеси атомов в кристаллической решетке (аналогичное Mn_3O_4 , например), либо на уровне волновой функции (ковалентности). Однако во всех этих случаях, независимо от концентрации ионов (состояний) Mn^{4+} , будет 100%-ная линейная корреляция смещений $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий, пример которой для механической смеси окислов марганца Mn_2O_3 и MnO_2 представлен на рис. 3 точечной прямой. Очевидно, что эта же прямая относится и к случаю смеси локальных ионов Mn^{3+} (таких как в $SmMnO_3$) и Mn^{4+} (как в $SrMnO_3$), что обычно рассматривается для манганитов. Из этого же рис. 3 ясно видно, что данные для системы $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ ложатся далеко от этой прямой на ломаную линию с точкой излома, отвечающей $x \approx 0.5$. Для полноты картины мы поместили на рис. 3 наши же данные по смещениям $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий для $Ce_{1-x}Sr_xMnO_3$, а также для $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$, $Nd_{0.77}Sr_{0.23}MnO_3$ и $Nd_{0.88}Ca_{0.12}MnO_3$. Из рисунка видно, что данные для такого довольно широкого спектра манганитов удовлетворительно ложатся на одну кривую, что свидетельствует о достаточно общем характере полученной корреляционной зависимости. Такая кривая означает, что, во-первых, кристаллохимическая связь марганца в смешанных манганитах $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ не такая, как в $SrMnO_3$ (т.е. и в MnO_2), и, во-вторых, при $x \approx 0.5$, по-видимому, происходит существенное изменение этой связи. Это наиболее яркое и прямое указание на специфичность кристаллохимической связи в допированных манганитах. Косвенные указания на это в литературе известны (например, в [4] отмечалось, что K -край Mn $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ слишком узок для смеси локальных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+}). По-видимому, можно предположить, что специфичность этой связи обусловлена участием в ней не только $3d$ -, но и $4p$ -электронов Mn, вклады которых через расщепление их уровней в кристаллическом поле будут зависеть от конкретных параметров кристаллической структуры манганитов. В этом случае корреляционная $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ -зависимость может быть непростой.

Таким образом, из наших данных следует, что кристаллохимическая связь в Sr-допированных манганитах $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ сложнее, чем предполагает простая ионная модель.

В заключение благодарим А.И. Егорова за синтез Mn_2O_3 и MnO_2 , Ю.П. Черненкова — за интерес к работе, В.В. Федорова — за стимулирование работы и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] *Colossal magnetoresistance. Charge ordering and related properties of manganese oxides.* / Ed. C.N.R. Rao, B. Raveau. Singapore: World Scientific, 1998. 356 p.
- [2] *Colossal magnetoresistive oxides* / Ed. Y. Tokura. Gordon and Breach. 2000. 358 p.
- [3] Дунаевский С.М. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 2. С. 193–211.
- [4] Bridges F., Booth C.H., Anderson M., Kwei G.H., Neumeier J.J., Snyder J., Mitchell J., Gardner J.S., Brosha E. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. N 21. 214405 (P. 1–14).
- [5] Сумбаев О.И. // УФН. 1978. Т. 124. В. 2. С. 281–306.
- [6] Leontion A.A., Ladavos A.K., Armatas G.S., Trikalitis P.N., Pomonis P.J. // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 263. P. 227–239.
- [7] Mandal P., Hassen A., Loidl A. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. N 22. 224418 (P. 1–6).
- [8] Grushko Yu.S., Paderno Yu.B., Mishin K.Ya., Molkanov L.I., Shadrina G.A., Konovalova E.S., Dudnik E.M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 128. P. 581–597.
- [9] Mahendiran R., Tiwary S.K., Raychaudhuri A.K., Ramakrishnan T.V., Mahesh R., Rangavittal N., Rao C.N.R. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. N 6. P. 3348–3358.