

УДК 538.22

© 1992

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА, ЯМР- и ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ПИРОХЛОРОВ $A_2Mn_2O_7$ ($A = Se, In, Tl$, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ИОН)

И. О. Троянчук

Проведено исследование магнитных и электрических свойств манганатов со структурой пирохлора. Показано, что редкоземельные манганаты являются ферромагнитными диэлектриками с сильным положительным $f-d$ обменным взаимодействием, тогда как $Tl_2Mn_2O_7$ — ферромагнитный полупроводник, а перовскит $TlMnO_3$ — парамагнитный металл. Обсуждаются механизмы обменных взаимодействий и электропроводности. Результаты спектроскопических и магнитных исследований указывают на химическую формулу $(A_{1-x}Mn_x)_2(Mn_{1-x}A_x)_2O_{7-y}$, причем x и y уменьшаются с ростом радиуса A -катиона.

В работах [1, 2] сообщалось о синтезе, некоторых свойствах и кристаллоструктурных исследованиях пирохлоров $A_2Mn_2O_7$ ($A = Sc, In, Tl$, тяжелый редкоземельный ион). Эти соединения получены методом твердофазных реакций под высоким давлением [1], а также в гидротермальных условиях [2] и характеризуются кубической элементарной ячейкой (пространственная группа $Fd3m$). В результате исследования магнитных свойств установлено, что намагниченность соответствует ферромагнитному упорядочению; определены температуры Кюри некоторых соединений [1]. В настоящей работе продолжено изучение магнитных и электрических свойств, впервые сообщаются результаты исследования манганатов методом ЯМР- и ИК-спектроскопий.

Намагниченность измерялась вибрационным магнитометром, динамическая магнитная восприимчивость — мостом взаимной индукции. ИК-спектры поглощения получены в интервале $4000-250 \text{ см}^{-1}$ методом CsI-таблеток. Спектры ЯМР записаны на автоматическом спектрометре спинового эха в диапазоне $200-800 \text{ МГц}$. Электропроводность измерялась четырехзондовым методом.

С целью изучения катионного распределения и дефектности пирохлоров проведены исследования $In_2Mn_2O_7$ и $Sc_2Mn_2O_7$ методом ЯМР-спектроскопии. В $Sc_2Mn_2O_7$ сигналы спинового эха не обнаружены. Возможно, это обусловлено низкой температурой Кюри этого соединения ($T_c = 15 \text{ К}$). Следует отметить, что данных по ЯМР-спектроскопии пирохлоров в литературе мы не обнаружили.

Спектр ЯМР $In_2Mn_2O_7$ состоит из трех характерных групп линий (рис. 1, 2). В интервале $220-320 \text{ МГц}$ зафиксировано не менее 6 линий. Линии в интервале $330-440 \text{ МГц}$ очень слабы по интенсивности и размыты по частоте. Возможно, это сигнал от одного сильно анизотропного примесного центра. Спектр ЯМР в интервале частот от 595 до 633 МГц состоит из трех линий. По аналогии с другими ферромагнитными оксидами марганца [3, 4] сигналы в интервале частот $220-320 \text{ МГц}$ можно отнести к ионам Mn^{4+} . Интервал $330-440 \text{ МГц}$ характерен для ионов Mn^{3+} , и в интервале $595-633 \text{ МГц}$ обычно наблюдают сигналы от ионов Mn^{2+} [3, 4]. Сигналы от ионов In^{3+} , как правило, имеют очень большую ширину и наблюдаются в области частот $100-200 \text{ МГц}$ [5].

Линия на частоте 293.3 МГц намного превосходит по интенсивности другие линии. Ее ширина на полувысоте около 3 МГц , что значительно меньше ширины

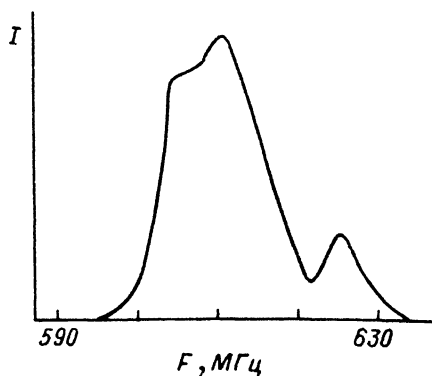
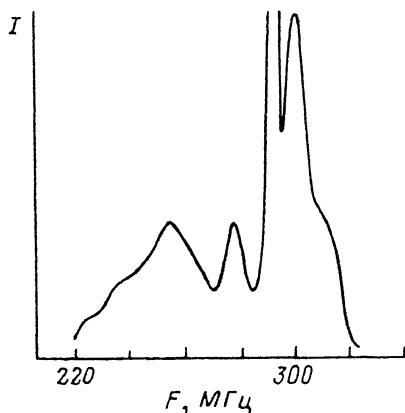


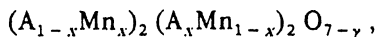
Рис. 1. ЯМР-спектр $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ в интервале 220—320 МГц.

Рис. 2. ЯМР-спектр $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ в интервале 590—640 МГц.

сигналов ЯМР ^{55}Mn в других ферримагнетиках. Естественно предположить, что эта линия обусловлена ионами Mn^{4+} , расположенными в неискаженных октаэдрах VO_6 структуры пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

Появление сигналов от ионов Mn^{2+} означает, что для компенсации заряда должны появляться вакансии по кислороду. Известно, что седьмая часть анионов кислорода в позиции $8a$ структуры пирохлора может вообще отсутствовать. Образование вакансии кислорода в позициях $48f$, по-видимому, менее вероятно. Увеличение частоты сигнала по отношению к основной линии указывает на возрастание ионной составляющей химической связи [3]. Поэтому линии с частотой более 293.3 МГц могут быть обусловлены ионами Mn^{4+} в октаэдрах MnO_6 , вблизи которых находится вакансия по кислороду в позиции $8a$, или ионами Mn^{4+} , замещающими ионы In^{3+} в полиэдрах AO_6 или AO_7 . С уменьшением координационного числа обычно увеличивается ковалентная составляющая связи [3], что должно привести к уменьшению частоты сигнала. Поэтому более низкую частоту по отношению к основной линии могут иметь ионы Mn^{4+} с вакансией по кислороду в позициях $48f$ в ближайшем анионном окружении. Кроме того, обрыв обменных связей вследствие катионного перераспределения также может привести к появлению сателлитов с более низкой частотой.

Наиболее вероятно, что линии на частотах 607 и 611 МГц обусловлены ионами Mn^{2+} в А-подрешетке с вакансией по кислороду в позициях $8a$. Распределение может быть обусловлено разным катионным окружением. Линия на частоте 625 МГц может принадлежать ионам Mn^{2+} в А-положениях с вакансией по кислороду в позициях $48f$. С учетом сказанного формулу манганатов со структурой пирохлора можно приближенно выразить следующим образом:



причем параметры x и γ , по-видимому, уменьшаются с ростом ионного радиуса А-катиона. Некоторые факты в пользу этого утверждения получены из магнитных измерений и ИК-спектроскопии. Магнитные моменты на формальную единицу при 4.2 К соединений $\text{Sc}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ и $\text{Lu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ равны $3.8 \mu_B$ и $4.4 \mu_B$ и $4.8 \mu_B$ соответственно. Следовательно, с ростом ионного радиуса А-катиона магнитный момент увеличивается. Это может быть обусловлено уменьшением степени перераспределения катионов по подрешеткам.

Набор колебательных мод кубических пирохлоров $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$:

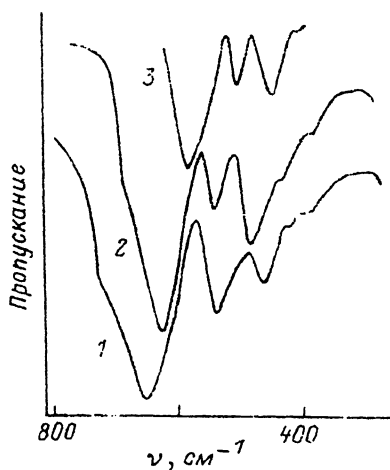


Рис. 3. ИК-спектры поглощения пирохлоров $A_2Mn_2O_7$ с $A = Sc$ (1), In (2), Tb (3).

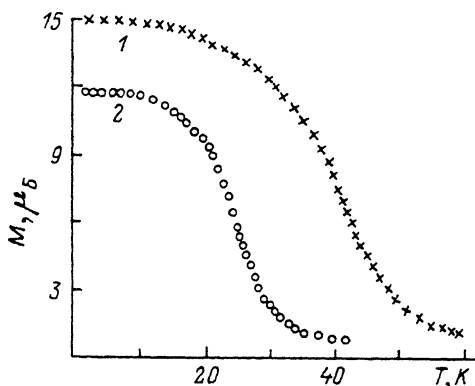


Рис. 4. Зависимость магнитного момента на формульную единицу от температуры пирохлоров $Tb_2Mn_2O_7$ (1) и $Er_2Mn_2O_7$ (2) в поле $8 \cdot 10^5$ А/м.

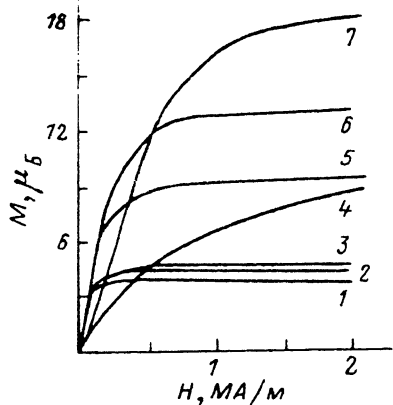
$$\Gamma = A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u + 8F_{1u} + 4F_{2u} + A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 4F_{2g}.$$

Из них активными в комбинационном рассеянии являются 6 мод $A_{1g} + E_g + 4F_{2g}$ и активными в ИК-поглощении 7 мод F_{1u} . ИК-спектры представлены на рис. 3. В соединении $Sc_2Mn_2O_7$ можно выделить 7 максимумов поглощения на частотах 725, 660, 542, 510, 475, 430 и 400 $см^{-1}$. Кроме того, около 250 $см^{-1}$ (предельная частота прибора) наблюдался резкий рост поглощения. Плечо на частоте 510 $см^{-1}$ обнаружено только в скандиевом пирохлоре. С ростом радиуса А-катиона постепенно исчезает самая высокочастотная особенность в спектрах (рис. 1). Известно, что в титанатах, германатах и рутенатах со структурой пирохлора один из самых сильных пиков поглощения находится вблизи 100 $см^{-1}$ [6]. ИК-спектроскопия является методом, чувствительным к локальным искажениям структуры, обусловленным дефектами. Поэтому мы полагаем, что некоторые пики поглощения в колебательных спектрах манганатов обусловлены локальными колебаниями, связанными с дефектностью структуры. Уменьшение полос поглощения с ростом радиуса А-катиона, возможно, обусловлено уменьшением дефектности пирохлоров.

С увеличением ионного радиуса А-иона возрастают длины связей $Mn-O$ в октаэдре MnO_6 . Это должно сопровождаться понижением частоты колебательных мод, обусловленных колебаниями ионов в октаэдре MnO_6 . Такая корреляция четко прослеживается для высокочастотных колебаний, которые, согласно [6], обусловлены колебаниями октаэдров VO_6 . Частота самой интенсивной полосы поглощения уменьшается с 660 $см^{-1}$ ($A-Sc$) до 595 $см^{-1}$ ($A-Tb$). Частоты длинноволновых колебаний, как правило, также уменьшаются с ростом радиуса А-катиона, однако в $In_2Mn_2O_7$ увеличиваются по отношению к $Sc_2Mn_2O_7$, хотя радиус иона Sc^{3+} значительно меньше радиуса иона In^{3+} . По-видимому, низкочастотное поглощение обусловлено сложными колебаниями, в которых участвуют как А-, так и В-катионы.

Обычно в магнетиках, содержащих 3d и 4f ионы, температура Кюри определяется 3d-подсистемой, магнитные моменты редкоземельных ионов упорядочиваются при температурах, значительно меньших T_c [7]. Именно эта ситуация реализуется в редкоземельных ванадатах со структурой пирохлора [8]. В редкоземельных манганатах редкоземельная подсистема играет более активную роль

Рис. 5. Зависимость магнитного момента от поля пироксидов $A_2Mn_2O_7$ с $A = Sc$ (1), In (2), Lu (3), Tm (4), Yb (5), Er (6) и Tb (7).



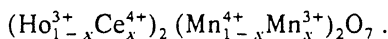
в обменных взаимодействиях. На рис. 4 изображены зависимости намагниченности от температуры для $Er_2Mn_2O_7$ и $Tb_2Mn_2O_7$. В области температур ниже $0.5 T_c$ намагниченность меняется слабо, что характерно для упорядоченной f -подсистемы.

Магнитный момент редкоземельных манганатов намного больше, чем в пироксидов с диамагнитными ионами A . Это указывает на параллельное упорядочение магнитных моментов f - и d -подсистем, что может быть только в случае положительного $f-d$ обмена. Знак $f-d$

обмена положителен для всех известных типов пироксидов [8-11], тогда как для ферромагнетиков со структурой граната и перовскита знак $f-d$ обмена отрицателен [7, 12]. На рис. 5 представлены зависимости намагниченности от поля. Большинство редкоземельных манганатов характеризуется незначительным парапроцессом. Исключением является манганат туллия, в котором насыщения намагниченности в полях до 2 МА/м не наблюдалось. Интересно отметить, что соединения $Lu_2Mn_2O_7$ и $Tm_2Mn_2O_7$ имеют самые низкие T_c в ряду редкоземельных манганатов. Температуры Кюри $Lu_2Mn_2O_7$ и $Tm_2Mn_2O_7$ равны 9 и 14 К, тогда как для $Yb_2Mn_2O_7$ $T_c = 23$ К, а у $Tb_2Mn_2O_7$ $T_c = 38$ К.

В перовските $CaMnO_3$ (угол $Mn-O-Mn$ равен 157°) обменные взаимодействия $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ антиферромагнитны, тогда как в шпинелях 90° -градусное $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ обменное взаимодействие ферромагнитно [9]. По-видимому, обменное взаимодействие между ионами четырехвалентного марганца меняет знак при угле $Mn-O-Mn$, близких к 130° . Смена знака обменных взаимодействий при уменьшении угла $B-O-B$ ($B - 3d^n$ -катион, причем $n \leq 3$) наблюдалось в оксидах со структурой перовскита и пироксидов, содержащих ионы Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{4+} и, по-видимому, Cr^{3+} [10, 11]. В кристаллической решетке пироксидов антиферромагнитные обменные взаимодействия топологически фрустрированы [8]. Поэтому в случае наличия конкуренции ферромагнитных и антиферромагнитных обменных взаимодействий ферромагнитное упорядочение может оказаться более выгодным.

Электропроводность образцов редкоземельных манганатов колеблется в пределах $10^6-10^8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 293$ К, энергия активации в температурном интервале 293—420 К составляет 0.3—0.4 эВ. Мы попытались легировать гольмиевый манганат четырехвалентным церием. Предполагалось, что произойдет замещение типа



Однако, несмотря на однофазность образцов до $x \leq 0.1$, электропроводность возросла незначительно. По-видимому, наличие ионов Mn^{3+} в В-подрешетке сильно не сказывается на электропроводности редкоземельных манганатов. Таллиевый пироксид характеризуется относительно высокой электропроводностью порядка $1 \cdot 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. При переходе в парамагнитное состояние электропроводность уменьшается в пять раз. Выше T_c электропроводность имеет активационный характер. Знак термоэдс соответствует n -типу носителей.

Чтобы лучше понять аномальные электрические свойства таллиевого манганата, мы получили под высоким давлением и исследовали свойства перовскитов $TlFeO_3$ и $TlMnO_3$. Эти соединения впервые были получены в работе [13]. Однако об их магнитных и электрических свойствах не сообщалось. Согласно нашим исследованиям, эти соединения характеризуются металлической проводимостью и слабой зависимостью магнитной восприимчивости от температуры.

Мы полагаем, что в $TlFeO_3$ и $TlMnO_3$ широкая зона проводимости, образованная $6s$ - и $2p$ -состояниями ионов таллия и кислорода, перекрывается с узкими $3d$ -зонами ионов железа и марганца. В $Tl_2Mn_2O_7$ такая широкая зона может перекрываться только с вакантной узкой e_g^* -зоной, так как магнитный момент иона Mn^{4+} близок к значению $2.6 \mu_B$, которое характерно для диэлектриков, и проводимость выше T_c -полупроводниковая. Однако резкие аномалии электрических свойств вблизи T_c характерны для соединений, у которых проводимость осуществляется по узкой $3d$ -зоне. Можно предположить, что $Tl_2Mn_2O_7$ характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью и примесные комплексы с участием ионов Mn^{3+} образуют мелкие донорные уровни к узкой зоне из e_g -орбиталей Mn^{4+} , $2p$ -орбиталей кислорода и, возможно, $6s$ -орбиталей таллия. Проводимость может осуществляться возбуждением на край подвижности этой зоны или термически активированными прыжками по примесным центрам.

В заключение автор выражает благодарность А. А. Шемякову и В. К. Прокопенко за измерение спектров ЯМР.

Список литературы

- [1] Троянчук И. О., Деркаченко В. Н. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3487—3489.
- [2] Subramanian M. A., Torardi C. C., Johnson D. C. // Solid State Chem. 1988. V. 72. N 1. P. 78—91.
- [3] Kubo T., Yasuoka H., Hirai A. // J. Phys. Japan. 1966. V. 21. N 2. P. 812—824.
- [4] Троянчук И. О., Башкиров Л. А., Шемьяков А. А. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 109. N 1. P. K59—K61.
- [5] Miyahara Y., Iida S. // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 32. N 3. P. 858—859.
- [6] Фомичев В. В., Кочергина Л. Л., Оликов И. И. // Журн. неорг. химии. 1985. Т. 30. В. 3. С. 612—615.
- [7] Белов К. П. Редкоземельные магнетики и их применение. М.: Наука, 1980. 240 с.
- [8] Троянчук И. О., Деркаченко В. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 241—242.
- [9] Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 325 с.
- [10] Базуев Н. В., Швейкин Г. П. Сложные оксиды элементов с дотраивающимися d - и f -оболочками. М.: Наука, 1985. 286 с.
- [11] Bougers P. F., Von Meurs E. R. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. N 3. P. 944—945.
- [12] Троянчук И. О., Попов Ю. Ф., Коршиков Ф. П., Башкиров Л. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 281—283.
- [13] Висков А. С., Зубова Е. В., Бурдина К. Н., Веневцев Ю. Н. // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 3. С. 1071—1075.

Институт физики твердого тела
и полупроводников
АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
7 февраля 1992 г.